



(51) МПК

C02F 3/34 (2006.01)*B01D* 3/38 (2006.01)*C02F* 1/24 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2014119449/10, 14.05.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
14.05.2014

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 14.05.2014

(45) Опубликовано: 20.11.2015 Бюл. № 32

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 112188 U1, 10.01.2012. RU 2460692 C1, 10.09.2012. RU 2326824 C1, 20.06.2008. RU 13797 U1, 27.05.2000. RU 2031695 C1, 27.03.1995. EP 1016632 A1, 05.07.2000. US 5236557 A, 17.08.1993.

Адрес для переписки:

450000, г. Уфа, ул. К. Маркса, 12, УГАТУ, отдел интеллектуальной собственности, Ефремовой В.П.

(72) Автор(ы):

Кондратьев Александр Сергеевич (RU),
Смаков Марат Ринатович (RU),
Дехтярь Евгений Федорович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Общество с ограниченной ответственностью
"Научно-исследовательское объединение
Уфа-Рисёрч" (RU)

(54) УСТАНОВКА КОМПЛЕКСНОЙ ОЧИСТКИ СТОКОВ (ВАРИАНТЫ)

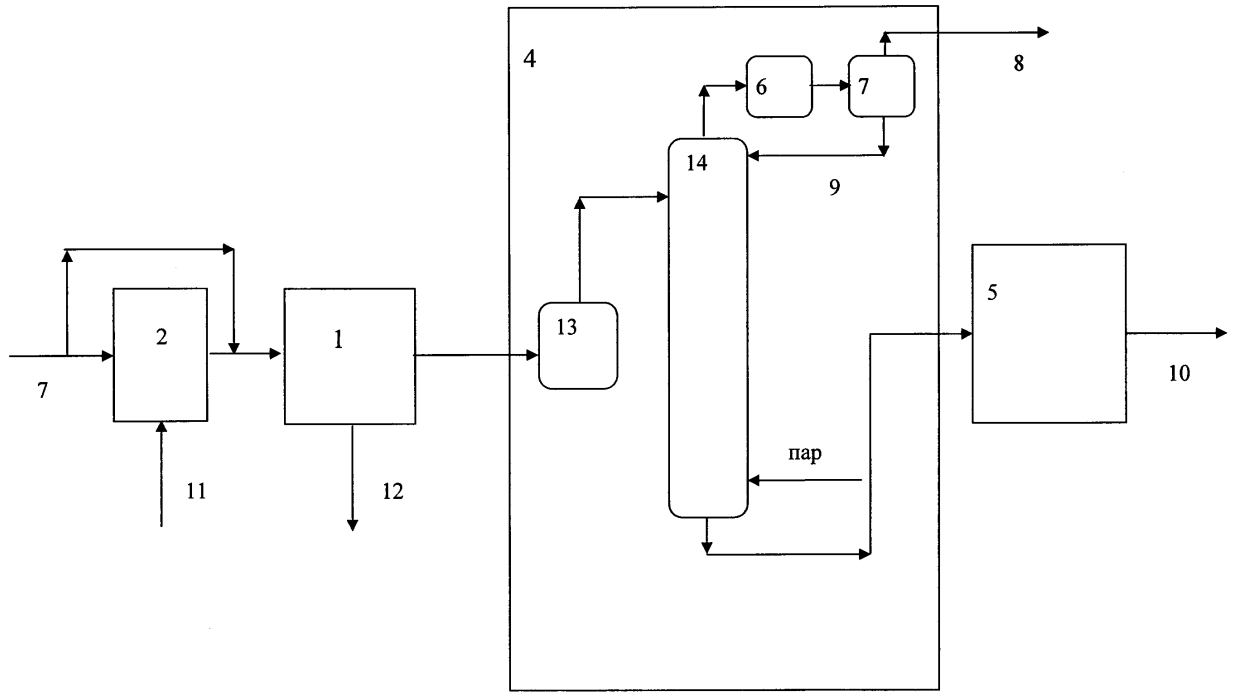
(57) Реферат:

