

Технико-коммерческое предложение

Компания ООО «НПО Катализ», входящая в группу компаний НП «Группа компаний «Синтез» более десяти лет занимается разработкой и внедрением технологий жидкофазного каталитического окисления сульфида-иона в сернисто-щелочной среде (СШС), с применением металл комплексного гетерогенного катализатора.

Ниже предоставляем информацию по ООО «НПО Катализ», технологические возможности предлагаемой технологии жидкофазного каталитического окисления (ЖКО), описание катализатора марки «КАТАН» и этапы внедрения технологии очистки сточных вод. В приложении №1 представлено санитарно-эпидемиологическое заключение на гигиеническую характеристику катализаторов серии «КАТАН» и «АК».

1. ОБЩАЯ ЧАСТЬ

Современными требованиями при строительстве очистных сооружений является обязательное соответствие качества очищенной воды по широкому спектру загрязнений. Выбор схемы очистки основывается на использовании технических решений, которые отвечают условиям энергосбережения, использования минимальных земельных площадей, высокого уровня автоматизации, низких эксплуатационных затрат и др.

ООО «НПО Катализ» имеет большой опыт работы по обезвреживанию и утилизации сточных вод и газовых выбросов от сернистых и органических соединений.

ООО «НПО Катализ» разрабатывает и внедряет новые современные каталитические методы очистки водных растворов, содержащие сульфидные, аммонийные и органические соединения, не имеющие аналогов в мире. При этом достигнуты высокие результаты как в области теоретической и практической разработки гетерогенных катализаторов, так и при промышленной реализации каталитических методов очистки загрязненных водных растворов различного происхождения.

Теоретические разработки опубликованы в научных статьях, диссертационных работах, защищены патентами РФ.

Созданы несколько поколений гетерогенных металлокомплексных катализаторов окисления сернистых соединений в жидких средах, которые позволяют избежать безвозвратных потерь каталитически активных компонентов, а также исключать вторичное загрязнение очищаемой среды и отказаться от применения ядовитых компонентов.

За период с 1982 по 2014 гг. в ООО «НПО Катализ» разработаны и внедрены каталитические способы очистки от сернистых и органических соединений для различных процессов с применением гетерогенных металлокомплексных катализаторов на полимерном и минеральном носителях, отличающиеся высокими показателями активности и селективности, что обусловлено их составом и технологией изготовления.

Практическое подтверждение данных разработок, которые были разработаны и внедрены в течение 1989-2014 гг. (акты внедрений прилагаются):

- установка каталитической очистки вторичных конденсатов выпарки черных щелоков от сероводорода и меркаптанов на ОАО «Байкальский ЦБК» (производительностью 400 м³/ч, введена в эксплуатацию в 1989 г.);

- установка окисления сульфидов в белом щелоке с целью получения полисульфидного щелока на ОАО «Байкальский ЦБК», ОАО «ПО Усть-Илимский ЛПК»;

- установка каталитического жидкофазного обезвреживания газовых выбросов, прямка грязного конденсата выпарного цеха от сероводорода и меркаптанов на ОАО «Байкальский ЦБК» (производительностью 4500 м³/ч, введена в эксплуатацию в 1994 г.);

- каталитическая очистка дымовых газов ЦКРИ от сероводорода, сернистого газа, оксидов азота и пыли производительностью 50 тыс. м³/ч.

- каталитическая очистка газовых выбросов прямка дурнопахнущих вод от сероводорода, сероорганических соединений.

