

ХАРАКТЕРИСТИКА СТИЧНИХ ВОД ТЕХНОЛОГІЧНИХ УСТАНОВОК ВТОРИННОГО ПЕРЕРОБЛЕННЯ НАФТИ

Вдовенко С.В.¹, Вдовенко А.В.²

¹ТОВ «Укргазпромбуд»
вул. Арсенальна, 20, 04116, м. Київ
vdovenko1@gmail.com

²Національний університет біоресурсів і природокористування України
вул. Генерала Родінцева, 19, 03041, м. Київ
vav08@ukr.net

У статті наведено розгорнуту характеристику стічних вод, що утворюються на різних технологічних установках вторинного перероблення нафти (установці каталітичного крекінгу, установці гідроочищення дизельного палива, установці каталітичного риформінгу, бітумній установці, установці сповільненого коксування, установці очищення гасу, установці селективного очищення оливи, установці депарафінізації оливи, установці гідроочищення оливи, установці поліпропілену), що входять до складу технологічних схем отримання кінцевих нафтопродуктів на нафтопереробних заводах України. Виконано оцінювання відповідності якісних характеристик стоків вимогам технологічних регламентів і чинних нормативних документів, що регулюють водовідведення нафтопереробних заводів. Розроблено рекомендації щодо раціонального очищення та повторного використання стоків для підвищення рівня екологічної та економічної безпеки нафтопереробних заводів. *Ключові слова:* промислові стічні води, хімічний аналіз, нафтопереробний завод, екологічна безпека.

Характеристика сточных вод технологических установок вторичной переработки нефти. Вдовенко С.В., Вдовенко А.В. В статье приведена развернутая характеристика сточных вод, образующихся на различных технологических установках вторичной переработки нефти (установке каталитического крекинга, установке гидроочистки дизельного топлива, установке каталитического риформинга, битумной установке, установке замедленного коксования, установке очистки керосина, установке селективной очистки масла, установке депарафинизации масла, установке полипропилена, установке гидроочистки масла), входящих в состав технологических схем получения конечных нефтепродуктов на нефтеперерабатывающих заводах Украины. Произведена оценка соответствия качественных характеристик стоков требованиям технологических регламентов и действующих нормативных документов, регулирующих водоотведение нефтеперерабатывающих заводов. Разработаны рекомендации по рациональной очистке и повторному использованию стоков для повышения уровня экологической и экономической безопасности нефтеперерабатывающих заводов. *Ключевые слова:* промышленные сточные воды, химический анализ, нефтеперерабатывающий завод, экологическая безопасность.

Waste water characteristics of downstream oil processing units. Vdovenko S., Vdovenko A. The article presents the expanded description of wastewater generated at various downstream oil processing units (catalytic cracking unit, diesel hydrotreatment unit, catalytic reforming unit, bitumen unit, deley coking unit, kerosene treatment unit, selective oil treatment unit, oil dewaxification unit, oil hydrotreatment unit, polypropylene unit), which are part of the process schemes of obtaining final petroleum products at the refineries of Ukraine. The assessment of the compliance of the quality characteristics of the wastewater with the requirements of the technological regulations and the current normative documents regulating the drainage of oil refineries is carried out. Recommendations for rational cleaning and reuse of wastewater for improving the ecological and economic safety of oil refineries have been developed. *Key words:* industrial waste water, chemical analysis, oil refinery, environmental safety.

Постановка проблеми. Нафтопереробна галузь України є значним споживачем води, що постачається із природних джерел, і, відповідно, значним джерелом скидів стічних вод до водоймищ. Наприклад, питоме водоспоживання та водовідведення до водоймища на АТ «Укртатнафта» становить 0,14 м³ та 0,12 м³ відповідно на тонну переробленої нафти [1]. Загалом, у нафтопереробній галузі, включно з тимчасово законсервованими нафтопереробними заводами (далі – НПЗ), середній питомий показник водоспоживання становить 0,3 м³/т (або 0,63 м³/т із урахуванням споживання води ТЕЦ і котельними), а водовідведення на очисні споруди становить 0,32

м³/т (або 0,28 м³/т скиди безпосередньо до водоймищ) [1–5]. Тому проблема раціоналізації водного господарства НПЗ має дуже актуальне значення як із погляду його економічної ефективності, так і в соціально-економічному плані.