Группа изобретений относится области нефтехимической промышленности и представляет собой установку комплексной очистки стоков (варианты). Установка согласно изобретению содержит последовательно соединенные блок предварительной очистки сульфидно-щелочных стоков от нефтепродуктов и/или взвешенных примесей, блок очистки от ионов меди, имеющий узел смешения сульфидно-щелочных стоков и медьсодержащих стоков с подводами медьсодержащего стока, узел отделения взвешенных нерастворимых или малорастворимых частиц, имеющий отвод сульфида меди, блок очистки от сероводорода и аммиака, содержащий узел смешения стоков с подкисляющими реагентами и колонну отпарки

сероводорода и аммиака с подачей водяного пара в нижнюю часть ее, блок очистки озонированием и/или биологической очистки сточных вод с помощью штамма микроорганизмов, имеющего фенолразрушающую активность. На выходе паров из колонны отпарки установлены конденсатор-холодильник и сепаратор с возможностью возврата конденсата с сепаратора в отпарную колонну. Установка содержит линию байпаса, соединяющую блок предварительной очистки непосредственно с блоком очистки от сероводорода и аммиака. Группа изобретений обеспечивает повышение качества очистки за счет исключения образования вторичного загрязнения стоков и атмосферы. 2 н. и 4 з.п. ф-лы, 2 ил., 1 табл.

RU 2 569 153 C1

RU 2 569 153 C1



Фиг.2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C02F 3/34 (2006.01)*B01D* 3/38 (2006.01)*C02F* 1/24 (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2014119449/10, 14.05.2014

(24) Effective date for property rights:
14.05.2014

Priority:

(22) Date of filing: 14.05.2014

(45) Date of publication: 20.11.2015 Bull. № 32

Mail address:

450000, g. Ufa, ul. K. Marksa, 12, UGATU, otdel
intelektual'noj sobstvennosti, Efremovoj V.P.

(72) Inventor(s):

**Kondrat'ev Aleksandr Sergeevich (RU),
Smakov Marat Rinatovich (RU),
Dekhtjar' Evgenij Fedorovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Obshchestvo s ogranichennoj otvetstvennost'ju
"Nauchno-issledovatel'skoe ob"edinenie Ufa-
Riserch" (RU)**(54) **INTEGRATED WASTE TREATMENT PLANT (VERSIONS)**

(57) Abstract:

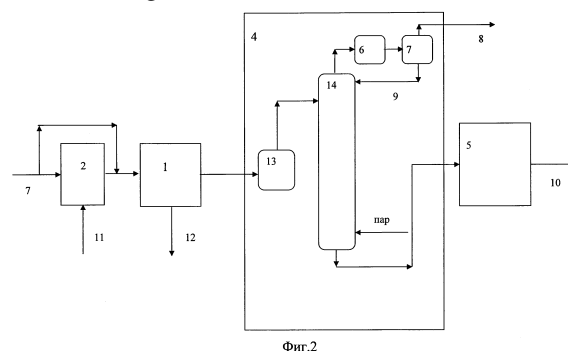
FIELD: oil and gas industry.

SUBSTANCE: according to the invention the plant comprises in-series a unit for preliminary treatment of sulphide-alkaline wastes from oil products and or suspended impurities, a unit for treatment from copper ions, which is equipped with a node for mixing sulphide-alkaline wastes and copper-containing wastes with copper-containing flow feed lines, a node for separating suspended insoluble or low-soluble particles having drain for copper sulphide, a unit for treatment from hydrogen sulphide and ammonia equipped with a node for mixing wastes with acidifying reagents and hydrogen sulphide and ammonia stripper with delivery of hot steam to its lower section, a unit for treatment by ozoning and/or biologic treatment of waste water by microbial strain featuring phenol-breaking activity. At vapour output from the stripper there is a chilling condenser and separator designed to return condensate

from the separator to the stripper. The plant comprises a bypass line connecting the unit for preliminary treatment directly to the unit for treatment from hydrogen sulphide and ammonia.

EFFECT: improved quality of treatment due to excluded secondary pollution of wastes and atmosphere.

6 cl, 2 dwg, 1 tbl



Изобретение относится к области комплексной очистки сульфидно-щелочных стоков (СЩС), образующихся на нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятиях, и стоков, содержащих ионы меди, в частности с установки получения акриловой кислоты.

