

(19)



(10)

LT 4212 B

(12)

PATENTO APRAŠYMAS

(11) Patento numeris: **4212**

(51) Int. Cl.⁶: **C02F 1/20**
C02F 1/72

(21) Paraiškos numeris: **96-156**

(22) Paraiškos padavimo data: **1996 11 08**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1997 06 25**

(45) Patento paskelbimo data: **1997 09 25**

(72) Išradėjas:

Alfija Garipovna Achmadulina, RU

Alija Sagitovna Šabajeva, RU

Gelsija Mirzavina Nurgalijeva, RU

Albertas Gimbutas, LT

Justinas Šeštakauskas, LT

Piotr Timofejevič Ranko, LT

(73) Patento savininkas:

Akcinė bendrovė "Mažeikių nafta", Juodeikių km., 5526 Mažeikių r., LT

Alfija Garipovna Achmadulina, ul. Fučika 44-132, 420139 Kazanė, RU

(74) Patentinis patikėtinis:

Marija Vanda Antanaitienė, 43, Žemynos g. 8-19, 2022 Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:

Sieros junginių pašalinimo iš technologinio kondensato būdas

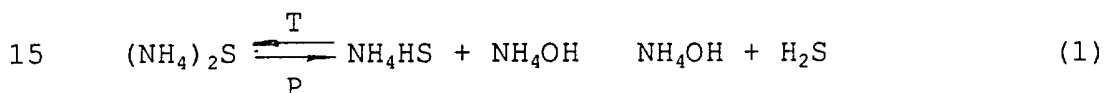
(57) Referatas:

Išradimas susijęs su sieros junginių valymo būdais iš vandens nuotekų ir gali būti panaudotas naftos ir dujų perdirbimo arba popieriaus-celiuliozės pramonėje.

Sieros junginių valymo būdas iš technologinio kondensato apima pirminio kondensato degazavimą siekiant pašalinti jame ištirpusį sieros vandenilį ir degazuoto kondensato oksidavimą oro deguonimi 75-95 °C temperatūroje, dalyvaujant heterogeniniams sieros junginių oksidavimo katalizatoriams. Degazavimą atlieka 0,03-0,1 MPa slėgyje kaitindami kondensatą iki 90-102 °C temperatūros ir tuo pačiu metu prapūsdami dujiniais angliavandeniliais arba inertinėmis dujomis, debitu ne didesniu 50 m³/m³ kondensato. Būdas leidžia švariai išvalyti sieros junginius iš labai užterštų technologinių kondensatų bei sumažinti bendrą druskų kiekį.

Išradimas susijęs su sieros junginių iš vandens nuotekų pašalinimo būdais ir gali būti panaudotas dujų, naftos bei popieriaus-celiuliozės perdirbimo pramonėje.

Sieros junginiai technologiniuose kondensatuose (TK) egzistuoja amonio sulfidų, amonio hidrosulfidų pavidalu arba kaip nedisocijuota sieros vandenilio molekulė. Šie junginiai TK yra tarpusavio pusiausvyroje pagal sekančias reakcijų lygtis:



Abiejų lygčių pusiausvyra pasislenka į dešinę, kai yra didinama tirpalo temperatūra ir mažinamas tirpalo pH. Ši savybė yra visų žinomų pramonėje sieros junginių valymo būdų iš nuotekų pagrindas. Pvz., kaip aprašyta knygoje Пономарёв В.Г. и др. Очистка сточных вод нефтеперерабатывающих заводов. М., Химия, 1985, 254 psl. sieringos, šarminės nuotekos yra valomos mažinant pH iki optimalaus (pH = 5). Tam yra panaudojama sieros rūgštis arba anglies dioksidas, o neutralios technologinio kondensato nuotekos valomos didinant temperatūrą ir mažinant parcialinį slėgį (frakcionavimas, garinimas, prapūtimas).

Šie žinomi būdai yra imlūs energijos atžvilgiu, nes garinant ilgą laiką naudojama aukšta 120-160°C temperatūra, o taip pat reikia išgarinti didelį kiekį

(10-30 %) TK. Liekamasis sieros junginių kiekis yra didelis ir sudaro 30-150 mg/l. Tai neatitinka reikalavimų, keliamų išvalytų nuotekų kokybei, kurios toliau valomos biologiniu būdu.

5

Yra žinomi sieros junginių iš TK pašalinimo būdai, aprašyti žurnale "Нефть, газ и нефтехимия за рубежом", № 1, M., 1981, kai sieros vandenilis pašalinamas garinant arba prapučiant. Prapūtimo metu esant 98-102°C temperatūrai
10 sunaudojama 100 m³ angliavandenilio dujų 1 m³ TK.

