

**ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН
БУХАРСКИЙ ИНЖЕНЕРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ**

На правах рукописи

УДК 665.66

НАЗАРОВ ФЕРУЗ РАЖАБОВИЧ

**«ОСОБЕННОСТИ ХЕМОСОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ
ПОПУТНОГО НЕФТЯНОГО ГАЗА ОТ СЕРОВОДОРОДА В
ПРОМЫСЛОВЫХ УСЛОВИЯХ»**

5A321401 – “Химические и нефте-газохимические технологии”

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание академической степени магистра

Научный руководитель:

доц. Базаров Г.Р.

Бухара-2016 г.

СОДЕРЖАНИЕ

	стр.
ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА I. Обзор процессов подготовки и переработки попутного нефтяного газа	11
1.1. Ресурсы и использование попутного нефтяного газа Использование попутного нефтяного газа в качестве топлива	11
1.2. Современные методы сероочистки газового сырья	15
1.2.1. Жидкофазные методы очистки	15
1.2.2. Адсорбционные методы очистки	39
Глава II. Исследования жидкофазного удаления сероводорода из газа водно-щелочным раствором	45
2.1. Методика проведения эксперимента и анализа	45
2.2. Изучение поглощения сероводорода в водно-щелочной среде	50
2.3. Исследование особенностей совместного поглощения сероводорода и углекислого газа	56
Глава III. Исследование особенностей совместного поглощения сероводорода и углекислого газа	62
3.1. Изучение каталитической регенерации щелочного поглотителя	62
3.1.1. Методика проведения эксперимента и анализа	62
3.1.2. Окисление сульфида натрия бинарной каталитической системой	65
3.1.3. Оценка коррозионной активности отработанного поглотительного раствора в сероводородсодержащих стоках	71
3.2. Изучение хемосорбционной очистки попутного нефтяного газа от сероводорода природным сорбентом	87
3.3. Методика проведения лабораторных и экспериментальных исследований	89
3.3.1. Описание лабораторной установки очистки газов от сероводорода твердофазным хемосорбентом	89
3.3.2. Экспериментальная установка очистки попутного газа	90
3.4. Методика анализов сернистых соединений в газах	92
3.4.1. Анализ поверхности катализатора до и после испытаний	92
3.5. Изучение удаления сероводорода из газа железомарганцевыми конкрециями	93
3.5.1. Результаты очистки углеводородных газов от сероводорода и меркаптанов	93
3.5.2. Исследование катализатора НЗК в процессе очистки попутного нефтяного газа от сероводорода и меркаптанов	96
3.5.3. Технологические основы адсорбционной очистки попутного нефтяного газа от сероводорода	102
ВЫВОДЫ	105
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	107

АННОТАЦИЯ

В данной диссертационной работе для определения особенности хемосорбционной очистки попутного нефтяного газа от сероводорода в промышленных условиях проведены исследования жидкофазного удаления сероводорода из газа водно-щелочным раствором, а также исследованы особенности совместного поглощения сероводорода и углекислого газа. Изучены хемосорбционная очистка попутного нефтяного газа от сероводорода природным сорбентом. Приведены технологические основы адсорбционной очистки попутного нефтяного газа от сероводорода.

АННОТАЦИЯ

Ушбу диссертация ишида кон шароитида йўлдош газларни хемосорбцион тозалаш хусусиятларини аниқлаш мақсадида олтингугуртводороддан газни суюқ фазали сувли-ишқорли эритма билан тозалаш усуллари ҳамда олтингугуртводород ва карбнат ангидритни биргаликда ютилиш хусусиятлари тадқиқ қилинган. Табиий сорбент билан йўлдош нефтли газларни хемосорбцион тозалаш усули ўрганилган. Йўлдош нефтли газларни олтингугуртдан адсорбцион тозалашнинг технологик асослари келтирилган.

SUMMARY

In this dissertation work for determination of feature of hemosorbtsionny purification of associated oil gas of hydrogen sulfide in trade conditions researches of liquid-phase removal of hydrogen sulfide from gas are conducted by water and alkaline solution, and also features of joint absorption of hydrogen sulfide and carbon dioxide are researched. Are studied hemosorbtsionny purification of associated oil gas of hydrogen sulfide with a natural sorbent. Technological bases of the adsorptive purification of associated oil gas of hydrogen sulfide are given.

Введение

Актуальность работы. Попутный нефтяной газ, выделяемый из нефти при ее сепарации на объектах добычи и подготовки, является одним из важнейших ресурсов углеводородного сырья. Значительный рост мирового потребления нефти и природного газа, наблюдаемый в последние десятилетия, наряду с истощением их запасов, требует максимально эффективного использования всех видов углеводородных ресурсов. В этой связи попутный нефтяной газ (ПНГ) рассматривается как ценный источник энергии и сырья химической промышленности.

В настоящее время по разным оценкам в мире ежегодно сжигается 100150 млрд. м³ попутного газа. [2,3]. Помимо безвозвратных потерь ценнейшего сырья, сжигание попутного газа вызывает глобальное ухудшение экологической ситуации.

Ухудшение качества нефти разрабатываемых месторождений и пополнение запасов за счет недавно открытых и осваиваемых месторождений сернистых нефтей приводит к увеличению доли сероводородсодержащего попутного нефтяного газа. Часть промысловых объектов получают сернистый попутный газ низкого давления, что затрудняет его подготовку и использование. Все эти факторы препятствуют использованию этого ценнейшего углеводородного ресурса, и сероводородсодержащий ПНГ утилизируют сжиганием на факелах, нанося значительный экологический ущерб токсичными сернистыми выбросами. Транспортирование попутного газа до объекта переработки при отсутствии системы газопроводов не представляется возможным, и в таких случаях необходимо рассматривать вопрос использования газа в пределах нефтепромысла. При любом варианте использования сернистого ПНГ (как топлива, сырья переработки) необходимо предварительное удаление сероводорода.

Существующие процессы удаления из газов сероводорода по целому ряду технологических и технико-экономических показателей не могут

быть рекомендованы для сероочистки ПНГ. Поэтому разработка новых подходов к проблеме рационального использования попутного газа и технологий его подготовки является актуальной задачей. Одними из наиболее простых для обессеривания газов является группа хемосорбционных процессов с применением как жидких, так и твердых поглотителей.

Цель работы: Исследование хемосорбционного удаления сероводорода из попутного нефтяного газа в нефтепромысловых условиях.

• **Основные задачи исследований:**

- изучение совместного поглощения сероводорода и диоксида углерода водно-щелочным раствором из газовой среды;
- определение основных закономерностей их реакций в процессе жидкофазной хемосорбционной очистки газа;
- изучение каталитической реакции окисления кислородом сульфида натрия для процесса регенерации щелочного раствора, образуемого при поглощении сероводорода;
- оценка возможности утилизации отработанного щелочного раствора;
- изучение хемосорбционного процесса удаления сероводорода на твердофазном металлооксидном сорбенте.

• **Методы решения поставленных задач.**

- Анализ процесса совместного поглощения сероводорода и диоксида углерода водно-щелочным раствором из газовой среды;
- Исследование основных закономерностей реакций в процессе жидкофазной хемосорбционной очистки газа;
- Исследование каталитической реакция окисления кислородом сульфида натрия для процесса регенерации щелочного раствора, образуемого при поглощении сероводорода;
- Определить возможности утилизации отработанного щелочного раствора;

- Исследование хемосорбционного процесса удаления сероводорода на твердофазном металлооксидном сорбенте.

Научная новизна:

- установлены особенности совместного поглощения сероводорода и диоксида углерода водным раствором гидроксида натрия при их различной концентрации в газовой смеси, выявлена роль вторичной реакции карбоната натрия, образуемого при поглощении диоксида углерода, с сероводородом;
- определены закономерности процесса поглощения сероводорода из попутного нефтяного газа твердофазным природным металлооксидным хемосорбентом (железо-марганцевыми конкрециями), изучена фазовая-структура исходного и отработанного хемосорбента.

Практическая значимость.

- разработаны технологические основы процессов жидкофазной и твердофазной хемосорбционной очистки попутного нефтяного газа от сероводорода;
- Даны рекомендации по применению разработанных хемосорбционных технологий для удаления сероводорода из попутного газа на нефтепромысловых объектах.

Публикации.

Результаты исследований по данной диссертации опубликованы в следующих статьях и доложены в нижеследующих конференциях:

1. “Замонавий ишлаб чиқаришнинг муҳандислик ва технологик илмий амалий муаммолари” мавзусида профессор-ўқитувчилар, катта илмий ходим-изланувчилар ва магистрлар илмий амалий анжуман материаллари (2015 йил 7-10 апрел). Перспективы развития мирового рынка сжиженного природного газа. Магистрант 3-14 КНГКТ Гимранов И.Ш., доц. Г.Р. Базаров. стр. 247-249.
2. “Замонавий ишлаб чиқаришнинг муҳандислик ва технологик илмий амалий муаммолари” мавзусида профессор-ўқитувчилар, катта илмий

ходим-изланувчилар ва магистрлар илмий амалий анжуман материаллари (2015йил 7-10 апрел). Хранение сжиженных углеводородных газов. Магистрант 3-14 КНГКТ Гимранов И.Ш., доц.Г.Р.Базаров. стр.256-258.

3. Научно-методический журнал. Наука, техника и образование. феврал 2016, № 2 (20). Изучение аппаратов и технологий хранения сжиженных природных газов Базаров Г.Р. , Мирзаев С.С., Гимранов И.Ш стр.28-30.

Объём работы.

Магистерская диссертация состоит из введения, трёх глав, выводов и списка литературы. Объём магистерской диссертации состоит из 107 страниц, в том числе 17 рисунков и 8 таблиц и список использованной литературы из 32 наименований и электронных сайтов.

Доклад Президента Республики Узбекистан Ислама Каримова на расширенном заседании Кабинета Министров, посвященном итогам социально-экономического развития страны в 2015 году и важнейшим приоритетным направлениям экономической программы на 2016 год [1].

- В повестке дня расширенного заседания Кабинета Министров – итоги экономического и социального развития страны за истекший 2015 год и утверждение важнейших приоритетов развития экономики страны на 2016 год.

- Анализируя поступательное продвижение страны по пути демократических преобразований и устойчивого развития, мы имеем все основания заявить о том, что в истекшем году сделаны решительные шаги в осуществлении принципиально важных реформ, направленных на достижение нашей главной цели – выйти на уровень развитых демократических государств мира с сильной социально ориентированной экономикой, обеспечивающей достойный уровень и качество жизни наших людей.

- Речь, прежде всего, идет о реализации всесторонне продуманной Программы, направленной на обеспечение глубоких структурных преобразований, надежной защиты интересов частного предпринимательства и малого бизнеса и, что принципиально важно, – в законодательном, нормативно-правовом и практическом, как это предусмотрено в нашей Конституции, обеспечении приоритетной роли частной собственности, поступательного сокращения присутствия государства в экономике Узбекистана.

- Признано целесообразным на этом этапе нашего развития под прямым управлением государства сохранить только предприятия, осуществляющие добычу и переработку углеводородного сырья, драгоценных и цветных металлов, урана, а также стратегические инфраструктурные отрасли естественных монополий – железные и

автомобильные дороги, авиационные перевозки, генерирование электроэнергии, электрические и коммунальные сети.

- Была поставлена задача и созданы условия для массовой продажи государственных активов, в первую очередь иностранным инвесторам. Так, по «нулевой» выкупной стоимости было реализовано на конкурсной основе новым инвесторам 506 имущественных комплексов с принятием инвесторами инвестиционных обязательств в размере около 1 триллиона сумов и 40 миллионов долларов США, а также созданием около 22 тысяч новых рабочих мест.

- Среди введенных в строй объектов особо хотел бы отметить построенный совместно с южнокорейскими инвесторами и специалистами Устюртский газохимический комплекс на базе месторождения Сургиль. Этот комплекс стоимостью свыше 4 миллиардов долларов является одним из самых современных высокотехнологичных и крупных производств в мире. Его ввод в эксплуатацию позволит получать ежегодно 83 тысячи тонн полипропилена, который до этого импортировался в республику, увеличить объем производства полиэтилена в 3,1 раза, трудоустроить более 1 тысячи высококвалифицированных специалистов.

- Определяя основные приоритеты социально-экономического развития нашей страны на 2016 год, мы не можем не учитывать серьезные проблемы, возникающие в связи с продолжающимся глобальным кризисом, резким сокращением спроса, неопределенностью и существенно возросшей жесткой конкуренцией на мировых рынках, падением темпов роста производства и всеми вытекающими отсюда последствиями, коснувшимися большинства государств в мире.

- В этой связи непростые проблемы, стоящие перед нами в 2016 году, диктуют необходимость полного отказа от изживших себя методов инерционного прогнозирования от достигнутого уровня, полагаясь на средние показатели развития.

- Главным ориентиром для нас должно быть непрерывное технологическое и техническое обновление производства, а также постоянный поиск внутренних резервов, осуществление глубоких структурных преобразований в экономике, модернизации и диверсификации промышленности.

- Иначе говоря, само время требует перейти на последовательные 3-4-стадийные циклы переработки сырья в востребованную на мировом рынке продукцию по схеме: базовое сырье – первичная переработка (полуфабрикаты) – готовые материалы для промышленного производства – готовая продукция для конечного потребления.

- При этом возникает необходимость при разработке и реализации программ проследить полный цикл глубокой переработки по каждому виду первичного сырья – полуфабриката вплоть до готовой продукции конечного потребления.

- Словом, нужно обеспечить прогнозирование всего цикла организации производства – от сырья до готовой продукции с обоснованием целесообразности и окупаемости затрат.

- Как показывают расчеты, в результате выпуска продукции с высокой добавленной стоимостью объемы производства нефтегазохимической продукции могут быть увеличены с освоением новых ее видов к 2030 году в 3,2 раза, изделий из цветных металлов – в 2,2 раза, из черных металлов – в 2,3 раза, продукции химической промышленности, включая минеральные удобрения, – в 3,2 раза.

- Наряду с этим рост производства современной готовой продукции с высокой добавленной стоимостью, востребованной на внешних рынках, станет основой устойчиво высоких темпов роста ее экспорта.

- Надо сказать, что эта работа в стране уже начата. Однако она требует кардинально нового программного комплексного подхода, с тем чтобы по

каждому перспективному виду сырья и полуфабрикатов, обладающих высоким потенциалом, иметь конкретную программу глубокой переработки, рассчитанную на 2020, 2025, 2030 годы.

- У нас сегодня есть все основания, исходя из глубокого анализа тенденций развития мировой экономики, реальной оценки наших ресурсов и возможностей, поставить перед собой целевую задачу – не менее чем в 2 раза увеличить к 2030 году объем валового внутреннего продукта нашей страны.

ГЛАВА I. Обзор процессов подготовки и переработки попутного нефтяного газа

Традиционно попутный газ перерабатывается с получением сухого топливного газа, сжиженных газов и широкой фракции лёгких углеводородов на ГПЗ. Такая схема реализована на газоперерабатывающих предприятиях России компаниями «Газпромнефть», «Лукойл», «Сибур» и др. [3].

Производство синтетического жидкого топлива (за рубежом такие технологии известны под аббревиатурой GTL — gas to liquid) является на сегодня наиболее перспективным направлением газопереработки [4]. Несомненно, важными являются также производство из природного газа синтез-газа с последующим получением метанола, оксигенатов, а также производство ароматических углеводородов (процесс «Циклар») [5].

Производство низших олефинов из газового сырья классическим пиролизом или через получение метанола для выпуска полимеров и другой продукции нефтехимии является наиболее крупнотоннажным потребителем углеводородных газов [6]. Возрастает объём использования сжиженных газов, выделенных из природного или попутного газа, в качестве газомоторного топлива.