Проте перед тим, як перейти до розроблення будь-яких заходів із раціонального використання водних ресурсів та очищенню стічних вод НПЗ, необхідно мати чітке уявлення про їхню загальну кількість, про характер їхнього скиду та постійність їхнього складу, про кількість забруднювальних речовин, що відводяться від технологічного устаткування. Така характеристика може бути отримана лише внаслідок

Таблиця 1

Характеристика основних видів стічних вод типового НПЗ

Вид стічних вод	Вміст, мг/дм ³						ХСК	рН
	Феноли	Завислі	Нафтопродукти	Сульфіді	Солі	БСК _{повн}		
Нафтовмісні нейтральні	–	100–300	1000–8000	–	700–1500	150–300	300–500	7,2–7,5
Солевмісні (стоки ЕЛЗУ)	10–20	300–800	1000–10000	30000–40000	30000–40000	800–1500	2000–5000	7,2–8,0
Сірчисто–лужні	6000–12000	300	8000–14000	30000–50000	–	65000–95000	10000–150000	13–14
Кислі	–	–	2500	–	–	–	–	2–4
Сульфідвмісні	4–5	300–400	10000–15000	300–500	–	2500–3500	–	5–6

док обстеження водного господарства підприємства безпосередньо на місці протягом досить тривалого періоду і дасть змогу відповісти на основне питання – чи склад і кількість стічних вод зумовлені фактичними потребами чи вони зумовлені випадковими причинами (неконтрольованими, несанкціонованими або аварійними скидами тощо). Виконавши таке обстеження, можна накреслити шляхи активного впливу на кількість стічних вод і забруднювальних речовин із метою їх зниження до фактично неминучого рівня, що є основою для проектування нових або технічного переоснащення наявних очисних каналізаційних споруд і системи каналізації НПЗ [6].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Безпосередні вимоги та рекомендації з базових показників вмісту забруднювальних речовин у промислових стічних водах основних технологічних процесів перероблення нафти та нафтопродуктів наведено у нормативних і керівних документах України [7; 8]. Нормативну базу РФ, що регламентує розроблення проектів виробничого водопостачання та каналізації НПЗ, переглянуто в бік встановлення більш жорстких нормативних вимог до якості стічних вод, базуючись на останніх досягненнях науки і техніки, передової технології, прогресивного обладнання, ощадного використання сировинних і енергетичних ресурсів [9].

Характеристику основних видів стічних вод типового НПЗ паливно-нафтохімічного профілю наведено в таблиці 1 [10–12].

Локальне очищення передбачається для технологічних стоків, відведення яких на загальнозаводській системі каналізації може призвести до перевищення допустимих для загальнозаводських очисних споруд концентрацій окремих інгредієнтів або до їхнього забруднення специфічними речовинами, що ускладнюють очищення сумарного потоку [7; 9; 13].

Стоки виробничої каналізації технологічних установок вторинного перероблення нафти відводять на очисні споруди здебільшого по самопливним мережам. На деяких НПЗ система каналізації працює у режимі загального скиду стічних вод, що значно погіршує їхнє ефективне очищення [14] та зумовлює непродуктивну витрату реагентів і енергоносіїв на очисних спорудах.

Властивості стічних вод технологічних установок, що зумовлюють необхідність застосування тих чи інших заходів з їх очищення, характеризуються насамперед даними їхнього аналізу. Тому аналітичний контроль стічних вод є одним із найбільш відповідальних етапів відповідних обстежень задля вдосконалення структури водоспоживання та водовідведення НПЗ.

Метою дослідження є пошук рішень із раціонального використання водних потоків, базуючись на даних комплексного аналітичного та виробничого контролю технологічних процесів вторинного пере-

роблення нафти і моніторингу режиму роботи технологічного устаткування. Керуючись отриманими даними, встановити відповідність якості стічних вод вимогам внутрішньозаводських стандартів і нормативних документів, а також виявити потенціал НПЗ щодо зменшення норм водоспоживання та водовідведення для технологічних процесів вторинного перероблення нафти.

