

## ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

Сорокин Василий Юрьевич, E-mail: [sorokinvasiliy1987@gmail.com](mailto:sorokinvasiliy1987@gmail.com)

Ануфриенко Ольга Сергеевна, доцент

Орский гуманитарно-технологический институт,

Орск, Российская Федерация, E-mail: [osandra2882@yandex.ru](mailto:osandra2882@yandex.ru)

**Аннотация:** В данной статье рассмотрен современный и экономически выгодный способ очистки и утилизации сероводородсодержащих продуктов и кислых газов, образующихся в процессе переработки нефти на нефтеперерабатывающем предприятии на примере действующей установке производства серы Орского нефтеперерабатывающего завода «Орскнефтеоргсинтез». Описан технологический процесс получения жидкой серы по технологии EUROCLAUS® с последующей её грануляцией на технологическом оборудовании фирмы-разработчика «SANDVIK Process Systems, GmbH», Германия. Статья раскрывает метод использования пара высокого давления получаемого в термическом процессе по технологии Клауса.

**Ключевые слова:** нефтепереработка, отпарка, технология EUROCLAUS®, сера, кислый газ, вторичные энергоресурсы.

## МУНАЙДЫ КАЙРА ИШТЕТҮҮНҮН КАЛДЫКТАРЫН ЖОК КЫЛУУДАГЫ ИННОВАЦИЯЛЫК ТЕХНОЛОГИЯЛАР

**Аннотация:** Бул макалада "Орскнефтеоргсинтез" заводунун күкүрт газын өндүрүүчү иштеп жаткан түзүлүштүн мисалында мунайды кайра иштетүүчү ишканада мунайды кайра иштетүү процессинде пайда болгон күкүрт-суутек камтыган продуктуларды жана кычкыл газдарды тазалоонун жана жок кылуунун заманбап жана экономикалык жактан пайдалуу ыкмасы каралган. EUROCLAUS® технологиясын колдонуп суюк күкүрт өндүрүүнүн технологиялык процесси сүрөттөлөт, ал андан соң Германиянын "SANDVIK Process Systems, GmbH" фирмасынын технологиялык жабдууларында гранула болуп жасалат. Макалада Клаус технологиясын колдонуу менен термикалык процессте алынган жогорку басымдагы бууну колдонуу ыкмасы көрсөтүлгөн.

**Ачкыч сөздөр:** мунайды кайра иштетүү, буулоо, EUROCLAUS® технологиясы, күкүрт, кычкыл газ, кайра иштетилүүчү энергоресурстар

## INNOVATIVE TECHNOLOGIES IN OIL REFINING WASTE DISPOSAL

**Abstract:** This article discusses a modern and cost-effective method for cleaning and recycling of hydrogen sulfide products and acid gases formed during oil refining at an oil refinery on the example of the current sulfur production unit of the Orsk oil refinery "Orsknefteorgsintez". The technological process of obtaining liquid sulfur using EUROCLAUS® technology with its subsequent granulation on the technological equipment of the developer company "SANDVIK Process Systems, GmbH", Germany, is described. The article reveals the method of using high-pressure steam obtained in a thermal process using the Claus technology.

**Key words:** oil refining, stripping, EUROCLAUS® technology, sulfur, acid gas, secondary energy resources

### 1. Введение

Основным функциональным назначением установки производства серы Орского нефтеперерабатывающего завода «Орскнефтеоргсинтез» является защита окружающей среды от выбросов соединений серы в атмосферу в процессе деятельности нефтеперерабатывающего завода, отпарка кислых стоков с установок завода, регенерация насыщенного раствора метилдиэтанолamina (МДЭА), получение гранулированной серы. Подобные установки были построены и введены в эксплуатацию лицензиаром и разработчиком базового проекта, фирмой «Jacobs Comprimo Sulfur Solutions», (Нидерланды) в Московской области и Краснодарском крае.

### 2. Материалы и методы исследования

Установка производства серы состоит из двух технологических линий равной производительности по жидкой сере.

В состав первой технологической линии установки входят:

- Блок отпарки кислых стоков;

- Блок регенерации насыщенного раствора МДЭА;

- Блок производства серы по технологии EUROCLAUS® с узлом дегазации жидкой серы;

- Блок получения гранулированной серы с узлом фасовки, складом и зоной отгрузки в транспорт (является общим для двух технологических линий);

В состав второй технологической линии установки входят:

- Блок производства серы по технологии EUROCLAUS® с узлом дегазации жидкой серы.