Все без исключения вышеуказанные процессы переработки и использования газового сырья требуют предварительного удаления сернистых соединений, и в первую очередь, сероводорода и меркаптанов.

1.1. Ресурсы и использование попутного нефтяного газа

Использование попутного нефтяного газа в качестве топлива

Попутный нефтяной газ — это, прежде всего, высококалорийное и экологически чистое топливо. Попутный нефтяной газ содержит больше тяжёлых алканов по сравнению с природным газом, поэтому выделяет при сгорании больше энергии на единицу объёма, и этим он более удобен как газовое топливо.

Можно выделить несколько направлений использования ПНГ в качестве топлива [7]:

- а) Для выработки электроэнергии на ГПЭС, для выработки тепла для обогрева зданий, линий-воздухоподогрева автомобилей, подогрева нефти;
- б) Сжиженной пропанобутановой смеси — в качестве топлива для автомобилей, газомоторных двигателей, для поставки в населённые пункты для бытовых и производственных нужд;
- в) Дизельного топлива — в качестве топлива для автомобилей;
- г) Газового бензина — для поставки в танк-контейнерах до потребителей.

Топливо для энергетических установок

В последние годы, вводимые в разработку месторождения - это, как правило, месторождения с небольшими запасами, которые расположены на неосвоенных, удаленных от инфраструктуры и потребителей территориях. В этих условиях утилизация газа по традиционной схеме, требующей строительство объектов подготовки, компремирования и транспортировки газа на далекие расстояния, становится нерентабельной. Тем более что все чаще компаниям приходится иметь дело с такими небольшими объёмами запасов газа, для утилизации которых невыгодно строить компрессорные станции. Более рациональными, как с экономической, так и с экологической точки зрения, в данном случае являются технологии, позволяющие вырабатывать электроэнергию из попутного газа на месте [8].

Автомобильное топливо

Сжиженная пропанобутановая смесь получила широкое распространение в качестве автомобильного топлива. Наряду с газами нефтеперерабатывающих заводов попутный нефтяной газ содержит большое количество пропана и бутана, и является их источником. Сжиженный газ обычно имеет теплоту сгорания около 46,1 МДж/кг, что выше, чем 42,5 МДж/кг для дизельного топлива и 43,5 МДж/кг для бензина

[9]. Однако количество энергии на единицу объёма составляет 26 МДж/л, что меньше чем как для бензина, так и для дизельного топлива. При горении пропанобутановая смесь выделяет меньше сажи, окислов азота, оксида¹ углерода [10].

Применение компонентов попутного нефтяного газа в химической промышленности

Попутный нефтяной газ - не только высококалорийное топливо, но и ценное сырьё для нефтехимической и химической промышленности. Возможности его использования шире, чем у природного газа, за счет богатого состава. ПНГ содержит много этана, пропана, бутана и более тяжёлых углеводородов, необходимых для получения мономеров, синтетических каучуков и многих других продуктов [8, 11].

Углеводороды C_3 и более тяжёлые, вплоть до C_7 - C_8 изомеров, подвергаются термическому пиролизу. Первоначально смесь углеводородов с водяным паром (для замедления реакций конденсации и образования кокса) подогревают до 500 - $600^\circ C$, затем смесь поступает в пирозмеевик с температурой до $850^\circ C$. Время пребывания углеводородов в зоне реакции $0,30,5$ секунды. Состав продуктов пиролиза зависит от исходного сырья, но в среднем печь пиролиза даёт 20% метана, 32—33% этилена, 15-16% пропилена, 10% составляет бутилен-бутадиеновая фракция, от 7 до 18% жидких продуктов пиролиза. Также в меньших количествах присутствуют этан, ацетилен и метил ацетиленовая фракция, тяжёлые смолы. Для разделения компонентов используют ректификацию под давлением. В пиролизном конденсате содержится 60—70% процентов ароматических соединений. Этот конденсат гидрируют для того, чтобы избавиться от стирола и диеновых продуктов, очищают от сернистых соединений нагревом до $340^\circ C$ на кобальто- молибденовом катализаторе. В результате образуется сероводород и чистая смесь C_6 - C_8 , которая направляется на гидродеалкилирование. После этой стадии образуются этан, метан и бензол [11].

Таким образом, основными продуктами переработки ПНГ методом пиролиза являются этилен, пропилен и бензол.

В докладе [12] представлен способ получения олефинов и синтез-газа из ПНГ в комбинированном процессе оксипиролиза. На первой стадии углеводородное сырьё нагревают в присутствии небольших добавок кислорода.

При этом происходит дегидрирование и деструкция углеводородов C_2^+ (оксипиролиз) с образованием преимущественно олефинов и метана с одновременным получением синтез-газа. Продукты первой стадии без разделения направляют в каталитический реактор, в котором олефины подвергаются олигомеризации в жидкие углеводороды или функционализации в жидкие продукты. После отделения жидких продуктов основными компонентами газовой среды будут CH_4 , H_2 и CO . Эту смесь газов отправляют на газофазное парциальное окисление, что обеспечивает более полную переработку метана.

Применение компонентов ПНГ в качестве охладителей

Чистый пропан или смеси пропана и изобутана имеют пренебрежимо малую угрозу озоновому слою и потенциал глобального потепления, поэтому могут служить заменой хлор и фторсодержащим хладагентам [13]. Очевидным- недостатком использования пропанобутановой смеси в качестве хладагента является пожароопасность компонентов.

Утилизация попутного газа с целью увеличения нефтеотдачи

Закачка попутного газа в пласт позволяет повысить производительность нефтяных скважин и снизить обводнённость продукции. В ряде случаев отмечается переход скважин на фонтанирующий метод добычи [14]. В связи с падением уровня добычи нефти и увеличением обводнённости продукции на уникальных месторождениях и освоении месторождений небольшого размера удалённых от газо- и нефтепроводов, закачка ПНГ в пласт будет отличным способом его утилизации.

1.2. Современные методы сероочистки газового сырья

Газовое сырьё, нуждающееся в сероочистке, - это природные газы, попутные нефтяные газы, коксовый и топливный газы, биогазы, в том числе газы со свалок, и другие. Серосодержащие компоненты в газах токсичны и коррозионно-агрессивны, поэтому перед использованием эти газы необходимо подвергнуть сероочистке. Сероочистка может быть произведена с помощью химических реакций без предварительного поглощения газов, однако подобные процессы требуют высоких температур, жестких условий работы каталитического реактора для достижения требуемых показателей. Поэтому установки гетерофазной каталитической конверсии сероводорода приемлемы для эксплуатации в составе крупных газоперерабатывающих предприятий. Более перспективными для внедрения в условиях нефтяного месторождения представляются методы, основанные на извлечении сероводорода из газового потока различными поглотителями [15].

Сорбционные методы можно условно отнести к двум группам — абсорбционные и адсорбционные. Каждый из них включает методы, как физического поглощения извлекаемых компонентов, так и их химического связывания. В данной части обзора будут рассмотрены сначала абсорбционные, а затем адсорбционные методы очистки. Для удобства восприятия в абсорбционных методах способы на основе химической и на основе физической природы поглощения не будут рассматриваться последовательно.

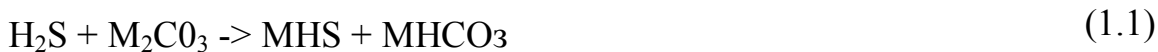
1.2.1. Жидкофазные методы очистки

Очистка растворами карбонатов

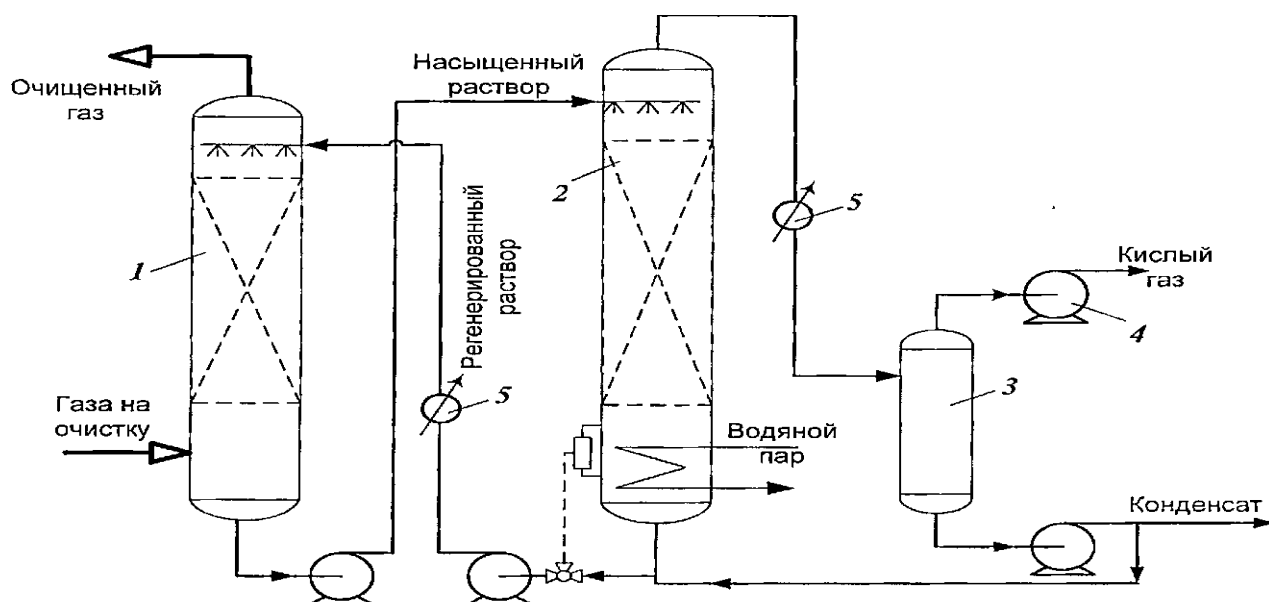
Эти процессы основаны на хемосорбционной активности водных растворов карбонатов натрия и калия по отношению к основным серосодержащим соединениям газа (кроме меркаптанов). Процесс совершенствуют путем добавок к поглотителю различных активирующих

добавок, повышающих его поглотительную способность и снижающих его коррозионную активность и пенообразование [16].

При контакте этих растворов с сернистыми соединениями газа и оксидом углерода образуются соединения, легко разлагающиеся при регенерации:



В вакуум-карбонатном процессе очищаемый газ контактируется в насадочном противоточном абсорбере с разбавленным раствором карбоната натрия (Рисунок 1.1). Насыщенный раствор подаётся вверх отпарной колонны, где регенерируется вакуумной отгонкой кислых компонентов. Регенерированный раствор забирается с низа отпарной колонны, проходит через холодильник раствора и возвращается в абсорбер. Газы, выходящие с верха отпарной колонны состоят из H_2S , CO_2 и водяных паров [17]. Растворимость солей в воде возрастает при увеличении температуры, поэтому для очистки могут быть использованы более концентрированные растворы. Поскольку растворимость солей калия в воде выше растворимости солей натрия, наибольшее распространение получил поташ-процесс. В этом процессе в качестве поглотителя используют 25-35%-й раствор K_2CO_3 , очищающий газ от H_2S , CO_2 , COS и CS_2 . Сорбция проводится при температуре 110-115° С и давлении 2—8 МПа. Регенерацию насыщенного раствора осуществляют практически при тех же температурах (115-120° С), но при пониженном давлении, близком к атмосферному (или даже под вакуумом).



1 — абсорбер, 2 - отпарная колонна, 3 - сборник конденсата, 4 - вакуум насос, 5 — холодильник

Рисунок 1.1. Схема вакуум-карбонатного процесса очистки газа.

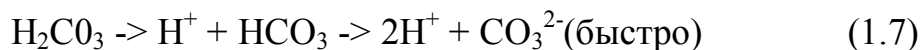
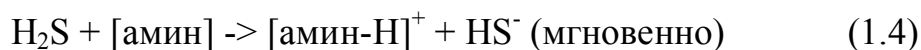
Процесс очистки горячим поташом применяют для газов с высоким содержанием CO_2 и общей концентрацией кислых газов выше 5-8%.

CO_2 присутствующий в газах не является нежелательным компонентом при сероочистке, поскольку он необходим для создания обратимости процесса при регенерации абсорбента [18]. С другой стороны процесс имеет ограничение по парциальному давлению углекислоты в исходном газе, которое определяет остаточное содержание сероводорода в очищенном газе [19].

Аминоочистка

Классическим способом очистки газов от $\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$ является этаноламиновая очистка. Процесс заключается в поглощении водными растворами этаноламинов H_2S и CO_2 при температурах 10-60° С и регенерации аминов при нагревании до 110-130° С.

Алкоаноламины легко вступают в реакцию с кислыми газами H_2S и CO_2 , при этом протекают следующие реакции:



Все амины реагируют с H_2S одинаковым образом с образованием гидросульфида или сульфида амина, причём реакция классифицируется как мгновенная. Первичные и вторичные амины могут реагировать с CO_2 с образованием карбамата (реакция 1.5). Кроме того, с CO_2 образуются карбонаты и бикарбонаты аминов, но образованию их предшествует медленная реакция (1.6): растворение CO_2 в воде с образованием угольной кислоты. Карбаматы аминов — нестойкие соединения и в щелочной среде они медленно разлагаются с образованием бикарбоната [20].

У третичного алканоламина нет подвижного N-H водорода, поэтому невозможно протекание быстрой реакции с образованием карбамата, а взаимодействие осуществляется через медленную стадию образования и диссоциации угольной кислоты. Таким образом моно- и диэтанол амины извлекают из газов, как сероводород, так и диоксид углерода, а триамины — только сероводород.

Моноэтанол аминовый процесс очистки газов является старейшим, до конца 1950-х годов он был практически единственным процессом очистки газов от вредных кислых примесей. При температурах $20-40^\circ \text{C}$ и повышенном давлении равновесие реакций сдвинуто вправо (т. е. идёт поглощение кислых газов), а при температуре $105-130^\circ \text{C}$ и давлении, близком к атмосферному, происходит регенерация поглотителя и выделение кислых газов. Обычно применяют 15-20% -ные растворы моноэтанол амина (МЭА), а также смеси моно- и диэтанол амина (ДЭА).

Принципиальная технологическая схема установки этанол аминовой очистки газов от H_2S и CO_2 представлена на Рисунке 1.2.

При очистке газов содержащего COS наряду с H₂S и CO₂, в абсорбере может быть предусмотрена зона поглощения и гидролиза COS, состоящая из пяти-восьми тарелок, куда подаётся регенерированный раствор амина с повышенной температурой 70-80° С. В производственных схемах аминовой очистки газа, предусматривается также система фильтрации раствора и ввода антивспенивателя в систему.

Достоинствами моноэтаноламиновой очистки являются высокая скорость поглощения кислых газов, низкая стоимость реагентов, легкость регенерации и низкая растворимость углеводородов. При всех достоинствах МЭА-процесс имеет ряд существенных недостатков, основными из которых являются: необратимое образование химических соединений МЭА с COS, CS₂ и, при высокой температуре, с CO₂.