- Братский ЦКК – каталитическая очистка грязного конденсата установки дезодорации, производительностью 320 м³/ч (введена в 2002 г.);

- Архангельский ЦБК – разработан регламент на проектирование установки по очистке грязных конденсатов выпарных станций, производительностью 536 м³/ч, разрабатывается проект на промышленную установку;

- ТОО «АктобеСтройЭксперт», Р. Казахстан - разработаны базовые проекты на очистку пластовых вод от сульфид-иона и нефтепродуктов производительностью 1000 м³/сут. и 1800 м³/сут. (2013 г.). Разработаны проекты строительства установок – строительство установок запланировано на 2015-2016 гг.;

- ТОО «ТрейдИнтерКом», Р. Казахстан - разрабатывается процесс совместной нейтрализации и обезвреживания сернисто-щелочных стоков и установки демеркаптанации нефти (УДН);

- Разработан и внедрен способ очистки жидкофазного каталитического окисления водных растворов Химического завода ОАО «Салаватнефтеоргсинтез». Установка строится производительностью 140 м³/ч с применением металлокомплексного катализатора марки АК-Г-3;

- Разработан способ жидкофазного каталитического окисления для обезвреживания сернисто-щелочных стоков завода «Мономер» на ОАО «Салаватнефтеоргсинтез». Составлен базовый проект на разработку проекта с применением металлокомплексного катализатора марки Катан-III;

- Разработан способ жидкофазного каталитического окисления СЩС на установке цеха №8 НПЗ на ОАО «Салаватнефтеоргсинтез». Составлен базовый проект на разработку проекта установки;

- Разработана технология окисления белых щелоков с применением гетерогенного металлокомплексного катализатора на полимерной основе для внедрения технологии полисульфидной варки целлюлозы для ООО «Питкяранта Палп». Составлен технологический регламент на проектирование промышленной установки. (2013-2014 гг.).

Все вышеуказанные технологии по очистке сточных вод и в т.ч. СЩС от сероводорода, а также меркаптанов были разработаны с применением металлокомплексных катализаторов марки КАТАН, которые позволили значительно сократить объект оборудования установки и эксплуатационные затраты.

Жидкофазному окислению на твердых катализаторах, наряду с высокими скоростями процесса и селективностью, свойственны мягкие условия ведения процесса в меньших реакционных объемах. Это существенно сокращает необходимые производственные площади, капитальные, энергетические и эксплуатационные затраты и повышает эффективность производств, а также позволяет добиться высоких степеней очистки стоков и выбросов промышленных предприятий от высокотоксических соединений без применения дополнительных реагентов.

Для очистки сульфид и меркаптидсодержащих сточных вод НПЗ и целлюлозно-бумажных производств в эксплуатируемых установках используется катализатор на полимерном носителе марок Катан-I,II,III,IV. Это принципиально новые типы гетерогенных металлокомплексных катализаторов, состоящих из активных комплексов, полученных на основе оксидов металлов переменной валентности 4-8 групп с введением специальных пластификаторов, где роль носителя выполнял полиэтилен или полипропилен. Катализатор обладает высокой каталитической активностью окисления в широком интервале концентрация сульфид-и меркаптидсернистых соединений.

2. ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ

2.1 Основные показатели установки

Годовая производительность установки – 2600 куб.м/год;

Общая суточная производительность – 7,2 куб.м/сутки;

Средний часовой приток – 0,3 куб.м/час;

Режим работы установки – непрерывный, круглосуточный;

2.2 Качественный состав стоков, поступающих на очистку

Поступающие на очистку сточные воды относятся к категории смеси хозяйственно-бытовых и промышленных стоков. Характеристика сточных вод, поступающих, на очистку и требования к очищенной воде указаны в **Приложение №1и №2 к ТЗ.**

Приложение 1 к ТЗ

Показатель	Ед. изм.	Источник		
		С-300 КТ-1/1	С-100 43/103	ГФУ-2
NaOH	% мас.	13,3	8,7	1
Сульфиды	% мас.	0,005	0,004	2,86
Аммонийный азот	мг/л	610	100	3200
Фенолы	мг/л	0	25	0
Хлориды	мг/л	600	420	940
Нефтепродукты	мг/л	3,2	0	0
Мех. примеси	мг/л	0	0	0
Расход	куб.м/год	200	600	1800