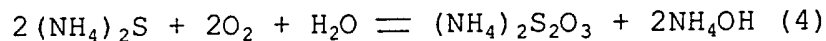
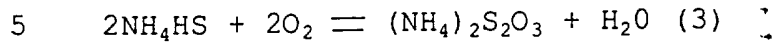
Tačiau ir šie būdai neužtikrina norimo išvalymo laipsnio. Tai susiję su tuo, kad prapučiant angliavandeniliais, kartu pašalinamos ištirpusios sieros vandenilio molekulės, o tuomet padidėja TK pH ir aukščiau
15 minėtų reakcijų (1) ir (2) pusiausvyra pasislenka į kairę.

Tai skatina sunkiai fizikiniais metodais pašalinamų amonio sulfido ir amonio hidrosulfido druskų susidarymą. Be to, šalinant sieros vandenilį aukščiau paminėtais būdais, lygiagrečiai su sieros vandeniliu pašalinamas ir ištirpęs amoniakas, kuris, nukritus temperatūrai iki 82°C dujų pašalinimo vamzdyne, reaguoja su sieros
20 vandeniliu ir sudaro netirpius amonio polisulfidus.

Artimiausias patentuojamam būdui yra būdas, žinomas iš žurnalo "Химия и технология топлив и масел", 1988, № 3, 42-44 psl.. Pagal šį būdą sieros junginiai iš TK pašalinami oksiduojant oro deguonimi 75-95°C temperatūroje, dalyvaujant heterogeniniams ftaliocianiniams katalizatoriams.
30

Tačiau šis būdas nepakankamai efektyvus, nes, esant didelei pradinei sieros junginių koncentracijai TK, liekamoji sulfidinių junginių koncentracija išlieka didelė. Be to, naudojant šį būdą, didėja druskų koncentracija TK, nes, oksiduojant sieros junginius,
35

deguonies atomai prisijungia prie amonio sulfido molekulių, sudarydami nekenksmingus tiosulfatus, pagal reakcijas:



10 Išradimo tikslas - sukurti būdą, kuris padidintų sieros junginių išvalymo laipsnį iš TK ir tuo pačiu sumažintų druskų kiekį jame.

Tai išspręsta išradimo apibrėžtyje nurodyto būdo pagalba. Šis būdas apima šias operacijas:

15

- pirminį technologinį vandens kondensatą degazuoja, kad pašalintų jame ištirpusį sieros vandenilį, 0,03-0,1 MPa slėgyje kaitindami iki 90-102°C temperatūros arba kaitindami iki 60-80°C temperatūros ir prapūsdami angliavandenilinėmis arba inertinėmis dujomis, kurių debitas sudaro 50 m³/m³ kondensato.

20

- degazuotą kondensatą oksiduoja oru 75-95°C temperatūroje, dalyvaujant žinomiems iš TSRS a.l. No 1041142, TPK BOIJ 37/04, 31/18; CIOG 27/06, 1983 m. heterogeniniams ftaliocianiniams polimeriniams katalizatoriams.

25

30 Nauja siūlomame būde yra tai, kad prieš oksidavimą pirminį technologinį kondensatą degazuoja pasiūlytomis naujomis sąlygomis. Šie nauji požymiai su žinomais kartu paėmus panaudoti patentuojamame būde leidžia išvalyti TK, kai jame yra didelė sieros junginių koncentracija, išskirti ir utilizuoti sieros vandenilį, išvengti netirpių polisulfidinių amonio druskų susidarymo dujų pašalinimo vamzdyne bei sumažinti bendrą liekamąjį druskų kiekį išvalytame TK.

35

Degazavimo sąlygos (temperatūra, slėgis, prapučiamų dujų debitas) parenkamos pagal būtinumą selektyviai pašalinti iš TK jame ištirpusį sieros vandenilį, nepašalinant ištirpusio amoniako. 0,03-0,1 MPa slėgio parinkimą sąlygoja būtinumas transportuoti išskirtą sieros vandenilį į perdirbimo vietą be papildomo suspaudimo.

10 Siūlomo būdo esmė paaiškinama principine technologine schema ir įgyvendinimo pavyzdžiu AB "Mažeikių nafta" bandomajame pramoniniame įrenginyje. Tačiau šis pavyzdys neriboja išradimo apimtį.

15 Siūlomo būdo principinę schemą sudaro šie pagrindiniai aparatai: talpa 2, šilumokaitis 3, degazavimo kolona 5 ir oksidavimo kolona 9.