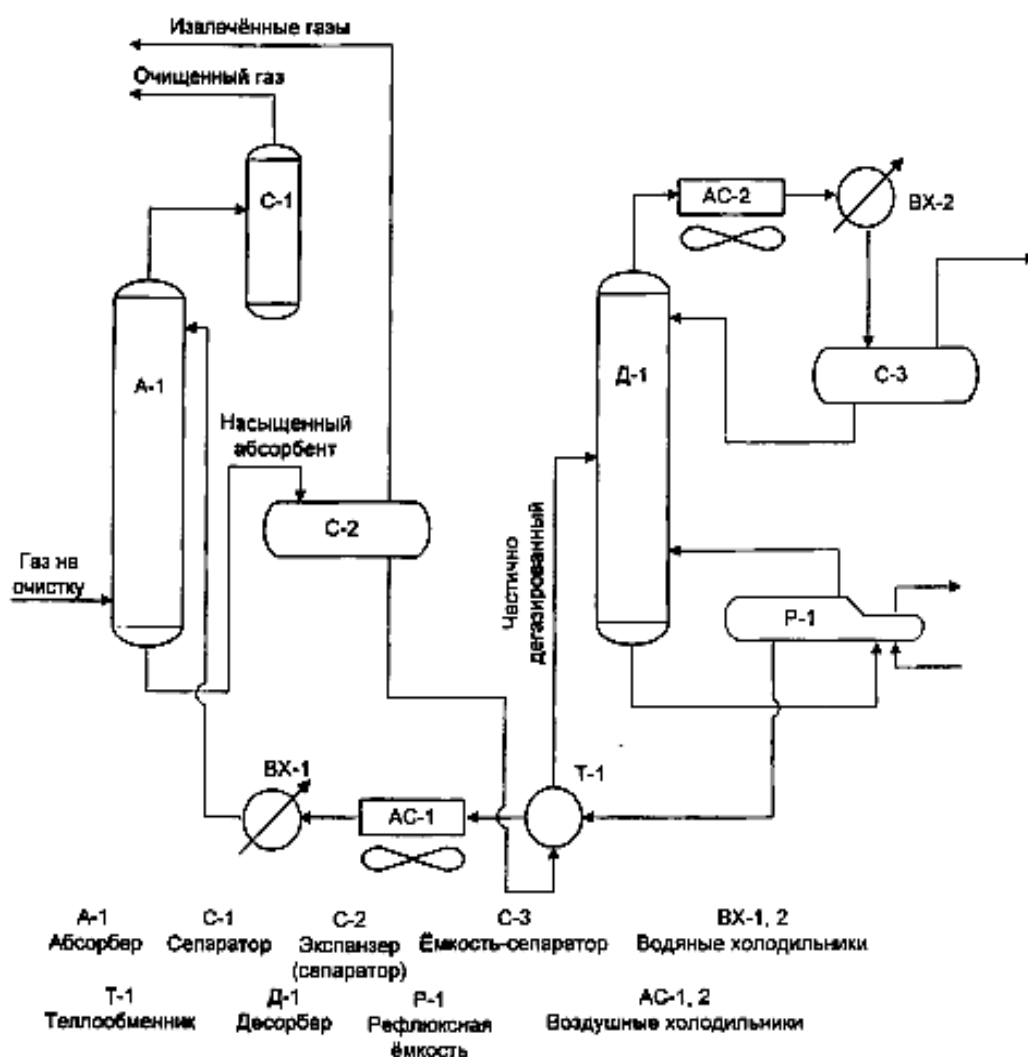


Рисунок 1.2. Общая схема процесса этаноламиновой очистки.

Селективными абсорбентами для сероводорода служат также диэтаноламин (ДЭА), метилдиэтаноламин (МДЭА), диизопропаноламин (ДИПА) и пространственно загруженные амины, используемые в процессе Flexsorb. Эти абсорбенты более или полностью устойчивы к действию COS, CS₂ и CO₂, меньше подвергаются уносу. Недостатками являются меньшая химическая активность и поглощающая способность [18-21].

Диэтаноламиновый процесс очистки газов стал широко использоваться, поскольку он лишен недостатков присущих МЭА. В частности, этот процесс используется для очистки газов, содержащих COS и CS₂, так как образует с ними соединения, легко гидролизующиеся при повышенных температурах с выделением H₂S и CO₂.

Существует две разновидности ДЭА-процесса: обычный ДЭА-процесс (концентрация ДЭА в растворе 20-25%, поглотительная способность 0,6-0,8 моль/моль) и ДЭА-SNPA процесс (концентрация ДЭА в растворе 25-35%, поглотительная способность 1,0-1,3 моль/моль). Первый обычно используют при парциальном давлении кислого газа в сыром углеводородном газе порядка 0,2 МПа и выше, второй — при парциальном давлении выше 0,4 МПа.

Обладая неоспоримыми преимуществами перед МЭА-процессом, ДЭА-процессы тем не менее, не лишены ряда существенных недостатков, к числу которых следует отнести:

- более высокую стоимость ДЭА;
- меньшую поглотительную способность, чем у МЭА (так как мольная масса ДЭА в 1,7 раза больше, чем у МЭА);
- для одинаковой с МЭА степени очистки требуются большие скорости циркуляции растворителя. Для того чтобы избавиться от этого недостатка используют схему с разделёнными потоками абсорбента.

Наиболее важными преимуществами ДЭА очистки по сравнению с очисткой МЭА являются следующие:

- обеспечение тонкой очистки газов в присутствии COS, CS₂ и тяжелых углеводородов;
- более легкая регенерация абсорбента, благодаря меньшей прочности образующихся при хемосорбции соединений;
- меньшая вспениваемость при очистке газа с повышенным содержанием тяжелых углеводородов, так как абсорбция проводится при температурах на 10-20° С выше, чем в МЭА-процессе.

В усовершенствованном французской фирмой SNPA ДЭА способе очистки существенно увеличена массовая доля ДЭА в поглотительном растворе - до 40% и степень насыщения амина кислыми газами — до 1,1 моль/моль. Этот усовершенствованный способ в настоящее время широко и успешно применяется при очистке сернистых газов. Одна из крупнейших установок очистки газа ДЭА SNPA-процессом мощностью по газу 2,7 млрд. м³/год, содержащему 19% H₂S (после очистки содержание H₂S в газе составляет 5,7 мг/м³), построена на месторождении Вайтни-Каньон (США).

Дигликольамин HOCH₂CH₂OCH₂CH₂NH₂ в основном используется в виде 50-70% водного раствора. Как и в случае с МЭА из-за проблем с коррозией ДГА-процесс не позволяет применять степень поглощения кислых газов выше 0,35 моль кислого газа на моль амина. Очистка газовых потоков с высоким парциальным давлением кислых газов может в некоторых случаях привести к увеличению температуры абсорбера выше 93° С. За счёт этого увеличивается давление кислых газов над раствором. ДГА имеет тенденцию предпочтительно реагировать с CO₂ нежели с H₂S. Он также имеет более высокое значение pH, чем МЭА-процесс и, следовательно, позволяет достичь высокой очистки от H₂S, за исключением случаев, когда существует высокое отношение CO₂ к H₂S. ДГА имеет несколько чётко выраженных преимуществ над другими аминами, заключающихся в том, что более высокие концентрации в растворе приводят к меньшей циркуляции поглотителя, а также к более низкой

температуре замерзания (из-за низкого барьера вращения вокруг связи С-О). К тому же, ДГА будет с меньшей вероятностью необратимо реагировать с COS , CS_2 , SO_2 и SO_3 . В действительности, ДГА имеет известную, но не измеренную способность поглощать COS также как и метил- и этил-меркаптаны. Одним из основных недостатков ДГА является высокая теплота реакции как с CO_2 (1973 Дж/г) так и с H_2S (1568 Дж/г) [21].

В последние годы во всём мире высокую популярность приобрела аминовая очистка с помощью третичного метилдиэтанолamina. У процесса на основе чистого раствора МДЭА нет чётко установленных условий применения, как для ранее упомянутых аминов. Это имеет место из-за гибкости и разносторонности МДЭА, и вследствие этого широкого диапазона его применения. Обычная используемая концентрация МДЭА в воде — 20-50%. Растворы с меньшей концентрацией обычно используются в случаях с очень низким давлением и требуемой высокой селективностью. Благодаря гораздо меньшим проблемам с коррозией [18] отношение количества поглощённого кислого газа к количеству амина может достигать 0,7-0,8 моль/моль при применении оборудования из углеродной стали. Контакт кислорода с МДЭА приводит к образованию коррозионных кислот, которые, если их не удалять из системы, могут привести к накоплению в ней сульфида железа. МДЭА имеет ряд выраженных преимуществ над первичными и вторичными аминами, которые включают меньшее давление паров, меньшую, благодаря квазифизическому характеру абсорбции, теплоту реакции, большую стойкость к разложению, - меньшие коррозионные проблемы и селективность к H_2S в присутствии CO_2 . В настоящее время огромное преимущество, которым обладает МДЭА по сравнению с другими аминами это хорошая селективность к H_2S в присутствии CO_2 . При высоких соотношениях $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ основная часть CO_2 может пройти через абсорбер в товарный газ (кроме газа для магистральных трубопроводов) с удалением большей части

H_2S . Селективная абсорбция H_2S может быть улучшена оптимизацией конструкции абсорбера для получения времени нахождения жидкости в тарелке в диапазоне 1,5-3,0 секунд и увеличением температуры в абсорбере. Оба этих условия способствуют абсорбции H_2S при подавлении абсорбции CO_2 .

Процесс хемосорбции на основе диизопропаноламина предусматривает использование водного раствора, содержащего до 40% ДИПА. Применение ДИПА обеспечивает тонкую очистку газа от H_2S (до $1,5 \text{ мг/м}^3$) и CO_2 (до 0,01%) при низкой растворимости в нем углеводородов. При этом извлекается до 50% COS и RSR . ДИПА легко регенерируется, потери его при регенерации вдвое ниже, чем у МЭА, расход пара при этом ниже, он не корродирует аппаратуру. Недостаток ДИПА — высокая стоимость, тем не менее, этот способ широко применяется за рубежом [22, 23].

Корпорацией ExxonMobil разработана технология Flexsorb, в которой попользуются, пространственно затруднённые амины [24-26]. Несмотря на то, что эти амины вторичные (см. стр. 15), они не взаимодействуют с CO_2 с образованием карбаматов, поскольку заместители, один из которых, будет дестабилизировать образующийся карбамат. В то же время, такие амины легко присоединяют протон, получаемый из Бренстедовских кислот, к которым относится сероводород. Таким образом, достигается высокая селективность поглощения H_2S по отношению к CO_2 . Методы Flexsorb обеспечивают преимущества, сходные с преимуществами МДЭА-методов: глубокая очистка от H_2S ; возможность применения этого абсорбента на существующих установках аминочистки с небольшой модификацией оборудования, или даже без его модификации, с целью снизить энергетические затраты.

Широко распространена очистка смесями- аминов. Главным образом это смеси МДЭА и ДЭА или МЭА используемые для улучшения поглощения CO_2 метилдиэтаноломином [27]. Такие процессы называются'

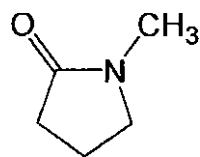
процессами, основанными на МДЭА, где добавочными аминами являются ДЭА или МЭА. Добавочный амин, как правило, составляет менее 20 мольных %. При меньших долях МЭА и ДЭА общая концентрация амина может достигать 55 масс. % без применения особого коррозионно-устойчивого оборудования [28]. Однако в зависимости от задачи, доля дополнительного амина в смеси может быть и выше: если наряду с H_2S требуется полное извлечение CO_2 , то мольное соотношение МДЭА/ДЭА должно быть примерно в два раза ниже, чем мольное соотношение H_2S/CO_2 в исходном газе [18].

Процессы на основе МДЭА обычно используются для увеличения способности абсорбции CO_2 в случаях, когда МДЭА-процесс позволяет «проскочить» абсорбер слишком большому количеству CO_2 . Аминные смеси чрезвычайно удобны для очистки низконапорных газов, поскольку МДЭА не способен извлечь достаточное количество CO_2 для достижения требований для транспортировки по трубопроводам. При высоких давлениях аминовые смеси имеют небольшое, или вовсе не имеют, преимущество перед МДЭА- процессом. Процессы на аминовых смесях особенно успешны для случаев, когда содержание CO_2 в очищаемом газе увеличивается со временем из-за старения месторождения.

Физическая абсорбция

Физическая абсорбция основана на растворении сероводорода, и возможно других серосодержащих соединений в абсорбенте, благодаря сильным межмолекулярным взаимодействиям. Десорбция происходит при повышенной температуре и пониженном давлении, поэтому, как правило, используются малолетучие абсорбенты. Для процессов физической абсорбции предложено большое количество соединений различных классов: алифатических спиртов, простых и сложных эфиров, гетероциклических соединений.

Очистка CH_3 -метил-пирролидоном (НМП). Это высокополярный, апротонный растворитель, хорошо растворяет сероводород, CO_2 , RSH , углеводороды.

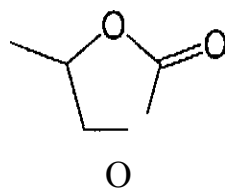


N-метилпирролидон не коррозионен, малотоксичен, разлагается при биологической очистке сточных вод. Теплота растворения H_2S в нём выше теплоты растворения CO_2 (23,86 и 14,11 кДж/моль, соответственно), за счёт чего этот растворитель обеспечивает избирательное поглощение H_2S [18]. НМП является самым селективным из доступных растворителей. Очевидно, селективность достигается благодаря образованию водородных связей между H_2S и донорными атомами амидного фрагмента.

Один из процессов использующий данный растворитель для поглощения H_2S называется Пуризол. Этот процесс применяется для: 1) грубой очистки от кислых газов с регенерацией абсорбента за счёт простого дросселирования; 2) для тонкой очистки газа от сероводорода, здесь применяется схема с разделением потоков абсорбента. 3) селективного удаления меркаптанов из газовых потоков, например со стадии регенерации цеолитов в процессе цеолитной очистки природного газа от меркаптанов.

Давление насыщенных паров НМП сравнительно велико и его потери могут достигать значительной величины: для снижения потерь очищенный газ промывают водой.

Очистка пропиленкарбонатом. Как и N-метилпирролидон пропиленкарбонат является высокополярным апротонным растворителем.



Этот растворитель инертен и стабилен в условиях процесса, имеет меньшее давление насыщенных паров, чем НМП. Пропиленкарбонат хорошо растворяет H_2S , CO_2 , COS , CS_2 , углеводороды. Селективность поглощения H_2S по отношению к CO_2 мала: Теплота растворения H_2S — 15,49 кДж/моль, CO_2 — 14,65 кДж/моль.

На основе очистки пропиленкарбонатом разработан процесс Флюор (Fluor). Этот процесс предназначен для грубой очистки от CO_2 и тонкой очистки от H_2S [29]. Исходный газ осушают триэтиленгликолем, резко охлаждают для удаления тяжёлых углеводородов (так как пропиленкарбонат будет поглощать и то, и другое), газ подают в абсорбер. Здесь газ контактирует с пропиленкарбонатом, который поглощает кислые примеси. Десорбция кислых газов осуществляется без затраты тепла, трёхступенчатым дросселированием, со снижением давления на каждом этапе.

Очистка алкиловыми эфирами полиэтиленгликолей. Наиболее эффективными абсорбентами для очистки природных газов от H_2S , CO_2 и других сероорганических соединений являются абсорбенты на основе алкиловых эфиров полиэтиленгликолей. Эти соединения стабильны, имеют малое давление насыщенных паров, не разлагаются при регенерации. Будучи поляризуемыми и малополярными органическими соединениями, эфиры (поли)этиленгликолей отлично растворяют меркаптаны, тиоэфиры и углеводороды тяжелее этана. Такое хорошее растворение углеводородов является недостатком. Алкиловые эфиры полиэтиленгликолей обладают селективностью поглощения H_2S по отношению к CO_2 : теплота растворения H_2S в диметиловом эфире полиэтиленгликоля равна 442 кДж/кг, CO_2 - 372 кДж/кг.