Виклад основного матеріалу. Характеристика стічних вод установок вторинного перероблення нафти. Під час вторинних процесів перероблення нафти відбувається зміна хімічного складу сировини. При цьому утворюються антропогенні органічні та неорганічні сполуки, що мають вплив на забруднення стічних вод [15].

Технологічні конденсати, що утворюються під час конденсації водяної пари в технологічних процесах каталітичного крекінгу, каталітичного риформінгу, сповільненого коксування, містять у високих концентраціях феноли, амонійний азот, сульфід та цианіди – високотоксичні речовини для бактеріальної флори секцій біохімічного очищення стоків і природних водоймищ. Дані забруднювальні речовини утворюються у реакторах здебільшого під час перебігу термодеструктивних процесів розкладання гетероатомних сполук, що входять до складу нафтопродуктів. У зв'язку з тим, що НПЗ переробляє сиру

нафту з вмістом сірки до 0,33% мас., технологічні конденсати зазначених установок характеризуються нижчим вмістом сульфідів порівняно із середнім показником у нафтопереробній галузі для НПЗ, що переробляють сірчисту західно-сибірську нафту. Окрім якості сирової нафти, на склад і якість технологічних конденсатів впливають тип застосованих реагентів та інгібіторів корозії.

Централізоване очищення технологічних конденсатів здійснюється у відпарних колонах установок каталітичного крекінгу та гідроочищення дизельного палива з виділенням зверху колон кислих газів, що спрямовуються на факел, та очищеної води знизу колон, що охолоджується та відводиться на загальнозаводські очисні споруди в кількості 40–50 м³/год. Характеристики технологічних конденсатів різних установок перероблення нафти та нафтопродуктів наведено в таблиці 2. Із цих аналізів видно, що очищені конденсати доцільно використовувати у процесах підготовки нафти і на установках гідроочищення для промивання реакційних газів. Очищений конденсат із підвищеним вмістом фенолу доцільно використовувати для промивання нафти в електродегідраторах, оскільки в сировинну нафту дозують 2% розчин лугу, а за рН 6–7 відбувається екстракція з води до 85 % фенолів, що позитивно впливає на роботу секції біохімічного

Таблиця 2

Характеристика технологічних конденсатів установок вторинного перероблення нафти

Показник	Кат. крекінг (конденсат)	Кат. крекінг (відпарені стоки)	Гідроочищення дизпалива (конденсат)	Гідроочищення дизпалива (відпарені стоки)
Температура, °	38–45	36–60,5	38,9–45,1	47,2–53,5
	Не нормується	40*	Не нормується	40*
	Не нормується	40**	Не нормується	40**
Водневий показник, рН	8,15–9,36	7,8–9,84	7,9–9,2	8,8–9,92
	Не нормується	7–8,5*	Не нормується	7–8,5*
	Не нормується	7–8,5**	Не нормується	7–8,5**
Нафтопродукти, мг/дм ³	12,4–16,1	2,8–5,6	0,1–1,9	0,05–1,8
Завислі частинки, мг/дм ³	Відсутність	Відсутність	Відсутність	Відсутність
Сухий залишок, мг/дм ³	96–107	72–104	145–189	85–101,5
Хлориди, мг/дм ³	31,5–48,4	27,4–54,4	47,3–84,2	22,2–38,9
Сульфати, мг/дм ³	28,8–42,5	9,6–27,8	65,2–78,4	41,8–52,4
Азот амонійний, мг/дм ³	26,4–133	0,33–6,4	0,9–2,9	0,3–0,8
	до 900*	30*	до 450*	50*
Сульфідиди, мг/дм ³	363–560	0,42–6,4	8,4–19,7	0,12–3,1
	до 1400*	10*	до 100*	10*
Феноли, мг/дм ³	264–538	28,2–32,2	98,1–158,9	0,42–2,9
	до 275*	50*	до 200*	50*
БСК ₅ , мг О ₂ / дм ³	405–880	280–420	310–540	78–150
ХСК, мг О ₂ / дм ³	2350–2980	1270–2160	1210–1510	270–350
АСПАР, мг/дм ³	0,11–0,31	0,09–0,12	0,034–0,058	0,017–0,032
Цианіди, мг/дм ³	12,4–19,8	0,49–0,52	2,87–5,12	0,18–0,29
Іони заліза Fe ³⁺ , мг/дм ³	0,18–1,25	0,09–0,15	0,07–0,14	0,05–0,31

* – внутрішньозаводські норми; ** – рекомендації нормативних документів ВУПІ–97, ПБ–09–563–03.