Сульфидно-щелочные стоки являются наиболее загрязненными стоками, т.к. содержат в своем составе фенолы, нейтральные углеводороды, сульфиды, аммиак, взвешенные примеси. Наличие на предприятии большого количества технологических процессов, в результате деятельности которых образуются стоки, значительно различающиеся по качественному и количественному составу, обуславливает большой диапазон изменения концентрации загрязнителей в суммарном стоке. Типичным содержанием в стоке являются сульфиды - 100-20000 мг/дм³, азот аммонийный - 750-5000 мг/дм³, фенолы - 200-1000 мг/дм³, нефтепродукты - 200-3000 мг/дм³, взвешенные вещества - 100-350 мг/дм³.

Сток производства акриловой кислоты содержит в своем составе ионы меди до 300 мг/дм³, углеводороды 200-3000 мг/дм³.

Известна биохимическая очистка от фенолсодержащих соединений с помощью штамма *Pseudomonas aeruginosa* XP-25, иммобилизованного на сорбенте (патент на изобретение RU №2270807, МПК C02F3/34, опубликовано 27.02.2006 г.). Но непосредственная биологическая очистка СЩС невозможна из-за высокой концентрации сероводорода, губительно действующего на штамм микроорганизмов.

Известна установка очистки сульфидно-щелочных стоков карбонизацией (Очистка сточных вод нефтеперерабатывающих заводов / Я.А. Карелин [и др.]. - М.: Стройиздат, 1982). Установка включает реактор-колонну, оборудованную маточником для подачи углекислого газа. На тарелках реактора-колонны СЩС реагирует с углекислым газом, с выделением сероводорода, фенола. Недостаток установки заключается в сбросе отдуваемых газов на дожигание в печь, что вызывает вторичное загрязнение атмосферы оксидами серы. Наличие значительного количества непрореагировавшего углекислого газа в отдуваемых газах (80-95% объемных) и низкая концентрация сероводорода (5-15% объемных) исключает возможность утилизации сероводорода в печах Клауса.

Известен способ обезвреживания сульфидно-щелочных жидких стоков, включающий в себя подачу в жидкий сток диоксида углерода и озонородной смеси (патент на изобретение RU 2326824, МПК C02F 9/14, опубликовано 20.06.2008 г.) и иницирование автомобильного процесса подкисления жидких стоков образующейся серной кислотой. Недостаток установки заключается во вторичном загрязнении стока образующейся серной кислотой.

Известен способ очистки сточных вод от ионов меди где в сточные воды добавляют активированный уголь, вводят гидроксид натрия до pH 10,7-12,0, смесь нагревают до 50-55°C, выдерживают 30 мин при этой температуре и отделяют осадок фильтрованием (авторское свидетельство SU №1495308, опубликовано 23.07.1989 г.). Недостаток способа заключается во вторичном загрязнении стока используемыми реагентами (щелочью).

Наиболее близким по технической сущности является установка очистки сернисто-щелочных стоков (патент на полезную модель RU №122188, МПК C02F 3/34, опубликовано 10.01.2012 г.). Установка включает последовательно соединенные блок предварительной очистки от нефтепродуктов и взвешенных примесей; блок очистки от сероводорода и аммиака, узел смешения для подкисления СЩС и колонну отпарки сероводорода и аммиака путем подачи водяного пара в низ колонны, на выходе паров из колонны установлены конденсатор-холодильник и сепаратор, обеспечивающие конденсацию водяного пара с возвратом в колонну отпарки; блок биологической

очистки сточных вод с помощью штамма микроорганизмов, имеющего фенолразрушающую активность. Недостаток установки заключается в отсутствии комплексной очистки стоков от нефтепродуктов, ионов меди, сульфид ионов, азота аммонийного, фенолов.

5 Техническим результатом заявляемого изобретения является:

- расширение арсенала технических средств для осуществления комплексной очистки сульфидно-щелочных стоков и стоков производств, содержащих ионы меди, от сульфидов, аммиака, фенолов, ионов меди, нейтральных углеводов;

10 - осуществление очистки с одновременным получением потока газа, содержащего не менее 60% мас. сероводорода и подходящего в качестве компонента сырья для установок получения элементарной серы методом Клауса и получением твердого сульфида меди, который может быть переработан на соответствующих предприятиях;

- осуществление очистки СЩС и стоков производств, содержащих ионы меди, без образования вторичного загрязнения стоков и атмосферы.