В процессе Селексол применяется смесь диэтиловых эфиров этиленгликолей со средней молекулярной массой 280-310. Есть несколько вариантов процесса: с полным извлечением H_2S , с частичным извлечением CO_2 (Рисунок 1.3), с полным извлечением CO_2 . Во всех трёх вариантах

исходный газ очищается абсорбентом насыщенным CO_2 для увеличения эффективности извлечения H_2S . Другой разновидностью абсорбента на основе диалкиловых эфиров полиэтиленгликолей является смесь метилизопропиловых эфиров ПЭГ - «Сепасолв-МПЕ» [30]. По растворимости H_2S и CO_2 абсорбенты «Селексол» и «Сепасолв-МПЕ» практически идентичны. «Сепасолв-МПЕ» обладает меньшей вязкостью при аналогичной температуре и меньшим давлением насыщенных паров. Регенерация осуществляется при температуре около 140°C с подачей отдувочного газа или без него [18].

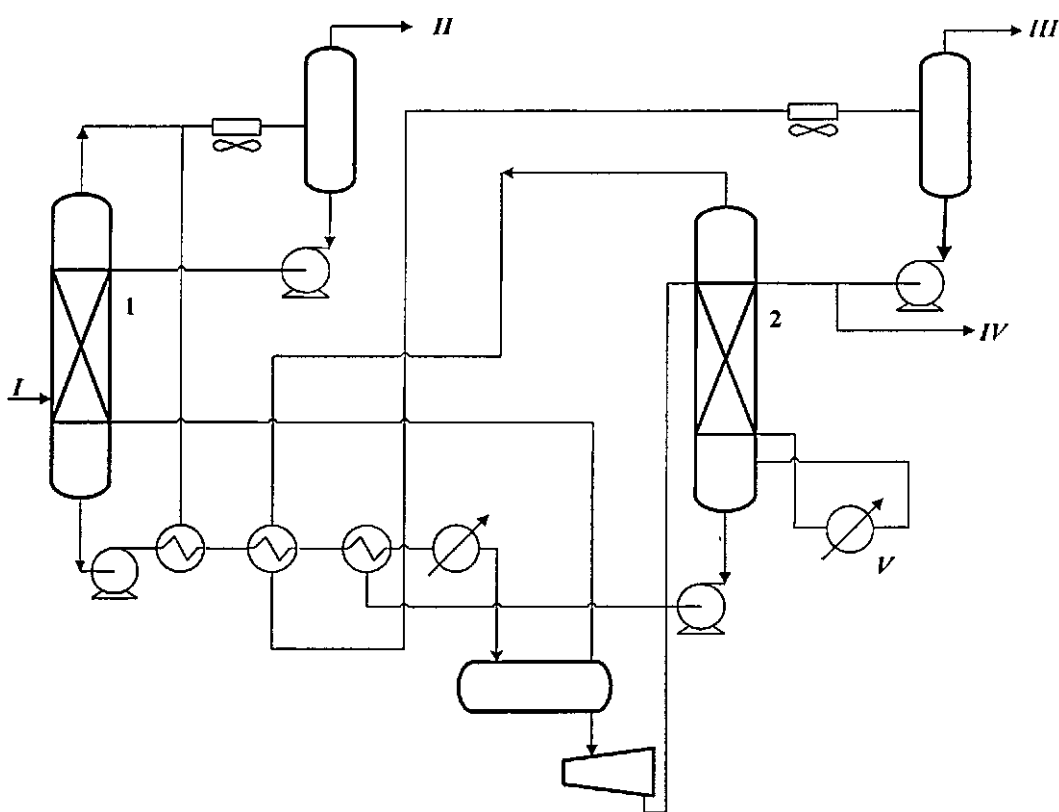


Рисунок 1.3. Принципиальная технологическая схема селективной очистки газа от H_2S с частичным извлечением CO_2 методом «Селексол»: I- исходный газ, II—очищенный газ, III-Клаус-газ, IV- вода на подпитку, V— пар; 1 - абсорбер, 2 - десорбер.

Очистка смесями аминов и физических растворителей

При очистке газа смесями аминов и органических растворителей амины прочнее связывают сероводород и частично углекислый газ, а растворитель связывает остальные серные примеси за счёт физического взаимодействия, чего не может сделать амин. Таким образом, можно

достичь высокой степени извлечения всех или большинства нежелательных примесей.

Процесс «Сульфинол» использует смесь диизопропиламина, сульфолана (диоксида тетрагидротиофена) и воды. Соотношение этих компонентов подбирается в зависимости от конкретных условий применения. Процесс предназначен для очистки газов от H_2S и COS , меркаптанов, других органических сернистых соединений и (частично или полностью) от CO_2 . Очистка от органических соединений серы обычно происходит одновременно с удалением H_2S и CO_2 . Суммарное содержание соединений серы в очищенном газе может быть уменьшено до нескольких миллионных долей. Абсорбент характеризуется малым вспениванием и низкой коррозионной активностью.

Абсорбент «Укарсол» состоит из смеси МДЭА, воды и алкиловых эфиров ПЭГ. Абсорбент позволяет селективно очистить газ от H_2S в присутствии CO_2 и извлечь меркаптаны и COS . Присутствие эфиров ПЭГ в абсорбенте увеличивает извлечение меркаптанов по сравнению с чистым МДЭА: степень их извлечения составляет около 50 %. Однако требуется большой объём циркуляции абсорбента [18].

Процесс Амизол. Внедряется также процесс Амизол, который использует смесь ДЭА или МЭА и метанола [31, 32].

Методы каталитического окисления комплексами железа

Эти методы предназначены для очистки газов от сероводорода с выделением элементарной серы. С помощью этих методов производится очистка природных газов, газов со свалок [33], хвостовых газов в процессе Клауса. Окислителем H_2S является растворённый комплекс $Fe(III)$, который восстанавливается до двухвалентного состояния.



Затем комплекс $Fe(III)$ регенерируется окислением кислородом воздуха.

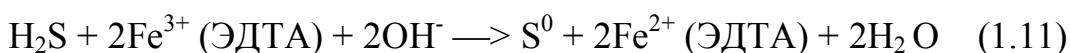


В качестве лигандов используются комплексоны, то есть полидентатные лиганды, охватывающие ион железа. Используются два таких комплексона: это четырёхосновная этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТУ, для анионной формы — ЭДТА (ацетат)), и трёхосновная нитрилотриуксусная кислота (ТМТА).

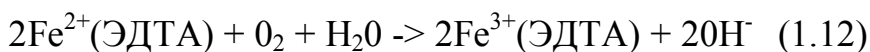
На основе комплексов железа каждого из этих соединений существует свой процесс окисления сероводорода.

Процесс на основе комплекса железа с ЭДТА. Эта технология была разработана в США компанией Gas Technology Products LLC, и имеет коммерческое название LO-CAT. Тот же процесс, внедряемый другими компаниями, имеет другие названия, например «Серокс-газ».

Технологическая схема очистки газа от сероводорода раствором комплексоната железа с получением элементной серы представлена на рисунке 1.4. Поглощение сероводорода и одновременное его окисление до серы происходит за счет протекания в абсорбере А-1 при контакте газа с хемосорбционным водным комплексом железа следующей реакции:



Очищенный газ с верха абсорбера А-1 поступает в сепаратор С-1, откуда направляется на осушку. Отработанный абсорбционный раствор выводится из А-1 в регенератор Р-1. В колонне Р-1 происходит окислительная регенерация абсорбционного раствора за счет протекания реакции с кислородом воздуха:



Элементная сера флотируется воздухом и выводится с верхней части регенератора Р-1 в ёмкость Е-2 и далее на фильтр Ф-1. Основное количество регенерированного хемосорбционного раствора из регенератора Р-1 поступает в буферную ёмкость Е-1, откуда в виде рецикла насосом Н-2 подаётся в абсорбер А-1.

В ходе реакции (1.11) образуется вода, хемосорбционный раствор разбавляется, и часть его выводится из системы. Как следствие, в систему необходимо вводить свежий хемосорбционный раствор.

Поглощение сероводорода в абсорбере происходит в слабощелочной среде для ионизации сероводорода до бисульфида, который окисляется затем до серы. В процессе комплексонатной очистки существуют побочные реакции. Одна из них это образование тиосульфатов.



Поскольку регенерация поглотительного раствора осуществляется кислородом воздуха, подаваемом в некотором избытке, то в поглотительном растворе будет присутствовать небольшое количество растворённого

кислорода. Большое количество тиосульфатов может образоваться, когда очищаемый сернистый газ представляет собой воздушный поток или он загрязнён воздухом.

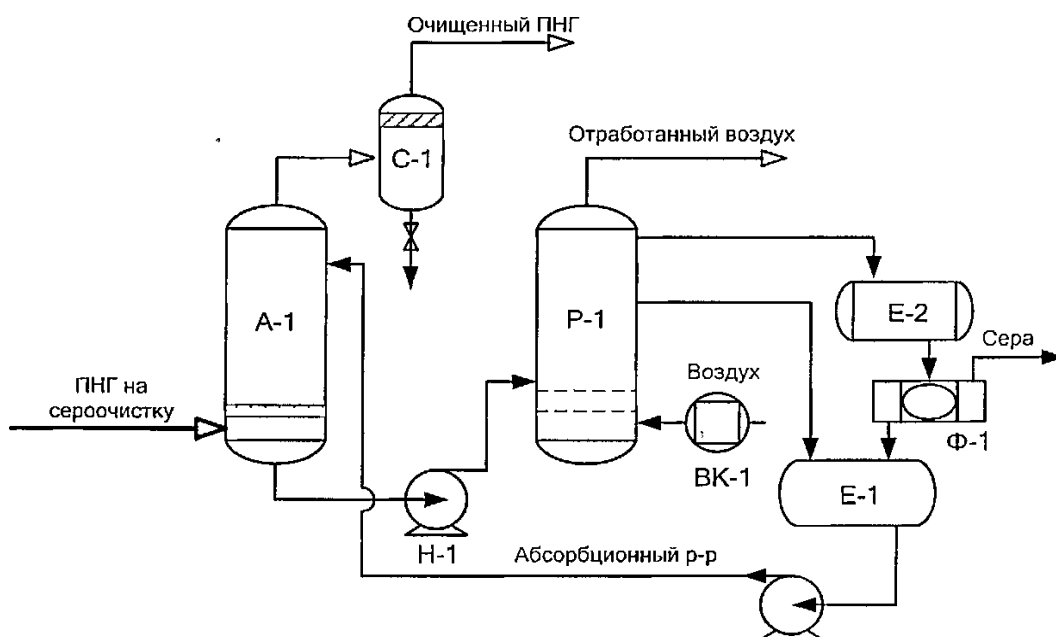


Рисунок 1.4. Технологическая схема очистки газа от сероводорода раствором комплексоната железа.

Тиосульфат оказывает некоторое положительное действие на процесс, поскольку стабилизирует хелатные добавки уменьшая их порчу и сокращая затраты на химикаты. С другой стороны, слишком большое

количество тиосульфата требует добавки щёлочи (или карбоната натрия) для поддержания уровня pH. При очистке газа содержащего CO₂ часть его поглощается из-за слабощелочной среды раствора. Образование бикарбоната не имеет никакого полезного эффекта. Для поддержания уровня pH нужно добавлять щёлочь.

Предполагается, что половина лёгких меркаптанов (метил и этил) останутся в очищенном газе. Из оставшихся, часть покинет систему с продувочным воздухом, другая часть превратится в дисульфиды и уйдёт вместе с серой. COS и CS₂ покинут установку очистки не вступив в какие-либо реакции.

Процесс каталитической очистки комплексом Fe(ЭДТА)" экономически выгодно использовать в диапазоне объёмов образующейся серы от 200 килограмм в день до 20 тонн в день [31].

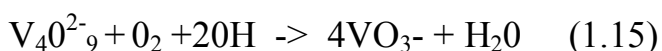
Процесс на основе комплекса железа с НТА. Этот процесс известен под коммерческим названием Сульферокс, лицензией на который совместно владеют Shell Oil и Dow Chemical [32]. В этом процессе H₂S окисляется до элементарной серы комплексом железа (III) с нитрилтриуксусной кислотой в водном растворе при pH от 3,5 до 4,5. Образующийся в этой реакции комплекс железа (II) окисляется воздухом аналогично процессу на основе комплекса железа с ЭДТА [31]. Проведение процессов при низком значении pH по-видимому необходимо для предотвращения образования гидроксида железа.

Метод каталитического окисления комплексами ванадия

В Стретфорд-процессе сероводород поглощается слабощелочным раствором, содержащим карбонат и диссоциирует до гидросульфид-аниона. Затем HS⁻ окисляется до элементарной серы ванадием (V), который в свою очередь восстанавливается до ванадия (IV):



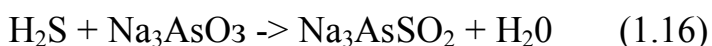
На стадии регенерации процесс Стретфорд использует антрахинон дисульфоновую кислоту для катализа переноса кислорода к восстановленному ванадию:



Коммерческое название процессов основанных на ванадии: Стретфорд, юнисульф и сульфолин [29].

Мышьяково-содовый метод

Это один из первых промышленных процессов, который, из-за ядовитости рабочего раствора и низких экономических показателей находит в настоящее время весьма ограниченное применение. Очистку от сероводорода по этому методу осуществляют слабощелочными растворами арсената и арсенита натрия. Механизм реакций, фактически протекающих на различных стадиях процесса, весьма сложен вследствие возможности существования самых различных ионов (тиоарсенатов, ди(тиоарсенатов), ионов с различным количеством атомов кислорода и серы) [28]. Схемы реакций поглощения сероводорода и окисления, получившихся продуктов кислородом воздуха можно записать следующим образом:



Сера, выделяющаяся в процессе регенерации, затем отделяется на центрифуге или на фильтре. Поглощение происходит при атмосферном давлении и температуре 20-40° С. Этот метод обеспечивает высокую степень очистки от H₂S - до 0,5 м. д. [18].

Микробиологическая очистка

Биотехнологические процессы под общим названием ТЫорац применяются для обессеривания газовых потоков, растворов или легких углеводородов. Существуют два варианта процесса: для улавливания H₂S и для улавливания SO₂.

Процесс очистки от сероводорода и лёгких меркаптанов [30] осуществляется в условиях, близких к условиям окружающей среды с использованием в качестве катализаторов безопасных, встречающихся в природе живых организмов *Thiobacilli*.

В настоящее время предлагается новый процесс для выделения H_2S из газов, он отличается более высоким давлением очищаемого газа. В этом процессе газ, содержащий H_2S на стадии абсорбции, поглощается щелочным раствором под давлением (до 75 бар). Для газов, содержащих углеводороды, предпочтительны тарельчатая или насадочная колонны, но газы под низким давлением и, не содержащие углеводородов, можно подавать прямо в биореактор. Растворенный сульфид затем окисляется до элементарной серы. Обычно менее 3,5% сульфида окисляется до сульфата [29].

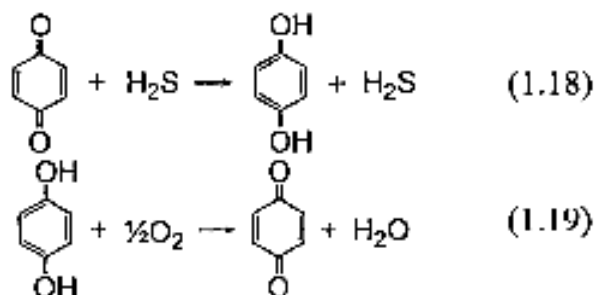
Ключевым аппаратом в процессе *Thioraq* является биореактор. В зависимости от требуемой мощности используются или системы с постоянной пленкой, или с контуром аэростатической подъемной силы. В любом случае живые микроорганизмы прикрепляют к поддерживающей среде с тем, чтобы они оставались в реакторе и не уносились с отходящим потоком. Эти реакторы являются собственными конструкциями компании *Raques*.