Общая схема технологического процесса предоставлена на рисунке 1.

Сырьем для установки производства серы являются потоки насыщенного раствора МДЭА и кислой воды, из которых извлекаются кислые газы для последующей переработки на блоке производства серы, а также кислый газ с установки гидроочистки.



Рисунок 1 – Общая схема технологического процесса установки производства серы.

Технологический процесс EUROCLAUS® включает в себя следующие стадии:

- термическую ступень Клауса[1,5], включая утилизацию отходящего тепла (с помощью котла-утилизатора);
- две каталитические ступени Клауса;
- каталитическую стадию селективной гидрогенизации для каталитического восстановления  $\text{SO}_2$  до  $\text{H}_2\text{S}$  и паров серы;
- каталитическую стадию селективного окисления  $\text{H}_2\text{S}$  до серы;
- стадия термического окисления в печи дожига с дымовой трубой, включая утилизацию отходящего тепла (с помощью котла-утилизатора и пароперегревателя);
- секция дегазации серы.

### 3. Результаты и обсуждения

Применяемый процесс получения серы, известный как процесс EUROCLAUS®, основан [2] на частичном сжигании сероводорода ( $\text{H}_2\text{S}$ ) в потоке воздуха, регулируемым по соотношению. Соотношение воздуха к кислому газу регулируется автоматически для достижения полного окисления всех углеводородов и аммиака, присутствующих в подаваемом кислом газе, и для получения процентного содержания  $\text{H}_2\text{S}$  в секции селективной гидрогенизации, равного 0,45 об. %.

В традиционном процессе Клауса соотношение воздуха и кислого газа поддерживается на таком значении, чтобы обеспечить соотношение  $H_2S$  и  $SO_2$  в каталитических отходящих газах точно равное 2:1 также выражаемое как



Это значение является оптимальным соотношением  $H_2S$  к  $SO_2$  для реакции Клауса. Процесс EUROCLAUS®[2] реализуется по иному принципу. В данном процессе соотношение воздуха и кислого газа регулируется для достижения фиксированной концентрации  $H_2S$  с низким уровнем  $SO_2$  на входе в ступень реактора селективного окисления. Для соблюдения данного требования на внешнем этапе сжигания используется отклонение от соотношения



Другими словами, на внешнем этапе сжигания используется регулирование  $H_2S$ , а не стандартное регулирование соотношения  $H_2S$  к  $SO_2$ . Анализатор технологического газа измеряет концентрацию  $H_2S$  в потоке отходящего газа из третьей каталитической ступени (т.е. ступени реактора селективной гидрогенизации). Регулятор анализатора корректирует поток воздуха на горелку для достижения необходимой концентрации  $H_2S$ .

Принцип регулирования можно описать следующим образом:

1. Если концентрация  $H_2S$  на входе в реактор селективного окисления является слишком высокой, то на горелку подается больше воздуха.
2. Если концентрация  $H_2S$  на входе в реактор селективного окисления является слишком низкой, то на горелку подается меньше воздуха.

Общая степень извлечения серы из сырьевого газа 99,5%.

Образующаяся жидкая сера дегазируется по процессу дегазации Shell[2] перед тем, как будет направлена на грануляцию.

Хвостовой газ после стадии селективного окисления дожигается в термической печи дожига, после чего направляется в атмосферу через дымовую трубу.

*Процесс регенерации метилдиэтанолamina.*

Основными загрязняющими веществами технологических газов современных НПЗ с высокой глубиной переработки являются сероводород и аммиак[3,4], образующиеся в количествах, создающих опасность для окружающей среды. Для очистки газовых потоков в нефтеперерабатывающей промышленности, наибольшее распространение получили растворы моноэтаноламина (МЭА), диэтанолamin (ДЭА) и метилдиэтанолamina (МДЭА). Растворы МДЭА, имея третичную структуру, получили более широкое применение благодаря большей стабильности в ряду аминов, меньшей реакционной способности по отношению к  $CO_2$  и меньшей теплотой реакции с  $H_2S$  и  $CO_2$ , что позволяет за счет неполного извлечения  $CO_2$  повысить мощность сероочистки газов и снизить затраты тепла на регенерацию. В данном проекте применяется 35% раствор МДЭА.