15 Согласно первому варианту изобретения установка комплексной очистки стоков включает последовательно соединенные блок предварительной очистки сульфидно-щелочных стоков от нефтепродуктов и/или взвешенных примесей, блок очистки от ионов меди, содержащий узел смешения сульфидно-щелочных стоков и медьсодержащих стоков, который имеет подвод медьсодержащего стока, узел отделения взвешенных
20 нерастворимых или малорастворимых частиц, имеющий отвод сульфида меди, блок очистки от сероводорода и аммиака, содержащий узел смешения стоков с подкисляющими реагентами и колонну отпарки сероводорода и аммиака, в низ которой подается водяной пар, причем на выходе паров из колонны установлены конденсатор-холодильник и сепаратор, конденсат с которого возвращается в отпарную колонну,
25 блок очистки озонированием и/или биологической очистки сточных вод с помощью штамма микроорганизмов, имеющего фенолразрушающую активность.

В частном случае установка включает линию байпаса, соединяющую блок предварительной очистки непосредственно с блоком очистки от сероводорода и аммиака.

30 В частном случае на узле смешения стоков с подкисляющими реагентами в качестве подкисляющих реагентов используется углекислый газ и/или серная кислота.

На чертеже фиг. 1 изображена схема по первому варианту комплексной установки очистки сульфидно-щелочных стоков и стоков производств, содержащих соединения или ионы меди.

35 Установка включает:

1 - блок предварительной очистки от нефтепродуктов и/или взвешенных примесей;

2 - узел смешения СЩС и медьсодержащих стоков (блок очистки от ионов меди);

3 - узел отделения взвешенных нерастворимых или малорастворимых частиц (блок очистки от ионов меди);

40 4 - блок очистки от сероводорода и аммиака;

5 - блок биологической очистки и/или очистки озонированием;

6 - конденсатор-холодильник;

7 - сепаратор;

8 - сероводородный газовый поток;

45 9 - жидкостный поток (конденсат) на выходе из сепаратора;

10 - очищенный сток;

11 - исходный медьсодержащий сток;

12 - сульфид меди;

13 - узел смешения стока с подкисляющими реагентами (в частном случае с углекислым газом и/или серной кислотой);

14 - отпарная колонна;

15 - исходный сульфидно-щелочной сток;

5 16 - линия байпаса, соединяющая блок предварительной очистки непосредственно с блоком очистки от сероводорода и аммиака.

Установка работает следующим образом. Сульфидно-щелочной сток 15 поступает на блок 1 предварительной очистки от нефтепродуктов и/или взвешенных примесей. Блок 1 может включать устройства физико-химической и/или механической очистки
10 нефтесодержащих сточных вод, например флотаторы, смесители и камеры хлопьеобразования процессов коагуляции и флокуляции, отстойники. Из блока 1 выходит очищенный СЩС, с содержанием нефтепродуктов не более 50 мг/дм^3 и взвешенных веществ не более 25 мг/дм^3 . Наличие нефтепродуктов в СЩС снижает эффективность
15 очистки от фенола и фенолсодержащих соединений на блоке 5 биологической очистки и/или очистки озонированием. Таким образом, наличие блока 1 предварительной очистки от нефтепродуктов и/или взвешенных примесей способствует повышению эффективности очистки и достижению заявленного технического результата.

СЩС после очистки от нефтепродуктов поступают на узел 2 смешения СЩС и
20 медьсодержащих стоков 11. Смешение может производиться непосредственно в трубе. Далее на узле 3 происходит отделение взвешенных нерастворимых или малорастворимых частиц, и отделенный сульфид меди 12 выводится с установки. Отделение сульфида меди возможно с помощью отстаивания, фильтрования и другими известными способами.

25 В частном случае установка дополнительно содержит линию байпаса 16, соединяющую блок предварительной очистки непосредственно с блоком очистки от сероводорода и аммиака, минуя блок очистки от ионов меди. В результате часть СЩС после блока 1 предварительной очистки может быть направлена по линии байпаса непосредственно на блок 4 очистки от сероводорода и аммиака.

30 После узла 3 стоки поступают на блок 4 очистки от сероводорода и аммиака. В узле смешения 13 осуществляется понижение рН стоков путем смешения с подкисляющими реагентами, например с углекислым газом и/или серной кислотой.