Установка *Thioraq* не требует постоянных остановок для ремонта. Все обычное текущее обслуживание осуществляется во время работы установки. Если реактор запущен, то уже не нужно дальнейшего манипулирования микроорганизмами. Содержание H_2S снижается с нескольких процентов до 10100 объёмных м. д., хотя возможно обессеривание газа до нескольких объёмных м. д.

Щёлочно-гидрохиноновый метод

Применяют для очистки больших объёмов газа (до 1 млн. $m^3/ч$) при сравнительно невысокой начальной концентрации сероводорода (1-1,5 $г/м^3$).

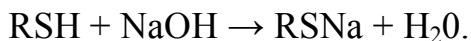
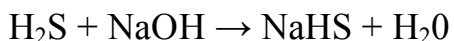
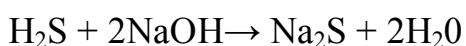
Метод разработан в 60-х годах в НИИОГАЗ и получил распространение на большинстве отечественных заводов химических волокон. Он основан на поглощении сероводорода водными щелочными растворами гидрохинона. При этом протекает окислительно-восстановительная реакция - сероводород окисляется до серы (1.18), хинон - восстанавливается до гидрохинона (1.19).



Регенерацию хинона проводят окислением гидрохинона кислородом воздуха параллельно с поглощением сероводорода в одном аппарате, а более полную его регенерацию в регенераторах путем барботирования сжатого воздуха через поглотительный раствор.

Щелочная очистка

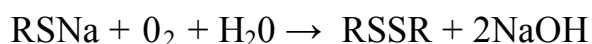
В ходе щелочной очистки сероводород и меркаптаны поглощаются водным раствором гидроксида натрия (он дешевле гидроксида калия):



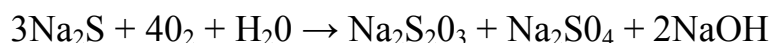
Образовавшийся раствор сульфида и гидросульфида требует обезвреживания. Один из способов обезвреживания это взаимодействие с взвесью гидроксидов двух- и трехвалентного железа. Регенерацию поглотительного раствора осуществляют пропусканием через него воздуха. При этом около 70% сероводорода переводится в элементарную серу, а 30% окисляется до тиосульфата натрия.

Метод каталитического окисления традиционно используется для сжиженной пропанобутановой смеси, низкокипящих фракций и бензинов,

или очистки бензинов и более тяжёлых нефтепродуктов (процессы Merox UOP, Сульфрекс IFP, ДМД ВНИИУСа [41], MERICAT II компании Merichem, Thiolex/Regen). Данные процессы отличаются технологическим оформлением, аппаратурой, внутренним устройством аппаратов и используют в качестве катализаторов различные модификации фталоцианиновых комплексов кобальта. Основная задача процессов это очистка жидких углеводородов от меркаптанов,



они не предназначены для очистки газов. Сульфиды подвергают каталитическому окислению до сульфатов и тиосульфатов [41]:



В настоящее время ведётся адаптация таких процессов для очистки относительно небольших объёмов природного и попутного нефтяного газов. В работе [19] были проведены эксперименты по жидкофазному окислению H_2S кислородом воздуха в присутствии сульфонов фталоцианина кобальта. Одной из задач работы являлось окисление H_2S в стационарном режиме с получением элементарной серы. При $\text{pH} = 8$ основными продуктами являются $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и элементарная сера. При $\text{pH} = 10,2$ процесс нестационарен, поскольку продукты окисления принимают участие в превращении свежей порции субстрата. Увеличение pH приводит к увеличению скорости поглощения H_2S из газа и росту концентрации сульфид-ионов в растворе, поэтому требовалось найти условия, при которых окисление сероводорода будет происходить по возможности при высокой величине pH в стационарном режиме. Такие требования выполняются при добавлении солей Mn^{2+} к кобальт-тетрасульфатфталоцианиновым катализатору. При $\text{pH} = 11,0$ и $11,85$ - процесс выходит на стационарный режим уже при повторном введении субстрата. Основными продуктами окисления являются элементарная сера и тиосульфаты.

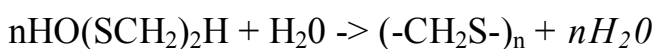
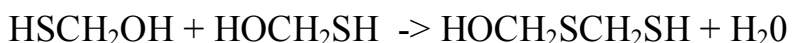
Широко распространёнными катализаторами окисления являются фтало- цианиновые и порфириновые комплексы ионов металлов электронной конфигурации $3d^5-3cd^9$. Помимо направленного синтеза, дорогие порфирины могут быть выделены из нефти селективной экстракцией- и колоночной хроматографией. Получаемые на их основе комплексы индивидуальны только по металлу, поскольку получены из смеси порфиринов выделенных из нефтей. В работе [43] исследовано окисление содержащегося в газе сероводорода комплексами Mn, Co и Cu с порфиринами выделенными из нефти.

Методы без регенерации абсорбента

Очистка формальдегидом

Реакция сероводорода с формальдегидом известна с 80-х годов XIX столетия. Поглощение сероводорода формальдегидом эффективно, но затруднено в связи, с токсичностью формальдегида. Установлены продукты реакции H_2S и формальдегида. Ими являются: димеркаптодиметил л сульфид, формтиональ, различные олигосульфиды, полиметиленсульфид (ПМС) и триазин.

Основным продуктом реакции при $20-40^\circ C$ является формтиональ. На основе данных анализов была предложена следующая схема реакций:



В присутствии кислоты в основном образуется циклический триазин, в присутствии основания — циклические полисульфиды. При нейтрализации сероводорода формальдегидом для ускорения процесса желательно использовать катализатор (в работе использован гидросульфид натрия и третичные амины), который катализирует процессы поликонденсации. Кроме того, присутствие основного катализатора будет ускорять извлечение сероводорода из газовой фазы. Интерес же к ускорению поликонденсации обусловлен увеличением выхода

полиметиленсульфида, сорбента тяжёлых металлов. Количество извлечённого сероводорода увеличивается при изменении температуры с 50° С до 80° С.

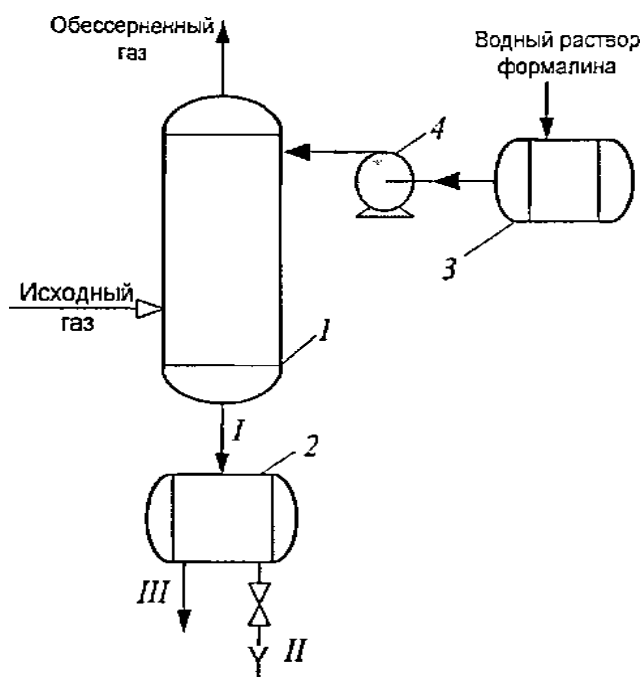


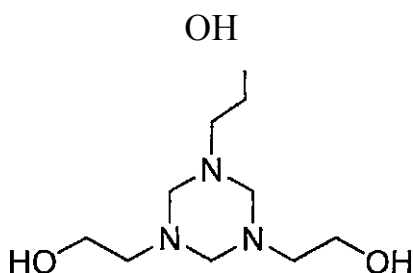
Рисунок 1.5. Принципиальная схема опытно-промышленной установки очистки ПНГ от H_2S : 1 - реактор; 2 - сепаратор; 3 - ёмкость; 4 - насос орошения; I- полиметиленсульфид и вода, II- вода; III— полиметиленсульфид.

На основе изученного механизма взаимодействия сероводорода с формальдегидом создан эффективный процесс очистки газа стабилизации нефти от сероводорода с одновременным получением ценных серосодержащих продуктов [22]. На рисунке 1.5 приведена принципиальная схема опытно-промышленной установки, оснащённой реакционной колонной барботажного типа с противотоком фаз.

В результате очистки получены: топливный газ, очищенный от сероводорода; серосодержащие продукты - бактерициды для профилактики заражения пласта сульфатовосстанавливающими бактериями; сорбенты тяжёлых металлов для ОЧИСТКИ промышленных стоков и мониторинга.

Очистка функционализированным триазином

Относительно недавно был разработан метод глубокой очистки газа алканоламином содержащим гексагидротриазиновый фрагмент [22].



Данное соединение может селективно удалять H₂S даже из сверхкритического или жидкого CO₂ [25]. Механизм реакции не изучен, предполагается образование тиазина и дитиазина, а также растворимых в воде алканоламинов, то есть реакция необратима.

Этот реагент имеет следующие преимущества:

- может уменьшить содержание H₂S до очень низкого уровня ;
- экономичен и эффективен как поглотитель для малодебитных скважин или для небольших объёмов газа;
- прост в обращении;
- нетоксичен, в отличие от смеси формальдегида и этаноламина, легко биоразлагаем [26].

Очистка растворами нитритов

Метод основан на реакции солей азотистой кислоты с ионами сульфида:



Реакция нитрита и сероводорода на начальной стадии протекает с невысокой скоростью, но после определённого индукционного периода протекает достаточно эффективно [18]. Этот метод очистки был выбран для очистки попутного нефтяного газа на морских бурильных платформах.

1.2.2. Адсорбционные методы очистки

Очистка поглотителями на основе окиси железа

Процесс очистки газа поглотителями на основе окиси железа является одним из старейших способов удаления сернистых соединений из газов и основан на следующих реакциях:



после насыщения окиси железа серой ее извлекают сжиганием этой насыщенной поглотительной массы с последующей переработкой образующегося сернистого ангидрида в серную кислоту. Регенерация очищенной массы можно производить одновременно с очисткой газа при условии, что к нему добавлен воздух или кислород.

Установки для очистки газа окисью железа несложны и состоят обычно из четырёх последовательно включённых по ходу- газа аппаратов, в каждом из которых находится несколько слоёв очистной массы. Раз входит в аппарат параллельными потоками. Как правило, требуемая степень очистки достигается после третьего аппарата; четвёртый поглотитель контрольный.

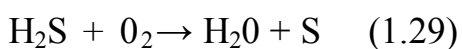
Данный процесс обеспечивает очистку газа от сероводорода до $2,0 \times 10^{-5}$ кг/м³. К недостаткам метода можно отнести громоздкость установки, значительные капиталовложения, трудоёмкая разгрузка отработанной поглотительной массы.

Широкое распространение гранулированные поглотители на основе Fe_2O_3 и Fe_3O_4 - Существуют несколько модификаций окиси железа, однако для приготовления очистной массы можно применять только α - и γ - $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ формы. Продукты поглощения сероводорода непирофорны и экологически безопасны: это FeS_2 , элементарная сера. Ёмкость гранулированных поглотителей в 2-3 раза выше, чем у оксида железа. Для эффективной работы этих адсорбентов требуется присутствие влаги.

Углеводородные газы очищаются до остаточного содержания H_2S измеряемого миллиардными долями. Коммерческие названия таких процессов: SulfaTreat [32].

Очистка на активированном угле

Очистка газа от сероводорода методом окисления на активированном угле один из процессов, применяемых в крупном промышленном масштабе. Процесс заключается в каталитическом окислении сероводорода до элементарной серы кислородом на поверхности активированного угля [30,31].



Чтобы реакция протекала с достаточной скоростью при обычной температуре, к очищаемому газу необходимо добавлять немного аммиака ($0,2 \times 10 \text{ кг на } 1 \text{ м}^3$), который поддерживает необходимую щёлочность поверхности активированного угля:

Полученная в результате окисления элементарная сера задерживается активированным углём. По мере заполнения его поверхности процесс очистки газа прекращается. Адсорбированная сера извлекается при регенерации; освобождённый от серы уголь вновь пригоден для очистки газа. Первоначальная сероёмкость и активность угля после регенерации восстанавливаются практически полностью.

Очистка сероводорода с помощью активированного угля имеет существенные преимущества перед очисткой окислами железа: скорость газа при очистке в 10-15 раз выше, чем при очистке Fe_2O_3 , соответственно уменьшается объём аппаратуры; уголь можно многократно регенерировать и вновь использовать в процессе очистки без выгрузки из аппарата; извлекаемая сера представляет продукт высокой чистоты.

Цеолитная очистка

Большим классом неорганических адсорбентов является синтетические цеолиты. По строению цеолиты представляют систему регулярных каналов и сообщающихся полостей с размером пор от 0,3 до

1,0 нм, в зависимости от типа цеолита. В ходе адсорбции примеси, присутствующие в газе, диффундируют через поры и поверхности-внутренних полостей. В промышленности применяются цеолиты, сформованные в виде таблеток или шариков размером около 3 мм.

По сравнению с другими адсорбентами молекулярные сита имеют большую поглотительную способность, менее подвержены загрязнению и закоксовыванию и, благодаря наличию пор регулируемого размера, обладают высокой селективностью в адсорбции. Их использование позволяет снизить удельный объём адсорбента, работать при более низком перепаде давлений в слое адсорбента, исключить потери газа из-за адсорбции ряда его компонентов, обеспечить более длительную и надёжную работу установки. Высокая поглотительная способность цеолитов при низких концентрациях адсорбируемого вещества и избирательность по отношению к определённым компонентам дают возможность эффективно использовать их для промышленной очистки газовых смесей:

Механизм адсорбции сероводорода на цеолитах (при содержании H_2S до 6×10^{-4} кг/м³), сопоставляется с стоимостью очистки от сероводорода с помощью цеолитов и других методов. Даны краткие характеристики установок, применяемых в США.

Промышленный опыт очистки природного и других углеводородных газов освещен в работах [28]. Адсорбционная ёмкость цеолитов типа А по сероводороду при насыщении равна 12-14%, причём она остаётся достаточно высокой и в области малых концентраций (до 6% при парциальном давлении сероводорода около 260 Па).

Описана установка для очистки природного газа от сероводорода, состоящая из четырёх колонок с насадкой из синтетического цеолита [69]. Газ проходит поочередно каждую колонку до почти полного насыщения цеолита. Для восстановления адсорбционной ёмкости цеолит регенерируют потоком двуокиси серы при 315° С. Адсорбент при этом

действует как катализатор, при регенерации образуется элементарная сера и вода; пары серы из регенерационной колонны конденсируют, 1/3 жидкой серы сжигают до двуокиси серы.

Процесс сероочистки природного газа, содержащего до 2×10^{-3} кг/м³ H₂S, испытан на промышленной установке [30] производительностью до 140 тыс. м³ газа в сутки. Длительная эксплуатация показала, что достигается практически полное обессеривание газа: остаточное содержание H₂S после очистки не превышало 0,2 мг/м³. Процесс проводили при давлении 31,5 кгс/см².

Сравнение процессов сероочистки

Каждая из описанных выше технологий сероочистки газов экономически оправдана для определённых диапазонов объёмов, газа. Французская компания Le Gas Integral, внедряющая процесс Сульферокс приводит схему применения основных процессов в зависимости от объёмов очищаемого сырья и концентрации в нём H₂S [71].