очищення стоків другої системи каналізації загальнозаводських очисних споруд.

Технологічний конденсат рефлюксної місткості стабілізаційної колони доцільно використовувати як агент-турбулізатор, що подається у змішувачі технологічної печі установки в кількості 4–6 м³/год для запобігання коксоутворення і прогару труб печі. Поповнення резервуару-відстійника освітленої води раціонально здійснювати балансовою кількістю відпарених технологічних конденсатів або умовно чистими стічними водами установки поліпропілену. Конденсат, що утворюється в коксовій камері, характеризується високим вмістом нафтопродуктів і високою температурою. Проте місткості для відстоювання та теплообмінники для охолодження конденсату працюють незадовільно, що слугує причиною потрапляння до каналізації некондиційних стоків. Вирішити цю проблему можна шляхом заміни чи ремонту відповідних апаратів або спрямувавши стоки до загальнозаводських розділочних резервуарів обводнених нафтопродуктів.

На установках каталітичного риформінгу та гідроочищення дизельних палив замаслені продувочні і дренажні стічні води спрямовуються на сепаратори СРІ, оснащені лабіринтними перетинками для переміщення і збирання нафтопродуктів у місткості задля їхнього повторного перероблення, а попередньо очищена стічна вода відводиться із сепаратора на очисні споруди. Технологічні конденсати із сировинних місткостей і сепараторів гідрогенізатора спрямовуються до відпарних ректифікаційних колон для очищення здебільшого від аміаку та сірководню, а далі – на очисні споруди НПЗ. У разі порушення температурного режиму у відпарних колонах конденсат очищується незадовільно, що зумовлює підвищення концентрацій антропогенних забруднювальних речовин (азот амонійний, сульфід, феноли) вище проектних значень у стоках на вході в очисні споруди.

Природа утворення конденсату в бітумному виробництві інша. Сучасна технологія отримання нафтових бітумів полягає в окисненні нафтових залишків киснем повітря без каталізатора. При цьому основна частина кисню 65–80% витрачається на утворення води, а решта іде на утворення вуглекислого газу та органічних сполук, що містять у своєму складі кисень. Для запобігання утворенню пожежо-, вибухонебезпечних середовищ до верхньої частини окиснювальної колони подається водяна пара. За необхідності у парову фазу у розпиленому виді подається вода для зйому тепла реакції окиснення для підтримання стабільної температури процесу. Газу та пари з окиснювальної колони через холодильник надходять до сепаратора, з якого несконденсовані гази окиснення виводяться на спалювання до печі, а відгон до дренажної місткості,

з якої нафтопродукт після відстоювання відводиться на повторне перероблення, а конденсат водяної пари спрямовується до каналізації. Товарний бітум охолоджується в кінцевих погрузних холодильниках, гаряча вода з яких спрямовується безпосередньо до промканалізації у значних обсягах. Для запобігання цьому рекомендується перевести установку на обігове водопостачання, що дасть змогу скоротити скиди на очисні споруди до 20 м³/год. Вода від пропарювання та промивання насосів надходить до промканалізації у незначній кількості.

Стічні води установки виробництва поліпропілену характеризуються низьким вмістом органічних і неорганічних домішок, тому можуть використовуватися для підживлення резервуару-відстійника установки УЗК, блоків обігового водопостачання тощо. Характеристики стічних вод технологічних установок вторинного перероблення нафти наведено в таблиці 3.

Хімічний аналіз стічних вод виконано на базі санітарної лабораторії досліджуваного НПЗ за стандартизованими методиками [16].