Абсорбция кислых примесей имеет химический характер в силу щелочных свойств амина. Амины легко вступают в реакцию с кислыми газами  $H_2S$  ( $CO_2$ ), образуя водорастворимые соли.

Регенерация насыщенного раствора МДЭА основана на принципе передачи энергии от потока отдувочного пара к жидкости[4], стекающей сверху вниз по тарелкам колонного аппарата и разложения химического комплекса этаноламинов с кислыми газами за счет этой энергии. Схема блока регенерации МДЭА представлена на Рисунке 2.

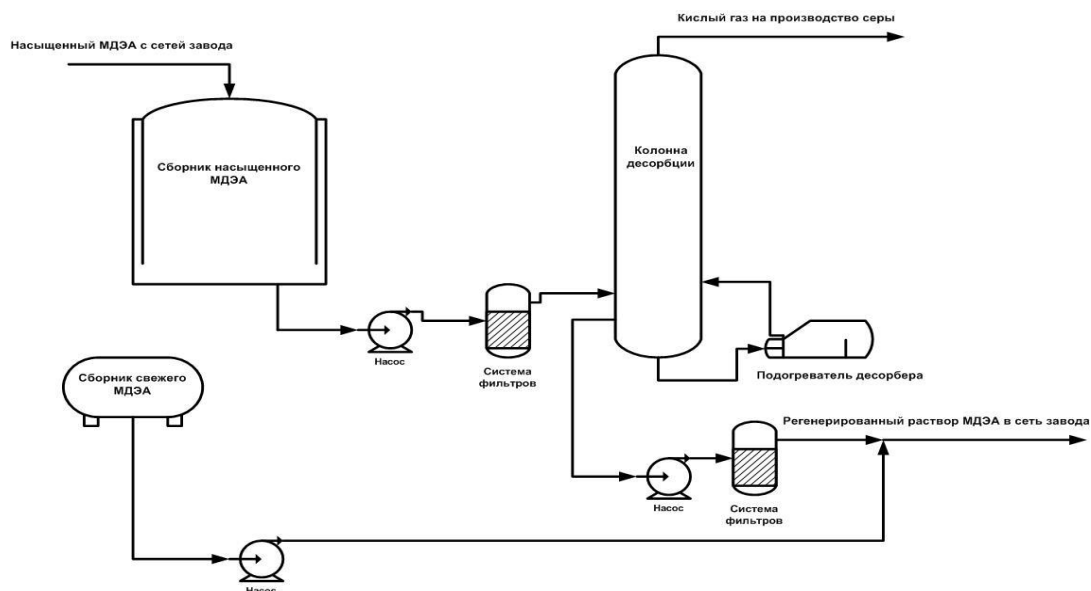


Рисунок 2 – Схема блока регенерации метилдиэтанолamina.

Процесс регенерации насыщенного раствора МДЭА, осуществляется путем его десорбции при температуре кипения в колонном тарельчатом аппарате и создания определенного избытка пара для удаления выделившегося свободного сероводорода. При этом бисульфиды и сульфиды аминов, образующиеся в процессе абсорбции сероводорода, диссоциируют с выделением поглощенного сероводорода (по выше приведенным реакциям, но в обратном направлении).

Выделившийся при регенерации кислый газ, направляется на переработку на блок производства серы.

*Блок отпарки кислых стоков.*

Блок отпарки кислых стоков предназначен для отпарки кислой воды, содержащей сероводород и аммиак. Извлеченные кислые газы направляются на переработку на блок производства серы. Отпаренная вода откачивается к смежным установкам либо сбрасывается в канализацию. Краткая схема работы блока отпарки представлена на рисунке 3.