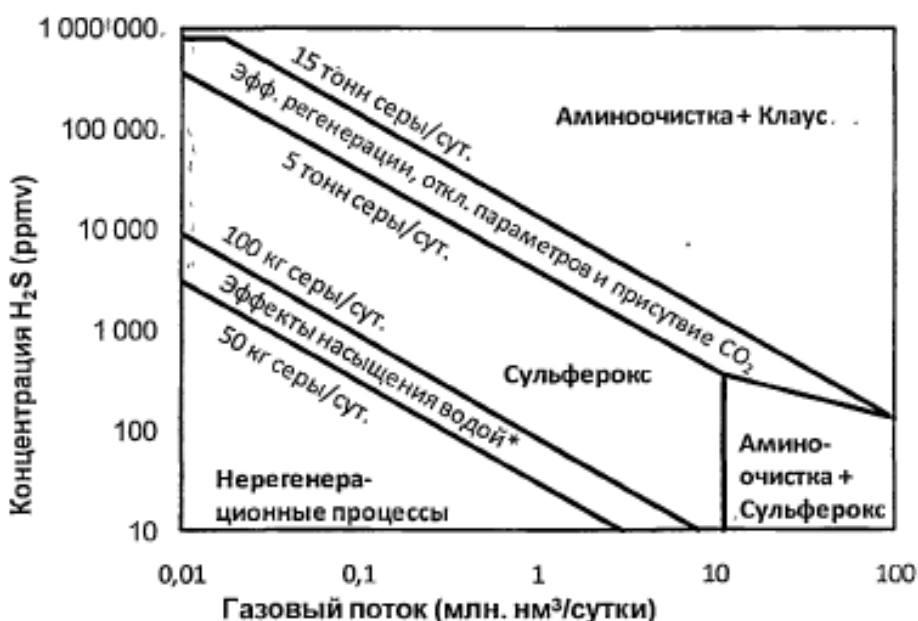


Рисунок 1.6. Применимость процессов сероочистки газов в зависимости от концентрации H₂S и объёмов очищаемого газа.

Эта схема показывает применимость вышеуказанных процессов для очистки углеводородных газов различного состава и производительности,

и позволяет принципиально определить область применения того или иного процесса сероочистки.

Наиболее распространенные амино-кlausные схемы газоочистки имеют достаточно жесткие рамки применимости по технико-экономическим критериям. Самые высокие из всех рассматриваемых процессов капитальные затраты, потребность в развитой инфраструктуре на производстве, энергоресурсах не позволяет считать подобные схемы рациональными для очистки попутного газа мало- и среднедебитных месторождений. При этом также возникает проблема экологически безопасного хранения и сбыта образуемой серы.

Процессы с использованием физических абсорбентов требуют высокого давления газа, что является проблемой для многих месторождений на конечной стадии разработки, а также ряда месторождений Урало-Поволжского и других регионов страны. Кроме того, большинство физических абсорбентов имеют высокую цену, и производится за рубежом.

Наиболее приемлемыми являются, таким образом, две группы процессов газоочистки: основанные на окислительно-восстановительных реакциях поглотителя и с нерегенерируемым хемосорбентом. Как видно из диаграммы на рис. 1.6., за рубежом для невысокой производительности принято использовать твёрдо- и жидкофазные процессы с нерегенерируемым аб - или адсорбентом. При очевидном достоинстве данных методов — простоте эксплуатации установок, — это приводит к проблемам утилизации отработанных поглотителей: продукты поглощения экологически опасны и требуют дополнительных затрат на дезактивацию.

В связи с этим возникает необходимость в разработке новых процессов, например удаления H_2S из газовых потоков нефтепромыслов, небольших объёмов факельного газа и других источников, где использование вышеуказанных процессов ограничено или невозможно по разным причинам. При этом подобные процессы должны обеспечивая

необходимую глубину очистки производить минимальное количество токсичных выбросов.

Таким образом, при всем многообразии существующих методов обессеривания углеводородных газов, исследования в области разработки и совершенствования процессов для удаления сероводорода из попутного нефтяного газа актуальны и необходимы для его полноценного, рационального использования.

Глава II. Исследования жидкофазного удаления сероводорода из газа водно-щелочным раствором

2.1. Методика проведения эксперимента и анализа

Попутный нефтяной газ, выделяемый из сернистых нефтей месторождений регионов России и СНГ, характеризуется высоким содержанием сероводорода (Таблица 2.1).

Таблица 2.1. Компонентный состав ПНГ различных месторождений России.

<u>Содержание, % масс.</u>			
Компонент	ПНГ Нагорного м/р(Татарстан)	ПНГ «Белкамнефть» (Удмуртия)	ПНГ Аригольского м/р (Мегион)
Азот	22,54	53,80	1,20
Метан	14,66	4,24	40,39
CO ₂	7,16	3,19	3,42
Этан	15,75	11,15	8,38
H ₂ S	3,44	0,25	менее 0,1
Пропан	20,33	14,84	20,26
C ₄ + высшие	22,54	53,80	1,20

С целью разработки простой и надёжной технологии удаления сероводорода из попутного газа проведено исследование поглощения сероводорода водно-щелочным раствором. Экспериментальная работа по изучению поглощения водно-щелочными растворами сероводорода из газовой фазы проводилась на модельных смесях различного состава. Для изучения кинетики поглощения сероводорода и двуокиси углерода были приготовлены три вида модельных смесей газа, состав которых приведён в таблице 2.2.

Таблица 2.2. Состав модельных смесей для изучения поглощения сероводорода водно- щелочным раствором.

Состав	Содержание, % масс.		
	Модельная смесь № 1	Модельная смесь № 2	Модельная смесь №3
Сероводород	2,85	3,05 2,80	Сероводород
Двуокись углерода	—	2,9 5,95	Двуокись углерода
Азот	97,15	94,05 91,25	Азот

В качестве поглотительного раствора использовали 10% водный раствор NaOH, для приготовления которого использовали гидроксид натрия по ГОСТ 4328 марки «ч. д. а.» и дистиллированную воду по ГОСТ 6709.

Для изучения закономерностей поглощения сероводорода и двуокиси углерода была разработана и сконструирована лабораторная установка, схема которой приведена на рисунке 2.1.

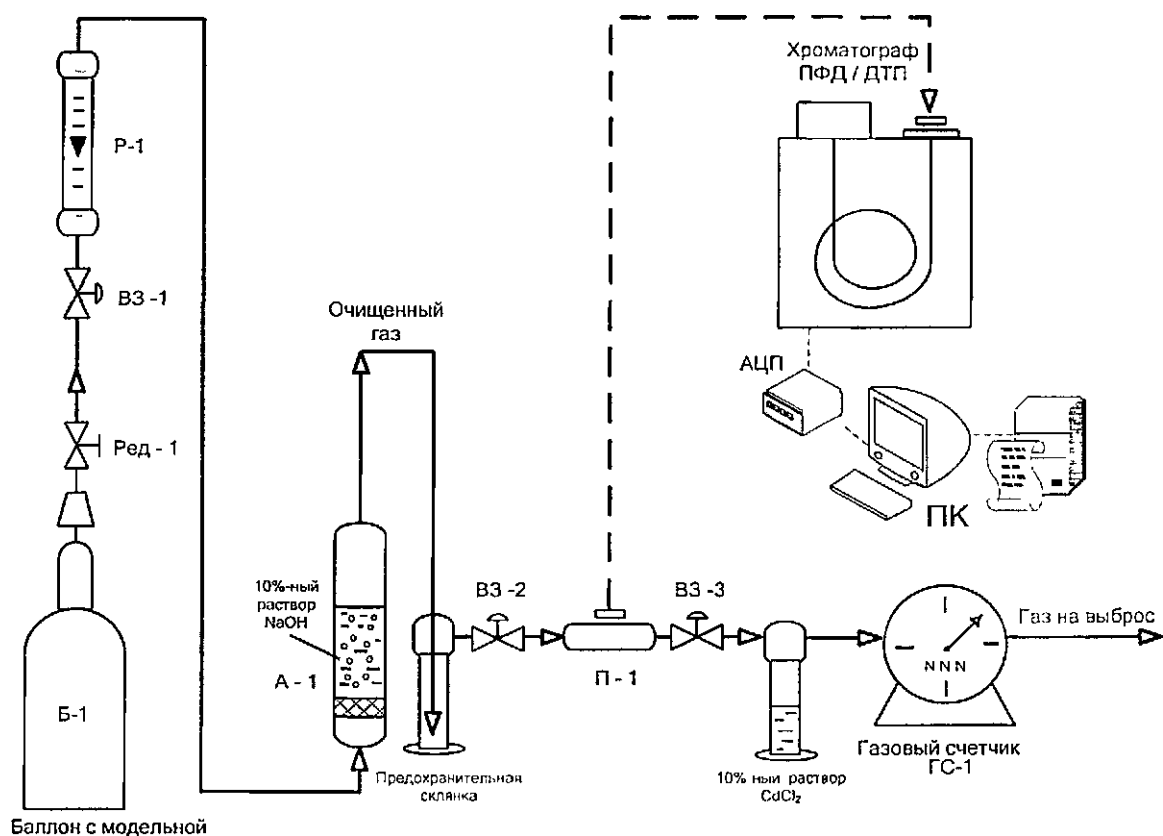


Рисунок 2.1. Схема лабораторной установки для изучения поглощения сероводорода.

Основные параметры лабораторной установки:

- тип установки — проточный ,
- режим абсорбции — барботажный
- расход газа 90-120 л/час
- температура 25° С
- давление 0,1 МПа

Экспериментальная установка включает следующие основные узлы:

1. Узел подачи и дозирования модельной газовой смеси ($N_2 + H_2S + CO_2$), включающий газовый баллон (Б-1) с редуктором (Ред-1), запорный вентиль (VЗ-1), ротаметр P-1;
2. Стекланный абсорбер А-1 с фильтром Шота различного типа размера;
3. Аналитический модуль, включающий хроматограф с детекторами ДТД ПФД, аналоговым цифровым преобразователем сигнала АЦП.

Количественные эксперименты проводились с замером объёма пропущенного газа и одновременным определением состава

поглотительного раствора по методикам [15] и МВИ «Методика выполнения измерений, концентраций сульфидной и меркаптидной серы в щелочных растворах» (Свидетельство Государственного научно-метрологического центра № 1106-02 от 25.12.01.), и хроматографическим анализом газовой фазы на выходе с установки по ГОСТ 23781-87 «Газы горючие природные. Хроматографический метод определения компонентного состава» и ГОСТ 14920-79 «Газ сухой. Метод определения компонентного состава». Баланс продуктов поглощения сероводорода и углекислого газа, аналитически установленный при исследовании щелочного раствора в конце каждого экспериментального цикла, коррелировал с количеством и составом газа, пропущенного через установку.

В абсорбер А-1, снабжённый фильтром Шота для обеспечения равномерной подачи, газа, загружали 35 мл поглотительного раствора (10% водный раствор NaOH). На выходе с абсорбера А-1 устанавливали склянку Дрекслея, заполненную индикаторным 10% водным раствором хлористого кадмия для улавливания «проскока» сероводорода: В абсорбер А-1 из баллона Б-1 подавали модельную смесь газа ($N_2 + H_2S + CO_2$). Расход газа, соответствующий барботажному режиму без уноса жидкости, устанавливали с помощью вентиля точной регулировки ВЗ-1 и контролировали по показаниям ротаметра Р-1. Количество пропущенного газа определяли по газовому счётчику ГС-1. Периодически через определённое количество пропущенного газа проводили анализ поглотительного раствора на содержание сульфидов натрия и едкого натра и содержания сероводорода и двуокиси углерода в газе после абсорбции.

Для контроля содержания сероводорода до 150 ррш в газе после абсорбции использовали хроматографический метод анализа с пламенно-фотометрическим детектором на хроматографе «Кристалл-2000» при следующих условиях:

- капиллярная колонка;

- расходы газов: водород - 140 см³/мин, воздух – 40 см³/мин, гелий - 2,4 см /мин;
- температура термошкафа - 40° С;
- температура детектора - 180° С;
- температура испарителя - 60° С;
- метод расчёта - абсолютная градуировка.

Для контроля содержания двуокси углерода и сероводорода с содержанием свыше 150 рргп в газе после абсорбции использовали модернизированный хроматограф ЛХМ-80 с детектором по теплопроводности при следующих условиях:

- детектор - катарометр, ток детектора - 160 мА;
- температура испарителя - 140° С;
- температура детектора - 140° С;
- температура колонки - 50° С;
- колонка 3000х3 мм, заполненная сорбентом «Рогарас»;
- газ-носитель - гелий, расход 40 см³/мин;
- программа обработки NetChrom 2.1, АЦП Е24 (L-Card);
- метод расчёта - абсолютная градуировка.

В таблицах 2.3-2.5 приведены составы поглотительных растворов при проведении модельных экспериментов с различным составом пропускаемого газа. Содержание солей (Na₂CO₃+Na₂S) и гидросолей (NaHCO₃+NaHS) дано в пересчете на NaOH.

Таблица 2.3. Изменение состава поглотительного раствора во времени (состав газа № 1).

Время, сек	Сульфидная сера, % масс.	Свободная NaOH, % масс.	Соли NaOH, % масс.	Гидросоли NaOH, % 1
0	0	10	0	0
210	1,37	—	—	—
1080	3,76	—	—	—
1620	4,21	отс.	7,56	2,11

2.2. Изучение поглощения сероводорода в водно-щелочной среде

С целью разработки простой, надёжной технологии удаления сероводорода из попутного газа, пригодной для внедрения в условиях нефтепромысла, было проведено исследование поглощения сероводорода водно-щелочным раствором из его модельных смесей с углекислым газом.

Из литературы известно, что растворимость в воде и химическая активность сероводорода при взаимодействии с водными растворами

Таблица 2.4. Изменение состава поглотительного раствора во времени (состав газа № 2).

Время, сек	Сульфидная сера, % масс.	Свободная NaOH, % масс.	Соли NaOH, % масс.	Гидросоли NaOH, % масс.
0	0	10	0	0
600	1,15	4,16	5,48	отс.
1000	2,04	0,21	9,39	отс.
1400	2,95	отс.	5,84	3,57
1440	3,00	отс.	5,80	3,70

Таблица 2.5. Изменение состава поглотительного раствора во времени (состав газа № 3).

Время, сек	Сульфидная сера, % масс.	Свободная NaOH, % масс.	Соли NaOH, % масс.	Гидросоли NaOH, % м
0	0	10	0	0
400	0,71	4,34	5,36	отс.
600	1,10	1,94	7,51	отс.
760	1,41	отс.	8,86	0,43
880	1,74	отс.	7,57	1,41
920	1,77	отс.	7,08	2,15

щелочей значительно выше, чем углекислого газа. Однако достоверные количественные данные по совместному поглощению этих газов

практически отсутствуют. Изучение абсорбции, сопровождаемой химической реакцией в жидкой фазе было предметом многочисленных исследований. Сложность изучения данных процессов связана с тем, что протекание химической реакции в процессе абсорбции оказывает существенное влияние как на равновесие между фазами, так и на кинетику абсорбции. В этом случае кинетика поглощения определяется не только скоростью массообмена, но и кинетическими закономерностями реакции.

При протекании в жидкой фазе реакции между растворенным газообразным компонентом и поглотителем часть компонента переходит в связанное состояние и концентрация свободного компонента в жидкости понижается. Такое понижение приводит к увеличению концентрационного градиента и ускорению абсорбции в жидкой фазе. Это ускорение тем больше, чем выше скорость химической реакции.

Ускорение абсорбции при протекании химической реакции в жидкой фазе может быть учтено: увеличением коэффициента массоотдачи в жидкой фазе, если принимать движущую силу такой же, как и при физической абсорбции; увеличением движущей силы, если принимать коэффициент массоотдачи таким же, как при физической абсорбции.

Первый способ соответствует условиям экспериментального определения коэффициентов массоотдачи, так как при этом движущую силу принимают такой же, как и при физической абсорбции.