Приложение 2 к ТЗ

Показатель	Значение
рН	8,5
ХПК	1000
мех. примеси	30
нефтепродукт	1600
фенол	10
аммонийный азот	13
сероводород	1,6
сух. остаток	411
сульфаты	49
хлориды	70
медь	0,003
цинк	0,005
железо	0,15
ОМЧ	1000
СВБ	100
грибы	10
токсичность	1

3. ОСНОВНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ

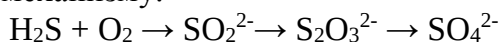
При выборе технологической схемы предъявлялись следующие основные требования:

- создание полифункционального металлокомплексного катализатора способного окислять сульфид-ион, фенолы, аммонийный азот, нефтепродукты и др. по ионному и ион-радикальному механизмам;
- использование минимальных земельных площадей под очистные сооружения;
- применение высокоэффективного энергосберегающего оборудования с долгим сроком службы, обеспечивающего надежность, стабильность работы на всех стадиях очистных сооружений;
- оптимизация капитальных и эксплуатационных затрат. Снижение себестоимости очистки м³ за счет уменьшения эксплуатационных затрат, в том числе на электроэнергию;
- простота аппаратного исполнения, полная автоматизация, легкость в обслуживании;
- быстрый срок ввода сооружений в эксплуатацию.

4. ОБОСНОВАНИЕ ВНЕДРЯЕМОЙ ТЕХНОЛОГИИ

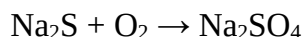
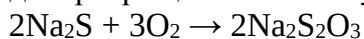
Металлокомплексные катализаторы марок КАТАН содержат различный состав металлокомплексов, полученный на основе оксидов металлов переменной валентности IV-VII групп, обладают высокой активностью.

Металлокомплексные катализаторы включают в свой состав различные оксиды ионов, металлов переменной валентности и поэтому являются многофазовыми катализаторами, где разные фазы ускоряют разные стадии суммарного жидкофазного каталитического окисления серо-содержащих соединений и др. соединений, протекающих по ион-радикальному и ионному механизмам и обеспечивающих наивысшую удельную степень их активности и производительности исследуемого процесса. Активные центры катализатора находятся на границе раздела фаз, которые обеспечивают адсорбцию и активацию сернистых соединений на одной из них. На другой – кислород, обеспечивая диффузию по решетке активных комплексов катализатора к границе раздела фаз, где они активно реагируют с сульфид - ионом и др. соединениями в довольно широком интервале pH среды (7-12,0), компонентного состава смеси и температуры (85-95⁰С) по следующему механизму:

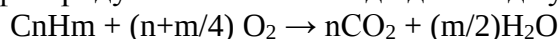


При этом сорбционный кислород на поверхности катализатора значительно повышает концентрацию его в воде, как молекулярного O₂, так и атомарного кислорода в виде ион-радикалов O²⁻, O₂⁻, O₂²⁻, которые обеспечивают ион-радикальный механизм процесса окисления субстратов, скорость которого на несколько порядков выше, чем в ионном механизме

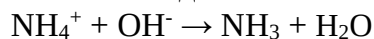
В щелочных растворах сероводород присутствует в виде сульфидов. В процессе окисления сульфиды превращаются в тиосульфаты и сульфаты:



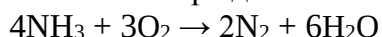
Нефтепродукты окисляются до диоксида углерода и воды:



В щелочных растворах ион аммония взаимодействует с гидроксильными ионами, при этом образуется аммиак и вода:



Аммиак при температуре 80 – 90 ⁰С частично уносится из воды потоком воздуха, частично окисляется на катализаторе до азота и воды:



Гетерогенные металлокомплексные катализаторы обладают:

- высокой каталитической активностью в широком интервале концентраций токсичных соединений в исходной среде;
- гидролитической и химической стойкостью, механической прочностью;
- широким температурным интервалом – гетерогенные катализаторы на полимерном носителе работают в температурном интервале от 2 до 98⁰С, на минеральном носителе от 60 до 400⁰С;
- технологически удобной формой товарных катализаторов в виде гранул, стружки, колец Рашига;
- широким выбором специальных марок катализаторов, обеспечивающих использование их с высокой степенью селективности и с получением товарных форм уловленных и обезвреженных сернистых соединений в виде полисульфидов, тионосульфатов и сульфатов.