Далее стоки поступают на верх отпарной колонны 14. В низ колонны 14 подведен пар, с помощью которого осуществляется отпарка сероводорода и аммиака. Пары
35 головного погона из колонны 14 частично конденсируются в конденсаторе-холодильнике 6. Далее в сепараторе 7 происходит отделение сероводородного газового потока 8 от жидкостного потока 9, возвращаемого в колонну 14. Поток 8, содержащий: сероводород - 70,4% мас., аммиак - 17,5% мас., воду - 12,1% мас., и отвечающий требованиям, предъявляемым к сырью установок получения элементарной серы методом
40 Клауса, может быть направлен на установку получения серы методом Клауса.

Поток отпаренных стоков с низа колонны 14 с содержанием сульфидов не более 15 мг/дм^3 и аммонийного азота не более 25 мг/дм^3 направляется на блок 5 очистки озонированием или биологической очистки. Проведенная очистка от ионов меди, сероводорода и аммиака предотвращает гибель микроорганизмов в блоке 5 либо при
45 последующей биологической очистке общезаводского стока.

На блоке 5 биологическая очистка сточных вод осуществляется с помощью штамма микроорганизмов, имеющего фенолразрушающую активность. Используется стандартное оборудование для биологических методов очистки, например реакторы

с иммобилизованными на сорбенте микроорганизмами, аэротенки.

Биологическая очистка может осуществляться с помощью следующих штаммов и методов:

- *Pseudomonas aeruginosa* XP-25 ВКПМ В-8613 (патенты на изобретение RU №2270805, 2270806, 2270807);

- *Rhodococcus opacus* ВКМ Ас-2546D (патент на изобретение RU №2405036);

- *Aureobacterium anophageum* 6-204 (патент на изобретение RU №2201446);

- *Rhodococcus* sp (патент на изобретение RU №2107665);

- *Pseudomonas putida* 131 (патент на изобретение RU №2476385).

Биологическая очистка позволяет обеспечить содержание фенола в очищенном стоке не более 0,5 мг/дм³.

На блоке 5 возможно осуществление очистки стока озонированием, что также позволяет очистить сток от фенола и его соединений.

Очистка на блоке 5 может осуществляться либо озонированием, либо биологическим методом, либо совместной последовательной или параллельной обработкой стока указанными методами.

Согласно второму варианту изобретения установка комплексной очистки стоков содержит последовательно соединенные узел смешения сульфидно-щелочных стоков и медьсодержащих стоков, имеющий подводы медьсодержащего стока и сульфидно-щелочного стока, блок предварительной очистки сульфидно-щелочных стоков от нефтепродуктов и/или взвешенных примесей, блок очистки от сероводорода и аммиака, содержащий узел смешения стоков с подкисляющими реагентами и колонну отпарки сероводорода и аммиака, путем подачи водяного пара в низ колонны, причем на выходе паров из колонны установлены конденсатор-холодильник и сепаратор, конденсат с которого возвращается в отпарную колонну, блок очистки озонированием и/или биологической очистки сточных вод с помощью штамма микроорганизмов, имеющего фенолразрушающую активность.

В частном случае установка дополнительно содержит линию байпаса, соединяющую исходный сульфидно-щелочной сток с блоком предварительной очистки от нефтепродуктов и/или взвешенных примесей.

В частном случае на узле смешения стоков с подкисляющими реагентами в качестве подкисляющих реагентов используется углекислый газ и/или серная кислота.

На чертеже фиг. 2 изображена схема по второму варианту комплексной установки очистки сульфидно-щелочных стоков и стоков производств, содержащих соединения или ионы меди.

Установка включает:

1 - блок предварительной очистки от нефтепродуктов и/или взвешенных примесей;

2 - узел смешения СЩС и медьсодержащих стоков;

4 - блок очистки от сероводорода и аммиака;

5 - блок биологической очистки и/или очистки озонированием;

6 - конденсатор-холодильник;

7 - сепаратор;

8 - сероводородный газовый поток;

9 - жидкостный поток (конденсат), возвращаемый в колонну;

10 - очищенный сток;

11 - исходный медьсодержащий сток;

12 - сульфид меди;

13 - узел смешения стока с кислым потоком (в частном случае с углекислым газом)

и/или серной кислотой);

14 - отпарная колонна;

15 - исходный сульфидно-щелочной сток;

16 - линия байпаса, соединяющая исходный сульфидно-щелочной сток

5 непосредственно с блоком предварительной очистки от нефтепродуктов и/или взвешенных примесей.

Установка работает следующим образом.