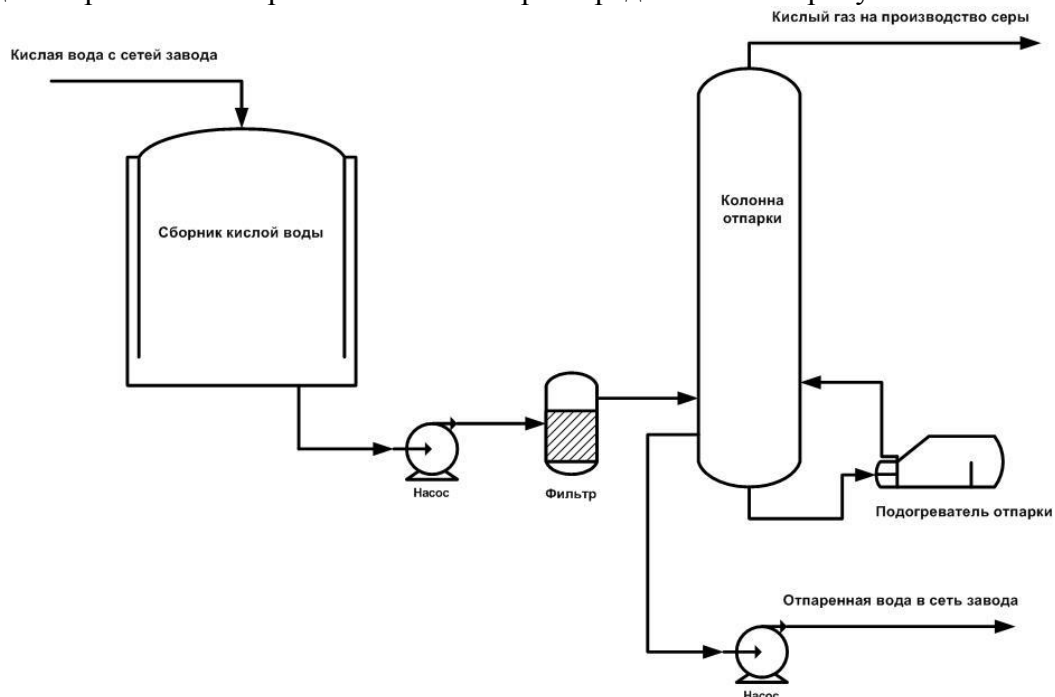


Рисунок 3 – Схема работы блока отпарки.

*Блок получения гранулированной серы.*

На блоке получения гранулированной серы происходит грануляция жидкой серы и расфасовка в биг-бэги. Для временного хранения гранулированной серы предусмотрен промежуточный склад.

Гранулированная сера производится путем нанесения жидкой серы на зерна серы (кристаллы-затравки), слой за слоем, до достижения необходимого размера гранул. Процесс нанесения, связывания и охлаждения слоев повторяется, и объем и масса кристалло-затравок увеличивается до тех пор, пока они не достигают желаемого размера гранул – от 2÷6 миллиметров в диаметре. Тепло от затвердевающей серы отбирается при помощи испаряющихся капель воды и выносится из барабана потоком воздуха. Гранулы застывшей серы ковшовым конвейером подаются в силос, взвешиваются и дозируются в мешки массой 1000 кг.

Наполненные мешки автопогрузчиками отвозятся на склад гранулированной серы для последующей отгрузки в железнодорожные вагоны закрытого типа, полувагоны или автотранспорт.

Отпаренная вода направляется за пределы установки. Отстоявшиеся углеводороды откачиваются после сбора в дренажной емкости в систему нефтяных остатков НПЗ.

*Сведения о комплексном использовании сырья, вторичных энергоресурсов, отходов производства.*

Сжигание кислых газов на термической ступени (рисунок 4) и хвостовых газов в печи дожига характеризуется образованием большого количества тепла, утилизация которого в котле-утилизаторе Клауса и котле-утилизаторе печи дожига, позволяет вырабатывать пар высокого давления, который используется в качестве обогревающей среды в подогревателях, используемых в технологическом процессе. Остальной пар высокого давления подается в пароперегреватель на охлаждение дымовых газов.