Катализатор в реакторе окисления одновременно выполняет роль насадки, способствующей интенсификации массообменного процесса. Промышленная эксплуатация катализатора показала, что частичный его механический износ не сопровождается снижением каталитической активности, так при этом наблюдается обновление внешней геометрической поверхности катализатора с введением в процесс новых активных центров, находящихся в массе полимера (носителя).

Рекомендуемый катализатор, изготовленный в виде гранул, механически и гидролитически стоек в жидкофазной среде, не требует специальной стадии регенерации. Срок службы катализатора – 7-10 лет.

Очень важным фактором в процессе окисления сульфид-иона является то, какое количество катализатора участвует в процессе, т.е. этот параметр является лимитирующим. Необходимое количество катализатора обеспечивает стабильную глубину окисления.

Этот параметр подтверждается еще тем, что определенный массообмен в объеме реактора создается воздухом в слое катализатора в интервале линейных скоростей 8,0-24,0 см/с, т.е. при 50-180 кратном объемном избытке воздуха.

5. ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА

Принципиальная технологическая схема установки каталитического жидкофазного окисления сероводорода и меркаптанов в сточных водах приведена на рис. 1.

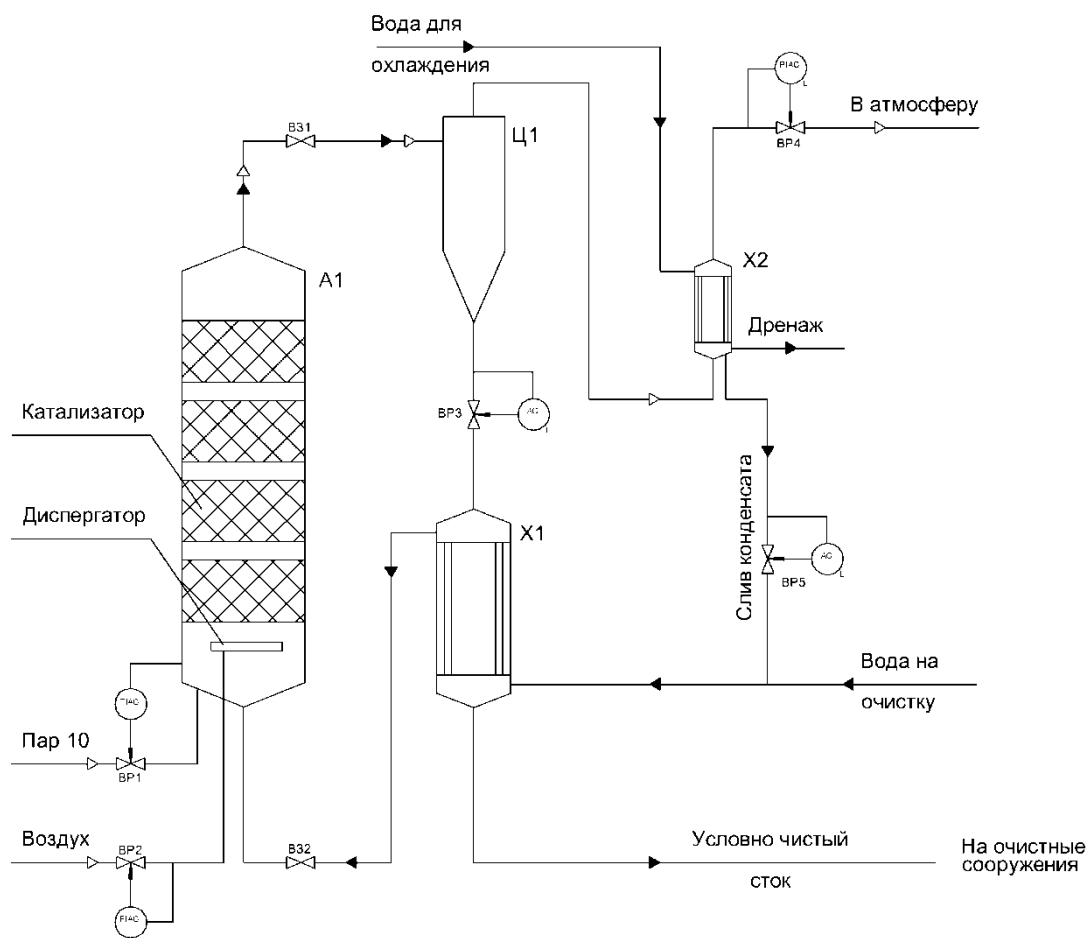


Рис. 1

A1 – аппарат;
ВЗ1-1 – вентиль запорный;
ВР1-5 – вентиль регулируемый;

Ц1 – сепаратор;
X1-2 – теплообменник.