Между обоими способами существует зависимость:

$$W_A = \beta'_j \cdot F \cdot \Delta_j = \beta_j \cdot F \cdot (\Delta_j + \delta) \quad (I)$$

откуда

$$\chi = \frac{\beta'_j}{\beta_j} = 1 + \frac{\delta}{\Delta_j}, \quad (II)$$

где W_A - количество поглощаемого вещества (в нашем случае H_2S и CO_2) кмоль/сек; β_j — коэффициент массоотдачи в жидкой фазе при физической абсорбции, кмоль-м²/сек; β'_j - коэффициент массоотдачи в

жидкой фазе при протекании в ней реакции, отнесённой к движущей силе при физической абсорбции; F - поверхность контакта, m^2 .

Величина b показывает увеличение движущей силы в жидкой фазе при протекании в ней реакции. Коэффициент x представляет собой коэффициент ускорения абсорбции в жидкой фазе при протекании в ней реакции (в нашем случае $H_2S + CO_2 + NaOH$).

В соответствии с двумя способами анализа поглощения, сопровождаемой реакцией в жидкой фазе, можно пользоваться коэффициентом массопередачи K_p , определяемым посредством уравнения:

$$\frac{1}{K_p} = \frac{1}{\beta_y} + \frac{m}{\beta_x}$$

(III)

по величине, или же коэффициентом массопередачи K_p' находимым по величине $\beta_{ж}'$ из аналогичного уравнения:

$$\frac{1}{K_p'} = \frac{1}{\beta_p} + \frac{m_{pc}}{\beta_{ж}'}$$

(IV)

Таким образом, уравнение массопередачи при поглощении сероводорода и двуокиси углерода раствором едкого натра можно написать в виде:

$$W_A = K_p \cdot F \cdot [p - m_{pc}(C - \delta)]$$

(V)

где W_A - количество поглощаемого вещества, кмоль/сек;

b - коэффициент увеличения движущей силы в жидкой фазе при хемосорбции;

m_{pc} - константа фазового равновесия, $m^3 \cdot \text{бар}/\text{кмоль}$.

Анализ хемосорбции производится рассмотрением уравнений диффузии поглощаемого, компонента А (H_2S и CO_2) и активной части поглотителя В ($NaOH$) совместно с кинетическим уравнением реакции, которое в общем виде, можно представить выражением:

$$N = f [A (H_2S \text{ и } CO_2), B (NaOH)]. \quad (VI)$$

Результаты отдельных исследований значительно расходятся между собой, и многие из них могут быть использованы лишь для качественной характеристики процесса.

Из обобщённых данных следует, при растворении CO_2 в растворе NaOH равновесное давление $p^*_{\text{CO}_2}$ стремится к нулю, пока вся щёлочь не перейдёт в карбонат Na_2CO_3 . коэффициент ускорения абсорбции составляет порядка $\chi \approx 94$. Таким образом, при поглощении раствором NaOH скорость массоотдачи сильно возрастает по сравнению с физической абсорбцией.

Из немногочисленных данных исследований кинетики поглощения сероводорода раствором едкого натра можно сделать вывод о том, что реакция, протекающая при абсорбции сероводорода, относится к быстрой (мгновенной) реакции, к частному случаю необратимой реакции второго порядка. При анализе абсорбции, сопровождаемой быстрой реакцией, удобно пользоваться уравнением массоотдачи (I). При помощи выражения (II) определяем увеличение движущей силы в жидкой фазе (при $D_{\text{ж}}$ равной концентрации поглощаемого компонента H_2S на границе раздела фаз A_p):

$$\delta = (\chi - 1) \cdot \Delta_{\text{ж}} = \frac{B_{\text{ж}}}{n} \cdot \frac{D_{\text{в}}}{D_{\text{л}}} \quad (\text{VII})$$

Данных исследований по абсорбции одновременно двух газов в научно-технической литературе практически не встречается. Предполагается, что при одновременной абсорбции CO_2 и H_2S растворами щелочей описывается схемой быстрой реакции в жидкой фазе. Тогда коэффициент ускорения абсорбции χ для CO_2 и H_2S можно определить по приближенным формулам:

$$\chi_{\text{CO}_2} = \sqrt{\psi_{\text{CO}_2}} \cdot \left(1 + \frac{1}{\psi_{\text{CO}_2} T_{\text{CO}_2} + \psi_{\text{H}_2\text{S}} T_{\text{H}_2\text{S}}}\right) \quad (\text{VIII})$$

$$\chi_{\text{H}_2\text{S}} = \sqrt{\psi_{\text{H}_2\text{S}}} \cdot \left(1 + \frac{1}{\psi_{\text{CO}_2} T_{\text{CO}_2} + \psi_{\text{H}_2\text{S}} T_{\text{H}_2\text{S}}}\right) \quad (\text{IX})$$

где $\psi_{\text{CO}_2} = \frac{D_{\text{CO}_2}}{D_{\text{NaOH}}}$; $\psi_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{D_{\text{H}_2\text{S}}}{D_{\text{NaOH}}}$; D – коэффициенты диффузии соответствующего вещества; $T_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{CO}_2} \cdot C_{\text{CO}_2\text{P}}}{C_{\text{NaOH}_x}}$; $T_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{S}} \cdot C_{\text{H}_2\text{Sp}}}{C_{\text{NaOH}_x}}$; n_{CO_2} , $n_{\text{H}_2\text{S}}$ – числа киломолей NaOH, реагирующих соответственно с CO_2 и H_2S .

Однако использование данных выражений затруднительно, поскольку коэффициенты диффузии компонентов изменяются в процессе поглощения газов, и поэтому они могут только качественно описать процесс без учёта взаимного влияния поглощаемых компонентов. Известно что при одновременной абсорбции двух газов скорость абсорбции каждого газа снижается. Таким образом, в литературе практически отсутствуют достоверные численные данные, на основе которых можно установить глубину удаления сероводорода из газового потока при наличии в нем углекислого газа.

Основной целью настоящего исследования является выявление особенностей одновременного поглощения сероводорода и двуокиси углерода раствором едкого натра с последующим анализом полученных данных и подбором основных параметров ведения процесса для глубокого извлечения сероводорода.

Основной целью настоящего исследования является выявление особенностей одновременного поглощения сероводорода и двуокиси углерода раствором едкого натра с последующим анализом полученных данных и подбором основных параметров ведения процесса для глубокого извлечения сероводорода.

На первоначальном этапе исследования были проведены эксперименты по хемосорбции сероводорода из модельной смеси газов

состава № 1 (% масс.): N₂ - 97,15; H₂S - 2,85 и расходе газа 120 л/час. Содержание сероводорода в смеси соответствует уровню его концентраций в попутном нефтяном газе месторождений сернистых нефтей Урало-Поволжского региона. Изменение концентрации сероводорода в очищаемом газе состава № 1 от времени графически представлено на рис. 2.2.

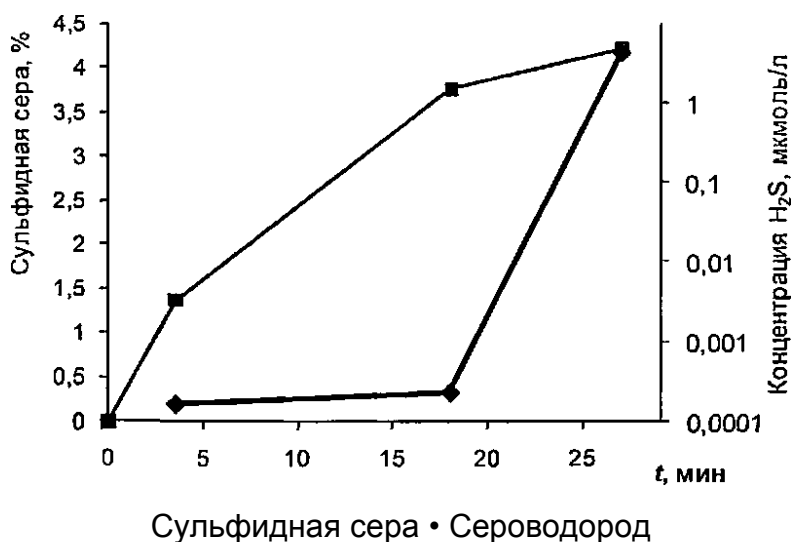


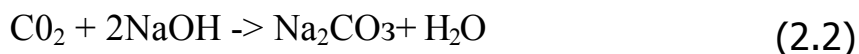
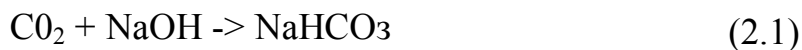
Рисунок 2.2. Изменение концентрации H₂S в газовом потоке и сульфидной серы в поглотительном растворе во времени (модельная смесь № 1).

Из анализа данных установлено, что поглощение сероводорода щелочным раствором интенсивно протекает вплоть до полного расходования активной щёлочи. Резкое снижение степени поглощения, характеризуемое изломом на кривой и ростом концентрации сероводорода в газе на выходе из абсорбера, связано со снижением движущей силы процесса в жидкой фазе. Одним из факторов, влияющих на снижение хемосорбционной способности поглотительного раствора, может служить изменение его вязкости, что в свою очередь приводит к дополнительному диффузионному сопротивлению переносу поглощаемого компонента к активному компоненту (NaOH) поглотителя.

2.3. Исследование особенностей совместного поглощения сероводорода и углекислого газа

Как видно из таблицы 2.1, CO_2 присутствует в попутном нефтяном газе и его концентрация может превышать концентрацию сероводорода. Поскольку оба газ взаимодействуют со щёлочью, нужно оценить влияние углекислого газа на поглощение сероводорода.

При изучении поглощения сероводорода из газовой смеси № 2 было установлено (см. рис. 2.3 и 2.4), что параллельно с реакциями (1.20 и 1.21,) протекают более медленные реакции раствора едкого натра с углекислым газом по реакциям (2.1, 2.2).



Наиболее важным результатом проведённых экспериментов было установление совместного влияния двух кислых газовых примесей на результаты жидкофазного хемосорбционного поглощения, а также возможности поглощения сероводорода при отсутствии свободной щёлочи в растворе. При одновременной абсорбции сероводорода и двуокиси углерода химическая ёмкость поглотительного раствора по отношению к сероводороду снижается, что связано с протеканием реакций (2.1, 2.2).

Если предположить, что поглощение сероводорода в начальный период происходит по мгновенной реакции нулевого порядка, то константа скорости концентрации в очищенном газе (величина, обратная константе хемосорбции компонента).

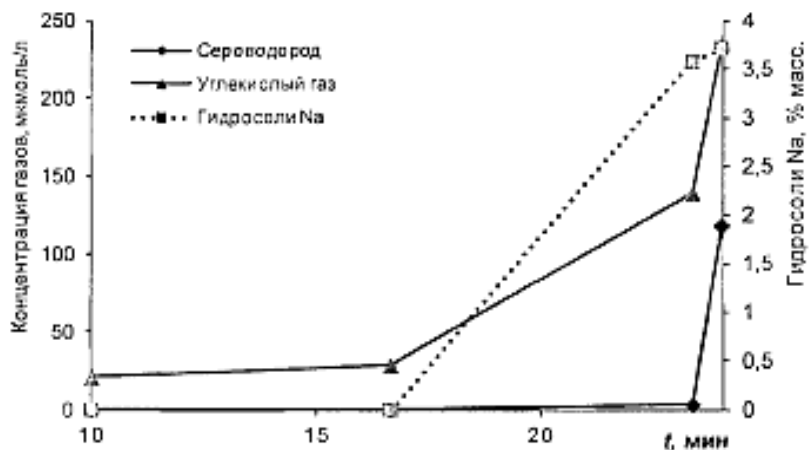


Рисунок 2.3. Изменение концентраций H_2S и CO_2 в модельной газовой смеси № 2 и суммы $NaHS$ и $NaHCO_3$ в поглотительном растворе во времени.

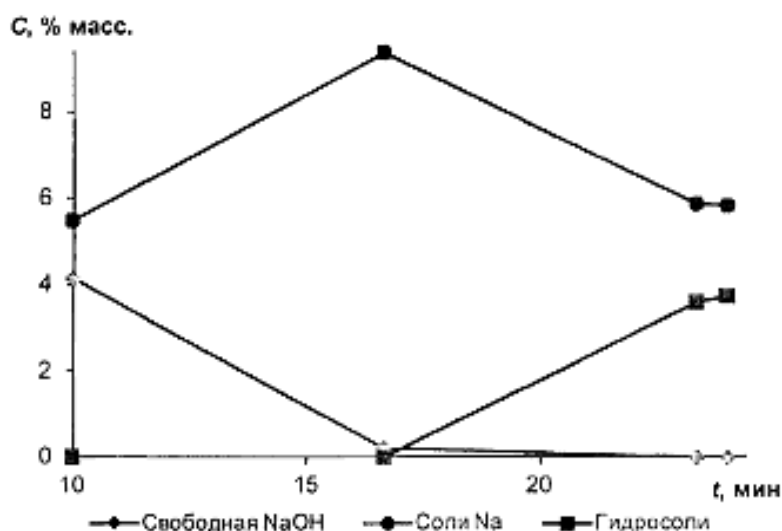


Рисунок 2.4. Изменение состава поглотительного раствора во времени (модельная смесь № 2).

На последнем этапе лабораторного исследования (эксперимент 3) было проведено изучение кинетики поглощения двуокиси углерода и сероводорода на модельной смеси с изменённым соотношением поглощаемых компонентов состава (% масс.): N_2 - 91,25; H_2S - 2,8; CO_2 - 5,95. Из данных рис. 2.5 видно, что при увеличении содержания двуокиси углерода от 2,9 до 5,95 % масс, в газе химическая ёмкость 10%-ного раствора $NaOH$ по отношению к сероводороду пропорционально снижается.

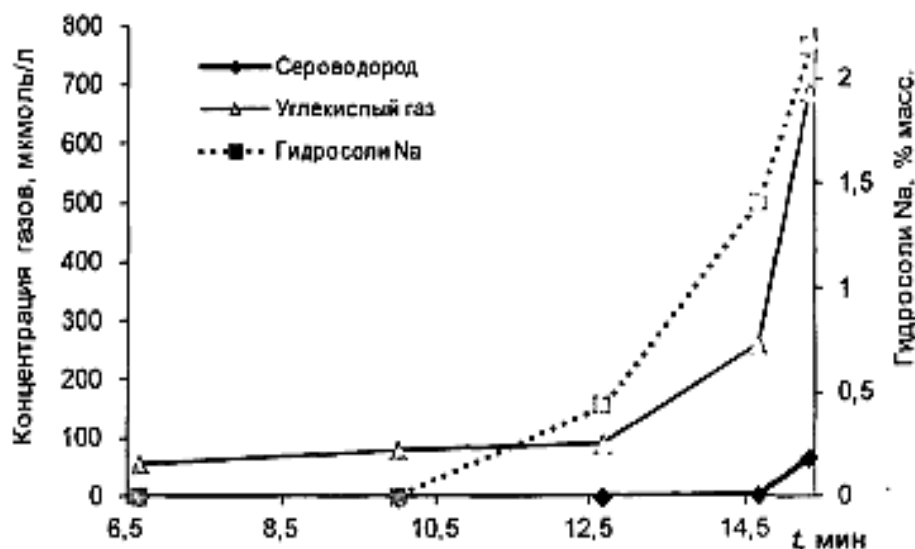


Рисунок 2.5. Изменение концентраций H_2S и CO_2 в модельной смеси № 3 и суммы $NaHS$ и $NaHCO_3$ в поглотительном растворе во времени.