Technologinis kondensatas (TK) iš katalizinio krekingo įrenginio KT-1 (schemoje neparodyta) vamzdynu 1 patenka į tarpinę talpą 2. Šioje talpoje 2 yra atskiriami patekę kartu su TK skystieji angliavandeniliai. Iš šios talpos, pašildžius šilumokaityje 3 iki 60-80°C temperatūros, TK vamzdynu 4 nukreipiamas į viršutinę kolonos 5 dalį. Į apatinę degazavimo kolonos 5 dalį, siekiant pasiekti 98-102°C temperatūrą, vamzdynu 6 tiekiamas šviežiasis vandens garas, arba angliavandenilinės (inertinės) dujos prapūtimui, kurių kiekis sudaro ne daugiau 50 m³/m³ TK. Išskirtas sieros angliavandenilis iš kolonos 5 viršaus vamzdynu 7 nukreipiamas į valymo MEA tirpalu koloną (schemoje neparodyta). Degazuotas TK iš kolonos 5 apačios vamzdynu 8 nukreipiamas į viršutinę oksidavimo koloną 9, kur nukenksminami likę sieros junginiai. Sieros junginių oksidavimą atlieka oro deguonimi, kurį vamzdynu 10 tiekia į apatinę kolonos 9 dalį. Panaudotas oras iš kolonos 9 viršaus tiekiamas vamzdynu 11 į dezodoravimo krosnį (schemoje

neparodyta). Išvalytas TK iš kolonos 9 apačios vamzdy-
nu 13 per aušintuvą 12 yra nukreipiamas, priklausomai
nuo liekamojo sieros ir druskų kiekio į biologinio
valymo rezervuarus arba į apytakinio vandens sistemą,
5 prieš tai žinomais būdais nukenksminus fenolį. Toks
išvalytas TK gali būti panaudotas ir naftos praplo-
vimui, tuomet išsprendžiama fenolio nukenksminimo prob-
lema, nes šis procesas yra labai imlus energijos po-
žiūriu.

10

Pavyzdys

TK, gautas iš AB "Mažeikių nafta" katalizinio krekingo
įrenginio KT-1 buvo valomas bandomajame pramoniniame
15 įrenginyje siūlomu pagal išradimą ir žinomu būdais.
Įrenginio našumas yra 30 m³ TK per valandą, užteršimas
sulfidais sudarė 6580 mg/l. Degazavimą atliko 0,04-0,05 MPa
slėgyje 90-102°C temperatūroje be prapūtimo ir 60-80°C
temperatūroje, prapučiant inertinėmis dujomis, kurių
20 debitas sudarė 50 m³/m³ kondensato. Po to atliko sulfidų
nukenksminimą oksidavimu 80°C temperatūroje, 0,3 MPa
slėgyje. Oro debitas sudarė 700 m³/val.

Sieros junginiai oksiduojami panaudojant 30 m³ ftalio-
25 ciano polipropileninio katalizatoriaus, kurio sudėtyje
yra 14 masės % ftaliociano kobalto, o likusią dalį
sudaro polipropilenas. Pagal išradimą siūlomo būdo
bandymo rezultatai parodyti lentelėje. Joje kartu pa-
teikti ir duomenys apie žinomo būdo pagal prototipą
30 bandymą.

Lentelė

Eksperimen- to eil. Nr.	Degazavimas					Nukenksminimas oksidavimu	
	Proceso sąlygos			Priemaišų kiekis		Priemaišų kiekis išvalytame TK	
	t °C	P MPa	$\frac{Q_{dg}^1}{QTK^2}$	TK [S] mg/l	dujose [NH ₃] %	[S] mg/l	[Druskos] mg/l
Būdas pagal išradimą							
1	90	0,04	-	650	nėra	3,0	1530
2	95	0,04	-	554	nėra	1,8	1310
3	102	0,04	-	305	nėra	nėra	734
4	60	0,05	50:1	1300	nėra	2,7	2700
5	80	0,05	40:1	610	nėra	nėra	1270
Žinomas būdas	-	-	-	-	-	700	273500

¹ - Q_{dg} - degazavimo dujų debitas

5

² - QTK - technologinio kondensato debitas

Pateikti duomenys lentelėje rodo, kad siūlomu būdu iš technologinio kondensato praktiškai visiškai išvalomi sieros junginiai. Liekamasis druskų kiekis taip pat yra 10-30 kartų mažesnis, palyginus su žinomu būdu pagal prototipą. Siūlomo būdo pagal išradimą privalumas yra tas, kad išvalyti technologiniai kondensatai vėl gali būti panaudojami apytakinio vandens sistemoje, arba gali būti panaudoti naftos praplovimui. Tai leidžia sumažinti šviežio vandens poreikį.

15

Išradimo apibrėžtis

5 Sieros junginių pašalinimo iš technologinio kondensato būdas, apimantis kondensato oksidavimą oro deguonimi 75-95°C temperatūroje dalyvaujant heterogeniniams sieros junginių oksidavimo katalizatoriams, b e s i - s k i r i a n t i s tuo, kad prieš oksidavimą pirminį kondensatą, siekiant pašalinti jame ištirpusį sieros vandenilį, degazuoja 0,03-0,10 MPa slėgyje šiomis sąlygomis:

10

- kaitina iki 90-102°C temperatūros

15 arba

- kaitina iki 60-80°C temperatūros ir prapučia anglia-vandenilinėmis arba inertinėmis dujomis, kurių debitas sudaro ne daugiau 50 m³/m³ kondensato.

20