Для очистки газовых выбросов от сероводорода, меркаптанов, диоксида серы и пыли был использован скруббер.

Скруббер каталитический (СК) создан на основе однетрубного золоуловителя, разработанного Компанией «Катализ», и предназначен для очистки газовых выбросов от золы (пыли) и сернистых соединений (диоксида серы, сероводорода, меркаптанов и др.). СК отличается от однетрубного золоуловителя тем, что содержит гранулированный катализатор и позволяет существенно увеличить степень очистки дымовых газов от оксидов серы - до 80%, меркаптанов и сероводорода 90-95%, при сохранении высокой степени золоулавливания - не менее 99,5%. В СК используется гетерогенный катализатор жидкофазного окисления сернистых соединений на полимерном носителе.

Конструкция СК обеспечивает свободное перемещение гранул катализатора в потоке абсорбента. Вся поверхность катализатора становится доступной для реагирующих веществ, почти полностью устраняется золозанос поверхности. Такой режим работы обеспечивает максимальную активность катализатора на единицу массы.

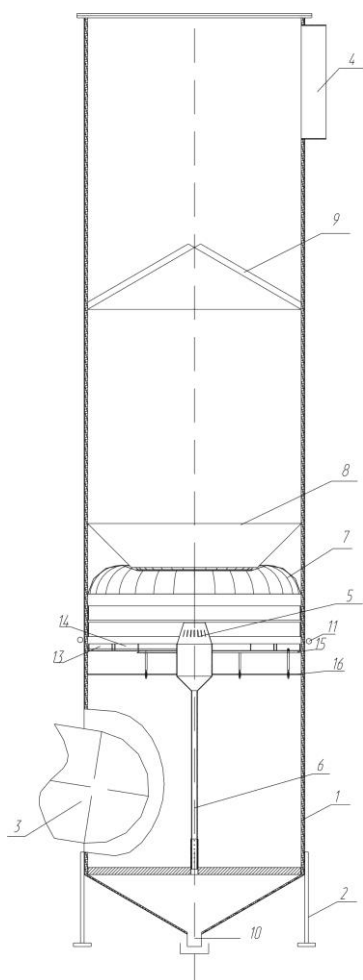


Рис. 8.2. Скруббер каталитический

- 1 – корпус; 2 – опоры;
- 3 – входной газопровод;
- 4 – выходной газопровод;
- 5 – сливная камера;
- 6 – труба для слива пульпы;
- 7 – круговой козырек;
- 8 – сборный конус;
- 9 – каплеуловитель;
- 10 – гидрозатвор для пульпы;
- 11 – коллектор;
- 12 – побудительные сопла;
- 13 – кольцевой канал;
- 14 – кольцевой канал;
- 15 – направляющий аппарат;
- 16 – диафрагма.