Сульфидно-щелочной сток 15 поступает на узел 2 смешения СЩС и медьсодержащих сточков 11. Смешение может производиться непосредственно в трубе, в емкости или
10 иным способом. Далее сток поступает на блок 2 предварительной очистки от нефтепродуктов и/или взвешенных примесей, где твердый сульфид меди (образовавшийся в результате реакции) может отделяться отстаиванием, фильтрованием, флотацией или иным способом. Функционально узел 2 смешения и блок 1 предварительной очистки могут быть реализованы в одном аппарате, например, в емкости, куда поступают на
15 смешение СЩС и медьсодержащие стоки с последующим отстаиванием в емкости образующегося осадка.

В частном случае имеется линия байпаса 16, соединяющая исходный сульфидно-щелочной сток с блоком предварительной очистки от нефтепродуктов и/или взвешенных примесей, минуя узел 2 смешения СЩС и медьсодержащих сточков. При этом часть
20 потока СЩС может поступать на блок 1, не поступая на смешение с медьсодержащим стоком 11 на узле 2.

Из блока 1 выходит очищенный сток с содержанием нефтепродуктов не более 50 мг/дм³, взвешенных веществ не более 25 мг/дм³ и ионов меди не более 5 мг/дм³. Наличие
25 нефтепродуктов в стоках снижает эффективность очистки от фенола и фенолсодержащих соединений на стадии биологической очистки и/или очистки озонированием (блок 5). Проведенная очистка от ионов меди предотвращает гибель микроорганизмов в блоке 5 либо при последующей биологической очистке общезаводского стока. Следовательно, наличие блока предварительной очистки 1 способствует повышению эффективности
30 очистки и достижению заявленного технического результата.

Далее сток поступает на блок 4 очистки от сероводорода и аммиака и блок 5 биологической очистки и/или очистки озонированием, работающие, как было показано в первом варианте изобретения.

Состав потоков по двум вариантам реализации изобретения представлен в таблице.

35

40

45

Компонент	Исходный СЩС (15)	Медьсодержащий сток (11)	Очищенный поток (10)
Сульфиды, мг/дм ³	1000– 20000	–	не более 15
Азот аммонийный, мг/дм ³	750 – 5000	–	не более 25
Фенолы, мг/дм ³	200 – 1000	–	не более 0,5
Нефтепродукты,	200 – 3000	–	не более 50
Взвешенные вещества, мг/дм ³	100 – 350	–	не более 25
Медь, мг/дм ³	–	300	не более 0,05
рН	7,8 – 11,9	6,8 – 7,0	6,9 – 9

Сероводородный газ (поток 8) включает: сероводород - 70,4% мас., аммиак - 17,5 % мас., вода – 12,1% мас.

Таким образом, установка по приведенным вариантам позволяет комплексно очистить сульфидно-щелочные стоки и стоки производств, содержащих соединения или ионы меди, от сульфидов, аммиака, фенолов, нейтральных углеводов и меди без образования вторичного загрязнения стоков и атмосферы с одновременным получением потока газа, содержащего более 60% сероводорода и подходящего в качестве компонента сырья для установок получения элементарной серы методом Клауса. Кроме того, установка позволяет получать сульфид меди, который может быть переработан на соответствующих предприятиях.

Формула изобретения

1. Установка комплексной очистки стоков, включающая последовательно соединенные блок предварительной очистки сульфидно-щелочных стоков от нефтепродуктов и/или взвешенных примесей, блок очистки от ионов меди, содержащий узел смешения сульфидно-щелочных стоков и медьсодержащих стоков, который имеет подвод медьсодержащего стока, узел отделения взвешенных нерастворимых или малорастворимых частиц, имеющий отвод сульфида меди, блок очистки от сероводорода и аммиака, содержащий узел смешения стоков с подкисляющими реагентами и колонну отпарки сероводорода и аммиака, в низ которой подается водяной пар, причем на выходе паров из колонны установлены конденсатор-холодильник и сепаратор, конденсат с которого возвращается в отпарную колонну, блок очистки озонированием и/или биологической очистки сточных вод с помощью штамма микроорганизмов, имеющего фенолразрушающую активность.

2. Установка по п. 1, отличающаяся тем, что дополнительно содержит линию байпаса, соединяющую блок предварительной очистки непосредственно с блоком очистки от сероводорода и аммиака.