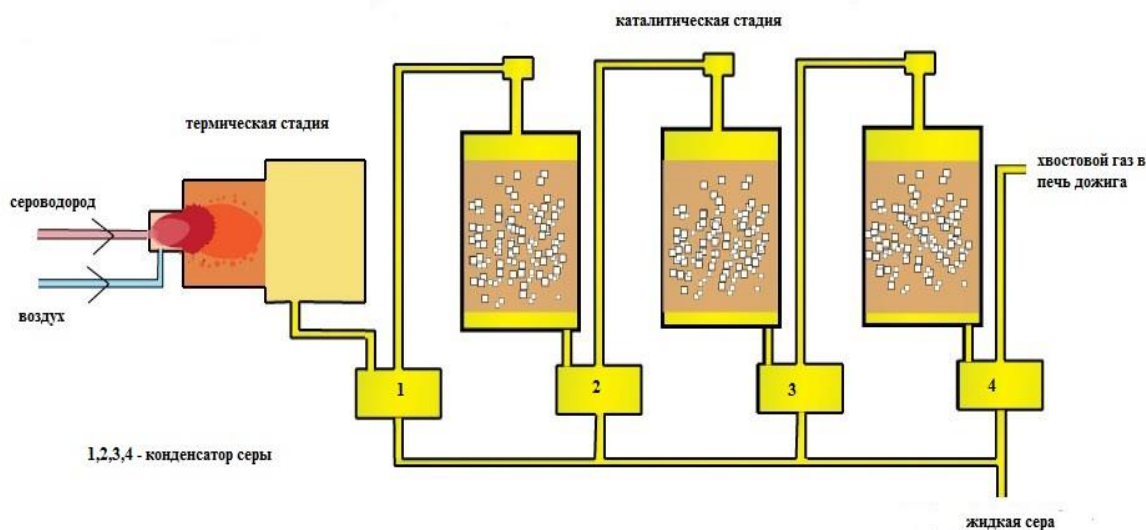


Рисунок 4 – Термическая и каталитическая стадии.

Образующийся конденсат пара ВД расширяется в испарителе конденсата, образовавшийся пар вторичного вскипания направляется в коллектор пара НД.

Пар НД вырабатываемый в конденсаторах серы, испарителе конденсата ВД и в сборнике продувки ВД используется на технологические нужды: в испарителе блока отпарки, испарителях блока регенерации, в деаэрационном баке и деаэрационной колонке, в эжекторе хвостовых газов, на обогрев серной ямы, в главной горелке, а также для обогрева аппаратов и серопроводов. Также пар НД используется для пожаротушения серной ямы. Дефицит пара НД покрывается за счет пара среднего давления, получаемого из заводских сетей. Пар СД редуцируется и охлаждается в охладителе, после чего направляется в коллектор пара НД.

Образовавшийся конденсат водяного пара низкого давления и конденсат после испарителя конденсата ВД направляются в сборник конденсата, предварительно подогрев химочищенную воду.

Насосами конденсат подается в качестве питательной воды НД к конденсаторам серы и на охлаждающий впрыск в холодильник редуцирующего устройства пара СД. Излишек парового конденсата выводится в Заводской коллектор.

### **Выводы**

Непрерывная и периодическая продувка высокого давления от котла-утилизатора Клауса и котла-утилизатора печи дожига испаряется в сборнике продувки ВД, образовавшийся пар вторичного вскипания направляется в коллектор пара низкого давления для использования на технологические нужды установки.

Непрерывная и периодическая продувка низкого давления из конденсаторов серы и конечного конденсатора вместе с продувкой низкого давления из сборника продувки ВД собирается в сборник продувки НД и испаряется при атмосферном давлении. Выработываемый пар сбрасывается в атмосферу, а продувка охлаждается в охладителе продувки и направляется в канализацию.

### **Литература:**

1. В.Н. Эрих, В.К. Пажитнов – «Химия нефти и искусственного жидкого топлива», государственное научно-техническое издательство нефтяной и горно-топливной литературы. Ленинград, 1955[10-62,186-395]
2. Открытое акционерное общество «Гипрогазоочистка» – «Технологический регламент установки производства серы», 2016
3. Ю.И. Макаров, А.Э. Генкин – «Техническое оборудование химических и нефтегазоперерабатывающих заводов», издательство «Машиностроение». Москва, 1969[121-244]
4. И.П. Мухленов, Д.А. Кузнецов, А.Я. Авербух, Е.С. Тумаркина, И.Э. Фурмер – «Общая химическая технология», издательство «Высшая школа». Москва, 1970[192-279]
5. М.А. Менковский, В.Т. Яворский – «Технология серы», издательство «Химия», 1985.