Для реализации предложений по окислению сернисто-щелочных стоков необходимо выполнить следующий объем работ:

Техническая характеристика:

- Номинальная производительность по дымовым газам - 80000 $\text{м}^3/\text{ч}$;
- Максимальная температура дымовых газов на входе в аппарат - 140⁰ С;

- Гидравлическое сопротивление аппарата при номинальной производительности - 1,7 кПа;

- Расход воды орошения, на слив в ГЗУ, без учёта рециркуляции, - 30000 кг/ч;

- Габаритная высота - 12,4 м;

- Габаритный диаметр - 3,1 м;

- Масса катализатора - 5200 кг.

Опыт промышленной эксплуатации каталитического скруббера показал, что внедрение его позволяет:

— обеспечить очистку газовых выбросов энергетических установок с эффективностью по золе не менее 99,5%, по SO_2 – не менее 80%, по сероводороду и сероорганическим соединениям – не менее 90-95%;

— смонтировать в корпусах большинства типов мокрых скрубберов с использованием тех же производственных площадей;

— иметь такое же сопротивление и расход воды орошения, что и у скруббера Вентури;

— не требовать каких-либо изменений в тягодутьевых устройствах, системах водоснабжения и ГЗУ;

— снизить срок окупаемости капитальных затрат на строительство скруббера каталитического за счет экономии выплат за выбросы.

По производительности СК обычно проектируется в соответствии с производительностью заменяемого очистного оборудования и составляет от 3600 до 180000 м³/ч по очищаемому газу.

Этапы разработки
1. Составление базового проекта на проектирование промышленной установки по окислению сульфид - иона сернисто-щелочных стоков
2. Разработка проекта для строительства промышленной установки по окислению сульфид-ионов в СЩС
3. Изготовление установки и монтаж
4. Шеф - монтаж
5. Пуско-наладочные работы
6. Составление инструкции по эксплуатации установки

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ЗАЩИТЫ ПРАВ ПОТРЕБИТЕЛЕЙ И БЛАГОПОЛУЧИЯ ЧЕЛОВЕКА**

САНИТАРНО-ЭПИДЕМИОЛОГИЧЕСКОЕ ЗАКЛЮЧЕНИЕ

№ 77.99.21.216.Д.009635.06.10 от 25.06.2010 г.

Настоящим санитарно-эпидемиологическим заключением удостоверяется, что продукция:
Катализатор "Катан-III" марки А и Б

изготовленная в соответствии
с ТУ38602-01-230-92 "Катализатор "Катан-III"

СООТВЕТСТВУЕТ ~~(НЕ СООТВЕТСТВУЕТ)~~ санитарным правилам
(ненужное зачеркнуть, указать полное наименование государственных санитарно-эпидемиологических правил и нормативов):
СанПиН 2.1.4.1074-01 "Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества"; ГН 2.1.5.1315-03 "ПДК химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования"; СанПиН 2.1.5.980-00 "Гигиенические требования к охране поверхностных вод"

Организация-изготовитель
ООО "Компания Катализ", 665805, Иркутская обл., г. Ангарск, Первый промышленный массив, квартал 17, стр. 2/1, Российская Федерация

Получатель санитарно-эпидемиологического заключения
ООО "Компания Катализ", 665841, Иркутская обл., г. Ангарск, а/я 4575, Российская Федерация

Основанием для признания продукции, соответствующей (не соответствующей) санитарным правилам, являются (перечислить рассмотренные протоколы исследований, наименование учреждения, проводившего исследования, другие рассмотренные документы):
Экспертное заключение №12-П от 15.12.2009 НИИ МТ РАМН

№0088132

127994, Москва, Вадковский пер., д. 18, стр. 5, 7

ГИГИЕНИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОДУКЦИИ

Вещества,
показатели (факторы)

Запах, балл
Мутность, мг/л
ПО+, мгО/л
Кадмий/ Свинец/ Никель
Хром/ Серебро/ Железо
Алюминий/ Сурьма/ Кремний
Цинк

Гигиенический
норматив
(СанПиН, МДУ, ПДК и др.)