3. Установка по п. 1, отличающаяся тем, что на узле смешения стоков с подкисляющими реагентами в качестве подкисляющих реагентов используется углекислый газ и/или серная кислота.

4. Установка комплексной очистки стоков, включающая последовательно соединенные узел смешения сульфидно-щелочных стоков и медьсодержащих стоков, имеющий подводы медьсодержащего стока и сульфидно-щелочного стока, блок предварительной очистки сульфидно-щелочных стоков от нефтепродуктов и/или

взвешенных примесей, блок очистки от сероводорода и аммиака, содержащий узел смешения стоков с подкисляющими реагентами и колонну отпарки сероводорода и аммиака, путем подачи водяного пара в низ колонны, причем на выходе паров из колонны установлены конденсатор-холодильник и сепаратор, конденсат с которого
5 возвращается в отпарную колонну, блок очистки озонированием и/или биологической очистки сточных вод с помощью штамма микроорганизмов, имеющего фенолразрушающую активность.

5. Установка по п. 4, отличающаяся тем, что дополнительно содержит линию байпаса, соединяющую исходный сульфидно-щелочной сток непосредственно с блоком
10 предварительной очистки стоков от нефтепродуктов и/или взвешенных примесей.

6. Установка по п. 4, отличающаяся тем, что на узле смешения стоков с подкисляющими реагентами в качестве подкисляющих реагентов используется углекислый газ и/или серная кислота.

15

20

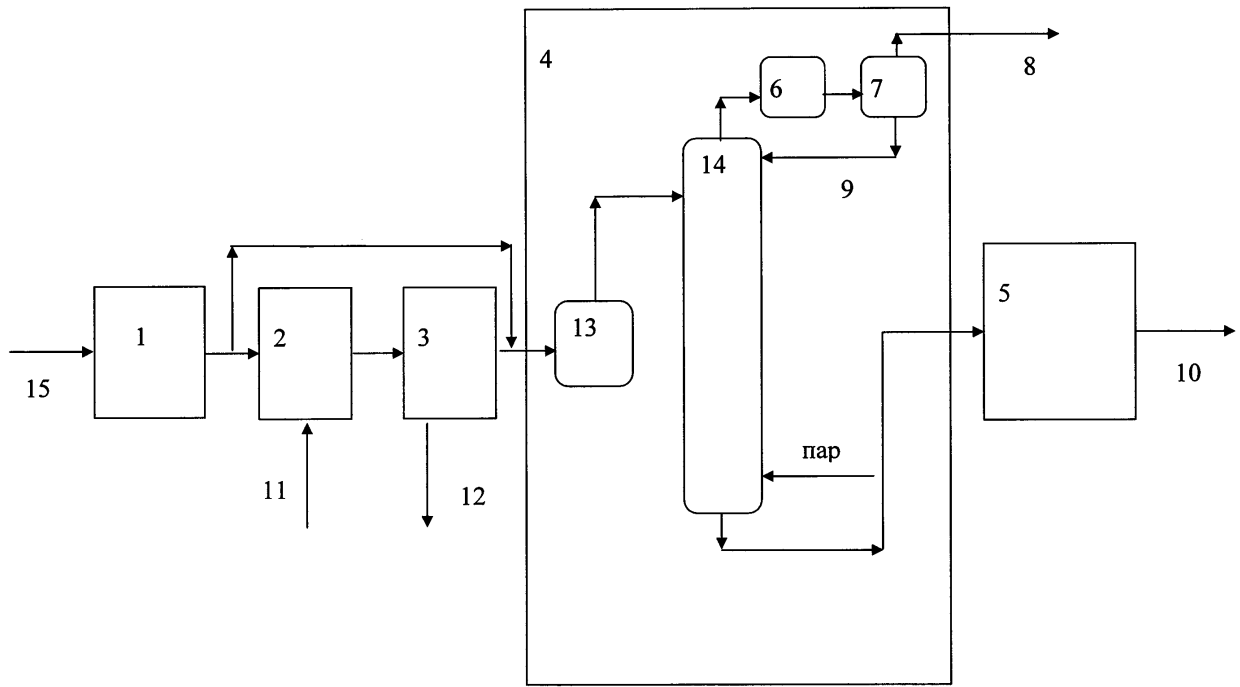
25

30

35

40

45



Фиг.1