Головні висновки. Комплексний аналітичний і виробничий контроль технологічних процесів вторинного перероблення нафти й моніторинг режиму роботи технологічного устаткування упродовж шести місяців виявив резерви виробництва зі скорочення скидів стічних вод на очисні споруди до 40–50 м³/год тільки завдяки використанню відпарених технологічних конденсатів і стоків установки поліпропілену для внутрішніх потреб НПЗ. Це дає змогу скоротити споживання прісної води, зменшити гідравлічне навантаження на очисні споруди на 10–15 %, заощадити енергетичні ресурси і реагенти, а також зменшити загальну концентрацію фенолу у стічних водах, що покращить роботу секції біохімічного очищення стічних вод. Виявлені перевищення концентрації забруднювальних речовин у скидах стічних вод установок УЗК та бітумної пов'язані із експлуатацією застарілих і зношених систем уловлювання нафтопродуктів, проте ці недоліки можуть бути усунені під час проведення планового ремонту установок. Загальний потенціал НПЗ зі зменшення водовідведення завдяки раціональній організації розподілення води та стоків серед внутрішніх споживачів становить до 25%.

Перспективи використання результатів досліджень. Отримані дані є важливими для нафтопереробної галузі та наочно показують реальні шляхи скорочення скидів на очисні споруди від установок вторинного перероблення нафти. Створення загальної бази даних із характеристиками стічних вод технологічних установок по всіх НПЗ України дасть змогу робити порівняльний аналіз і переймати найкращий досвід з якісного і кількісного зменшення скидів, що принесе користь як національній економіці, так і справі захисту довкілля.

Таблиця 3

Характеристика стічних вод технологічних установок вторинного перероблення нафти

Показник	Риформінг (промстоки)	Кат. крекінг (промстоки)	Бітумна (промстоки)	Бітумна (конденсат)	Гідроочищення дизпалива (промстоки)
Температура, °	27,8–39,5	59,0–62,5	32,5–38,0	21,5–31,0	42,2–50,0
	40*	40*	40*	40*	40*
	40**	40**	40**	40**	40**
Водневий показник, рН	7,03–9,37	8,48–9,71	7,85–8,23	4,5–6,1	7,88–8,29
	7–8,5*	7–8,5*	7–8,5*	7–8,5*	7–8,5*
	7–8,5**	7–8,5**	7–8,5**	7–8,5**	7–8,5**
Нафтопродукти, мг/дм ³	9,0–12,6	18,0–27,6	653–7248	1505–9120	15,0–21,0
	300*	300*	500*	500*	300*
	250**	300**	800**	800**	200**
Завислі частинки, мг/дм ³	5,2–36,8	16,0–61,6	122–1717	32,5–178	44,6–63,3
Сухий залишок, мг/дм ³	228–560	130–363	14588–25912	450–611	607–1112
Хлориди, мг/дм ³	106–230	35,5–126,0	6558–9120	95,4–115,8	355–656
Сульфати, мг/дм ³	84,0–172,0	51,0–88,0	4250–7749	281–387	165–361
Азот амонійний, мг/дм ³	0,17–2,98	1,84–122	0,82–2,83	0,92–2,15	0,45–1,49
Сульфіди, мг/дм ³	0,27–0,35	0,44–360	0,33–0,52	0,14–0,38	0,33–0,70
Феноли, мг/дм ³	0,027–0,08	30,2–540	4,0–8,9	37,8–59,8	1,1–300,0
Фосфати, мг/дм ³	0,41–1,84	0,1–0,6	0,057–0,084	0,15–0,71	0,21–1,17
БСК ₅ , мг О ₂ / дм ³	40,0–162,0	140–196	120–320	60–90	80–276
ХСК, мг О ₂ / дм ³	300,0–430,0	480–920	950–1860	1210–3010	430–720
АСПАР, мг/дм ³	0,13–0,39	0,16–0,24	0,17–0,19	0,07–0,13	0,47–1,04
Іони заліза Fe ³⁺ , мг/дм ³	0,12–0,28	0,09–0,35	0,19-	0,95–6,1	0,34–0,65