2
1,5
5,0
0,001/ 0,01/ 0,02
0,05/ 0,05/ 0,3
0,2/ 0,005/ 10
5,0

Область применения:
для очистки природных и сточных вод

Необходимые условия использования, хранения, транспортировки и меры
безопасности:
в соответствии с ТУ38602-01-230-92

Информация, наносимая на этикетку:
в соответствии с ТУ38602-01-230-92



Заключение действительно до 26.06.2015 г.

Руководитель (заместитель руководителя)
Федеральной службы по надзору в сфере
защиты прав потребителей и благополучия
человека


Н.В. Шестопалов
М.П.

Бланк N 0088132



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ЗАЩИТЫ ПРАВ ПОТРЕБИТЕЛЕЙ И БЛАГОПОЛУЧИЯ ЧЕЛОВЕКА

САНИТАРНО-ЭПИДЕМИОЛОГИЧЕСКОЕ ЗАКЛЮЧЕНИЕ

№ 77.99.21.216.Д.009634.06.10

от 25.06.2010 г.

Настоящим санитарно-эпидемиологическим заключением удостоверяется, что продукция:
Адсорбенты-катализаторы серии "АК"

изготовленная в соответствии
с ТУ 2160-001-41778993-00 "Адсорбент-катализатор из серии "АК"

СООТВЕТСТВУЕТ ~~(НЕ СООТВЕТСТВУЕТ)~~ санитарным правилам
(неужное зачеркнуть, указать полное наименование государственных санитарно-эпидемиологических
правил и нормативов):
СанПиН 2.1.4.1074-01 "Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды
централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества"; ГН 2.1.5.1315-03
"ПДК химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-
бытового водопользования"; СанПиН 2.1.5.980-00 "Гигиенические требования к охране
поверхностных вод"

Организация-изготовитель

ООО "Компания Катализ", 665805, Иркутская обл., г. Ангарск, Первый промышленный массив,
квартал 17, стр. 2/1, Российская Федерация

Получатель санитарно-эпидемиологического заключения

ООО "Компания Катализ", 665841, Иркутская обл., г. Ангарск, а/я 4575, Российская Федерация

Основанием для признания продукции, соответствующей (не соответствующей)
санитарным правилам, являются (перечислить рассмотренные в протоколы исследования, наименование
учреждения, проводившего исследования, другие рассмотренные документы):

Экспертное заключение №12-П от 15.12.2009 НИИ МТ РАМН

№0088131

127994, Москва, Вадковский пер., д. 18, стр. 5, 7

ГИГИЕНИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОДУКЦИИ

Вещества, показатели (факторы)

Запах, балл
Мутность, мг/л
ПО⁺, мгО/л
Кадмий/ Свинец/ Никель
Хром/ Серебро/ Железо
Алюминий/ Сурьма/ Кремний
Цинк

Гигиенический норматив (СанПиН, МДУ, ПДК и др.)

2
1,5
5,0
0,001/ 0,01/ 0,02
0,05/ 0,05/ 0,3
0,2/ 0,005/ 10
5,0

Область применения:
для использования в качестве фильтрующей загрузки на стадии доочистки природных и
сточных вод

Необходимые условия использования, хранения, транспортировки и меры
безопасности:
в соответствии с ТУ 2160-001-41778993-00

Информация, наносимая на этикетку:
в соответствии с ТУ 2160-001-41778993-00



Заключение действительно до 26.06.2015 г.

Руководитель (заместитель руководителя)
Федеральной службы по надзору в сфере
защиты прав потребителей и благополучия
человека



Н.В. Шестопалов
(Ф. И. О. Подпись)
М. П.

Бланк N 0088131