Продовження таблиці 3

Показник	УЗК (промстоки)	Поліпропілен (промстоки)	Оливне виробництво (промстоки)	Очищення керосину (промстоки)
Температура, °	37,0–42,0	45,0–62,1	51,5–66,4	28,0–31,5
	40*	40*	40*	40*
	40**	40**	40**	40**
Водневий показник, рН	8,84–9,10	7,26–7,90	5,31–5,80	7,21–12,12
	7–8,5*	7–8,5*	7–8,5*	7–8,5*
	7–8,5**	7–8,5**	7–8,5**	7–8,5**
Нафтопродукти, мг/дм ³	344–12873	1,0–1,5	19,0–31,0	71-
	1500*	300*	300*	750*
	800**	300**	400**	150**
Завислі частинки, мг/дм ³	162–527	5,8–14,0	14,0–19,7	45,7–129,1
Сухий залишок, мг/дм ³	–	192–298	150–262	8426–22841
Хлориди, мг/дм ³	–	88,0–160,0	53,0–124,0	3625–10565
Сульфати, мг/дм ³	–	52,0–76,0	48,0–65,3	2306–3368
Азот амонійний, мг/дм ³	53,7–91,2	–	–	2,98–124,0
Сульфіди, мг/дм ³	0,78–2,34	–	–	0,59–28,2
Феноли, мг/дм ³	16,5–80,0	–	–	7,5–1003
Фосфати, мг/дм ³	–	–	–	–
БСК ₅ , мг О ₂ / дм ³	208–800	64,0–170,0	152–240	168–3200
ХСК, мг О ₂ / дм ³	1520–2061	230,0–430,0	518–760	1670–57300
АСПАР, мг/дм ³	0,12–1,75	–	–	0,24–60,0
Вміст фурфуролу, мг/дм ³	Відсутність	Відсутність	14,4–20,0	Відсутність
Іони заліза Fe ³⁺ , мг/дм ³	0,78–1,98	0,03-	0,15–0,48	0,37–0,98

* – внутрішньозаводські норми; ** – рекомендації нормативних документів ВУПІ-97, ПБ-09-563-03.

Література

1. Заключительный отчет по проекту модернизации нефтеперерабатывающего завода компании «Укртатнафта», LG Engineering and Construction Corp, 2004.
2. Техніко-економічне обґрунтування реконструкції ВАТ «НПК-Галичина», ВАТ «Укрнафтохімпроект». Київ, 2007.
3. Технико-экономическое обоснование реконструкции ЗАО «Херсонский НПЗ», ОАО «Укрнефтехимпроект». Киев, 2007.
4. Отчет «Потери нефти и нефтепродуктов на ОАО «Лисичанскнефтеоргсинтез»», ГУП «ВНИИУС», г. Казань, 2002.
5. Обзор по водоснабжению, канализации и очистке сточных вод нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятий в 1986 г., БашНИИИП. Уфа, 1987.
6. Лапшин М.И. Разработка способов очистки сточных вод. М.: «Издательство академия наук СССР», 1952. 244 с.
7. Ведомственные указания по проектированию производственного водоснабжения, канализации и очистки сточных вод предприятий нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. М.: «Министерство топлива и энергетики СССР», 1986. 88 с.
8. ВНТП–81–85. Нормы технологического проектирования предприятий по переработке нефти и производству продуктов органического синтеза. М.: «Миннефтехимпром СССР», 1985. 59 с.
9. ВУТП–97. Ведомственные указания по проектированию производственного водоснабжения, канализации и очистки сточных вод предприятий нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. М.: «Министерство топлива и энергетики РФ», 1997. 72 с.
10. Баннов П.Г. Основные методы контроля загрязнения окружающей среды на НПЗ. СПб.: «Химиздат», 2006. 304 с.
11. Абросимов А.А. Экология переработки углеводородных систем. М.: «Химия», 2002. 608 с.
12. Pearce K., Whyte D. Water and wastewater management in the oil refining and re-refining industry. Republic of South Africa: Water research commission. 2016. 56 p.
13. Petroleum refining water/wastewater use and management. London: IPIECA. URL: http://www.savetexaswater.org/bmp/industrial/doc/Refining_Water_Best_Practices.pdf.
14. Vdovenko S. Experience of organic polymers usage at the refinery waste water treatment plant. Поступ в нафтопереробній та нафтохімічній промисловості: тези доп. ІХ Міжнар. наук.-техн. конф. Львів, 2018. С. 461–464.
15. Братичак М.М., Гринишин О.Б. Технологія нафти і газу. Львів: Вид-во «Львівська політехніка», 2013. 180 с.
16. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: «Химия», 1984.