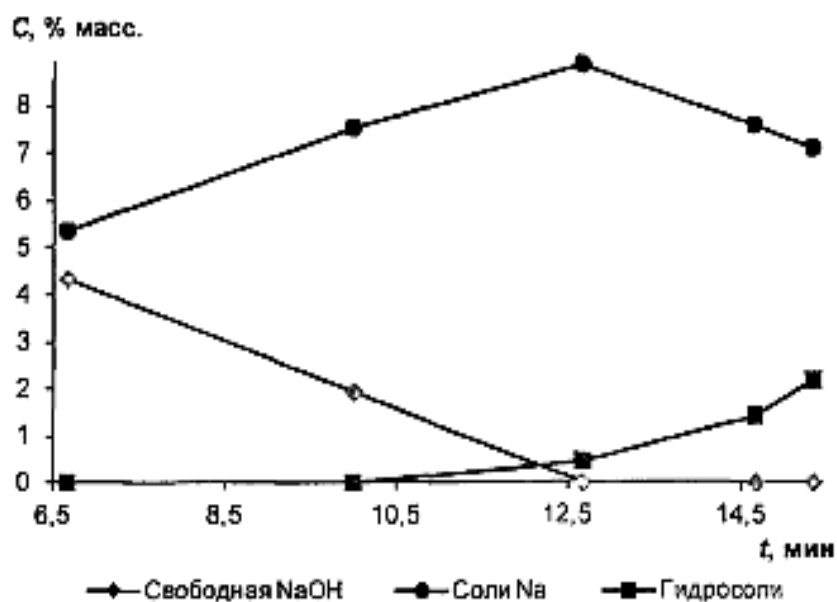


Рисунок 2.6. Изменение состава поглотительного раствора во времени (смесь № 3).

Как следует из расчётов K_{H_2S} и K_{CO_2} , характеризующих появление кислых газов на выходе из абсорбера, скорость поглощения сероводорода водным раствором $NaOH$ существенно выше скорости поглощения CO_2 (Таблица 2.6).

Таблица 2.6. Константы скорости роста концентраций несвязанных H_2S и CO_2 и их соотношение.

Эксперимент 2				Эксперимент 1			
Время, с	k_{H_2S} мкмоль/(л·с)	k_{CO_2}	k_{H_2S}/k_{CO_2}	Время, с	k_{H_2S} мкмоль/(л·с)	k_{CO_2}	k_{H_2S}/k_{CO_2}
600				400			
1000	$3,53 \times 10^{-6}$	0,0168	$2,1 \times 10^{-4}$	600	$1,009 \times 10^{-5}$	0,111	$9,067 \times 10^{-8}$
1400	$8,41 \times 10^{-3}$	0,277	0,0304	760	$1,099 \times 10^{-3}$	0,0815	0,0135
1440	2,873	2,404	1,194	880	0,0283	1,415	0,0198
				920	1,576	10,63	0,148

Увеличение концентрации CO_2 в исходном газе не оказывает существенное влияние на скорость поглощения H_2S , однако при этом скорость связывания CO_2 возрастает за счёт увеличения концентрации CO_2 на границе раздела фаз. Это является определяющим фактором для переноса CO_2 к активному компоненту поглотителя. Химическая ёмкость поглотительного раствора, как и в предыдущих экспериментах, сохраняется вплоть до полной выработки активного компонента NaOH.

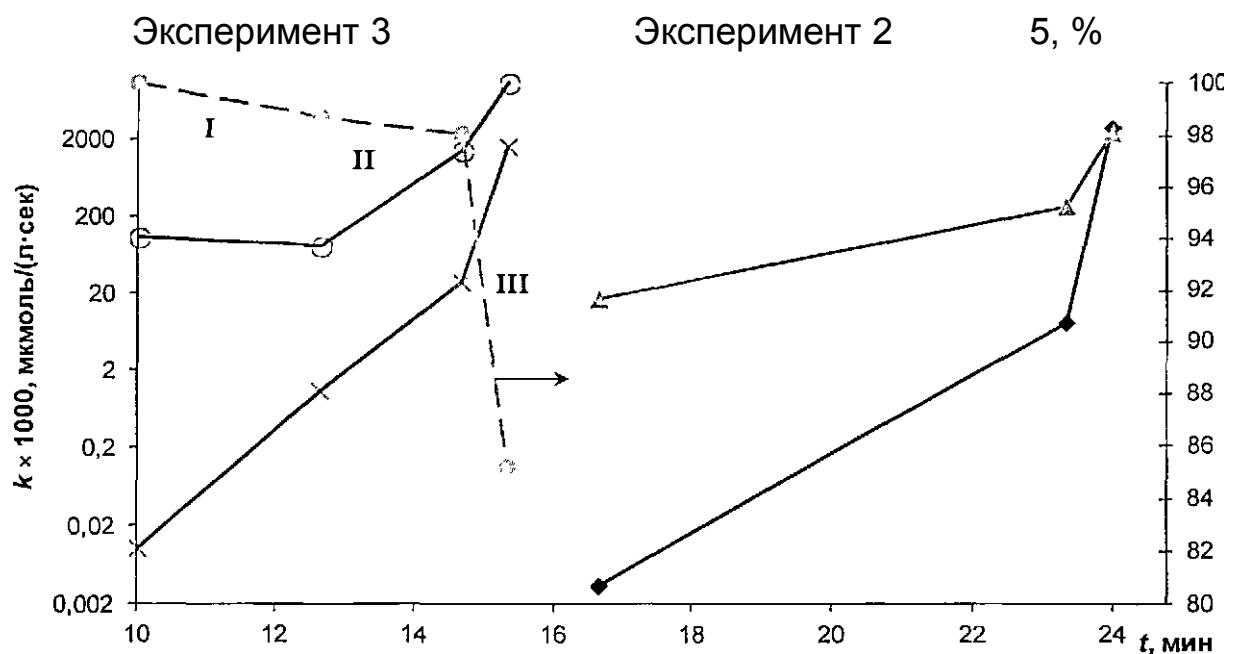


Рисунок 2.7. Изменение констант скоростей роста концентраций несвязанных H_2S и CO_2 и их соотношения во времени. Эксперимент 2: 1 – k_{H_2S} , 2 – k_{CO_2} . Эксперимент 3: 4 – k_{H_2S} , 5 – k_{CO_2} , 3 – S .

При рассмотрении закономерностей совместного поглощения H_2S и CO_2 водно-щелочным раствором была сделана попытка интерпретации полученных результатов с точки зрения селективности хемосорбционного процесса. Физический смысл селективности процесса хемосорбции S заключается в соотношении изменения концентраций несвязанных компонентов во времени при торможении реакций поглощения за счёт изменения состава водно-щелочной фазы, что может быть описано следующим образом:

$$S = \left(1 - \frac{k_{\text{H}_2\text{S}}}{k_{\text{CO}_2}}\right) \cdot 100\% . \quad (\text{XI})$$

Селективность основывается на существенном различии скорости взаимодействия CO_2 и H_2S со щелочным раствором.

Из рисунка 2.7 (эксперимент 3) видно, что селективность по сероводороду убывает в процессе поглощения, но с разной скоростью на различных участках, описанных ранее.

В эксперименте 3 концентрация углекислого газа в модельной смеси превышает концентрацию сероводорода приблизительно в два раза. На начальной стадии поглощения (участок I) происходит уменьшение количества NaOH и накопление солей натрия (см. также рис. 2.5, 2.6). Концентрационный градиент и селективность поглощения сероводорода здесь максимальны. Участок II характеризуется образованием кислых солей, их доля приближается к максимальному значению (Рисунок 2.6), при этом селективность хемосорбции снижается лишь незначительно, что связано с вторичной реакцией H_2S с продуктом поглощения CO_2 — карбонатом натрия. Таким образом, на данном этапе процесса степень поглощения сероводорода непосредственно связана с концентрацией углекислого газа над поглотительным раствором.

Участок III отражает резкий рост образования гидросульфида и гидрокарбоната за счёт расходования карбоната натрия по реакции (2.3). В этот период селективность поглощения H_2S резко падает, и концентрация

сероводорода в очищаемом газе достигает «проскокового» значения. Сопоставление данных экспериментов 2 и 3 показывает, что характер изменения соотношения констант мало зависит от исходного соотношения концентраций поглощаемых кислых компонентов модельных газовых смесей.

Проведённые эксперименты показали сложный стадийный характер совместного поглощения сероводорода и углекислого газа из модельных газовых смесей водно-щелочным раствором и позволили определить граничные условия по степени хемосорбционного процесса и селективности по отношению к ключевому компоненту — сероводороду.

Таким образом, в результате проведённых исследований по изучению кинетики поглощения сероводорода и двуокиси углерода 10% водным раствором NaOH было установлено, что поглотительный раствор обладает высокой химической емкостью и селективностью по отношению к сероводороду, которая сохраняется вплоть до полного связывания активного компонента NaOH. Это позволяет использовать данный метод для очистки попутных и других углеводородных газов, в состав которых, помимо сероводорода, входит углекислый газ.

Глава III. Исследование особенностей совместного поглощения сероводорода и углекислого газа

3.1 Изучение каталитической регенерации щелочного поглотителя

3.1.1 Методика проведения эксперимента и анализа

В результате химического поглощения сероводорода и углекислого газа водно-щелочным раствором образуется раствор, содержащий сульфиды и карбонаты натрия. С целью частичной регенерации щёлочи и обезвреживания токсичных сульфида и гидросульфида натрия, этот раствор можно подвергать каталитическому жидкофазному окислению кислородом воздуха по реакции (1.24).

Жидкофазное окисление сульфида натрия в модельных растворах различного состава проводили техническим кислородом при атмосферном давлении на установке периодического действия. При изучении влияния солей натрия на ход окисления сульфида натрия использовали водный раствор солей, состав которого приведен в табл. 3.1.

Схема лабораторной установки аналогична представленной схеме на рис. 3.1. Применительно к данному исследованию установка состоит из реактора (1), системы термостатирования, системы подачи кислорода и отвода парогазовых продуктов окисления. Обогрев реактора осуществлялся с помощью нихромовой спирали, необходимую температуру поддерживали контактным термометром (10) и электронным реле (16) с точностью $\pm 0,2^\circ \text{C}$. В реактор загружали необходимый объём раствора, подвергаемого окислению, после чего последовательно включали подачу инертного газа (аргона), мешалку и обогрев, предварительно установив контактным термометром температуру эксперимента. По достижении заданной температуры в реактор загружали катализатор и отбирали пробу на анализ. Затем отключали подачу аргона и подавали кислород с заданным по ротаметру (6) расходом. Момент ввода в реактор кислорода принимали за начало реакции окисления.

Таблица 3.1. Состав модельного сернисто-щелочного раствора.

Компоненты	Концентрация, масс. %
Na_2S	1,94
Na_2SO_4	2,70
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	3,00
Na_2CO_3	6,00
NaOH	4,00
H_2O	82,36

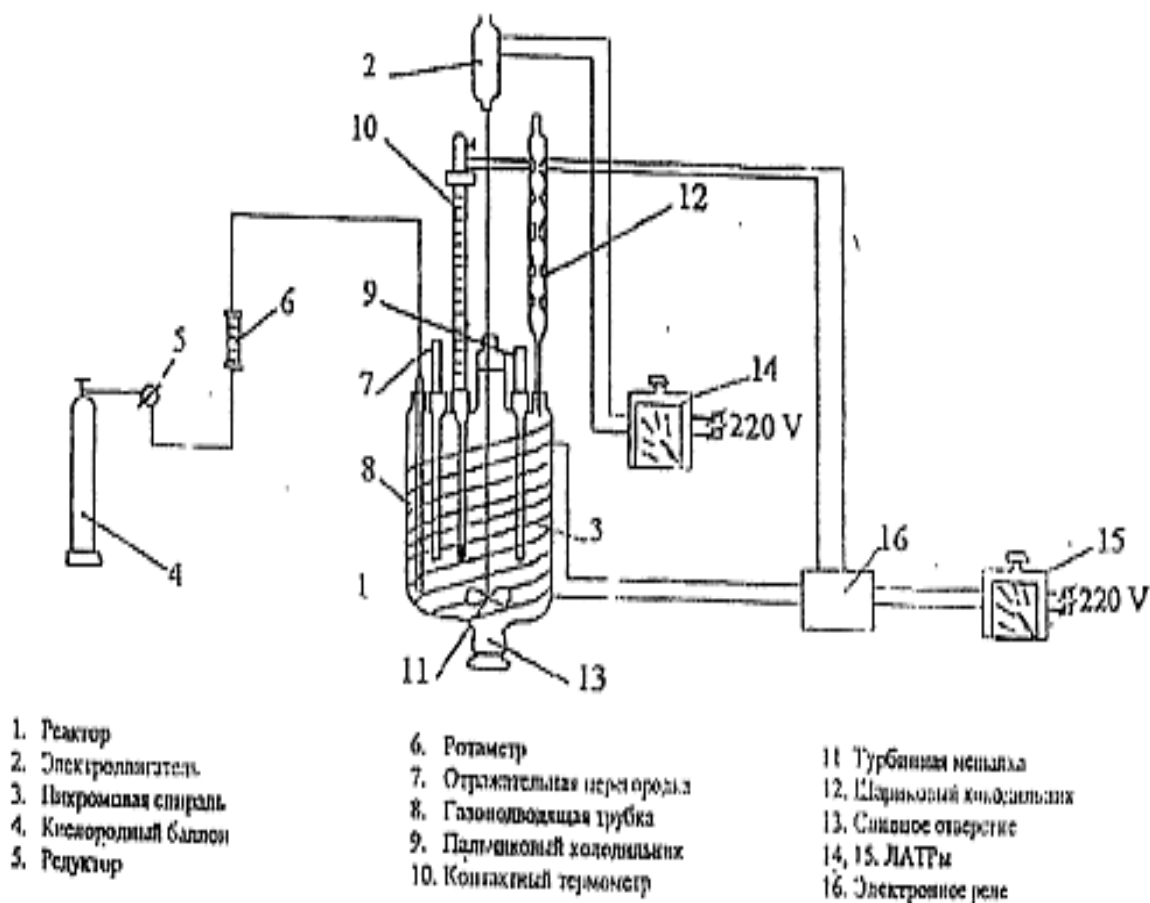


Рисунок 3.1. Схема лабораторной установки по экстракции меркаптанов.

По ходу реакции через определённые промежутки времени отбирались пробы оксидата на анализ. После окончания опыта последовательно выключались подача кислорода в реактор, обогрев реактора, мешалка и подача воды в холодильник. После этого продукт окисления выгружали из реактора, через сливное отверстие (13), установку тщательно промывали:

последовательно водой, хромовой смесью, водой, ацетоном и в конце-дистиллированной водой. Затем все детали аппаратуры просушивали и: готовили к следующему эксперименту.

Для приготовления модельных растворов использовали сульфид натрия: марки «ч. д. а.» без предварительной очистки, хранящийся в герметичной банке из тёмного стекла. Остальные химикаты (сульфат, тиосульфат, карбонат натрия, едкий натр) использованные для приготовления модельных растворов, имели марку не ниже «х. ч.». Для приготовления всех водных растворов использовалась дистиллированная вода (би дистиллят).

В опытах по изучению кинетики каталитического окисления сульфида натрия в модельных смесях и реальных стоках применяли гомогенные катализаторы: техническую динатриевую соль дисульфогфталоцианина кобальта (ДСФК) производства «НИОПиК» (г. Москва) бинарный PcCo-Mn катализатор ИВКАЗ-W на основе разработанной во ВНИИУС рецептуры (смесь водных растворов ДСФК и сульфата марганца $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ марки «ч. д. а.» в заданном соотношении). Модельные растворы солей, а также растворы катализаторов готовили по точной навеске, растворенной в дистиллированной воде с учётом содержания основного вещества.

Испытания каталитической активности образцов бинарного катализатора из наработанных партий проводили на модельном водном растворе состава, указанного в табл. 3.1., а также стоках действующей установки газоочистки. Концентрация катализаторов в опытах составляла 5-20 ррт. Окисление сульфида натрия проводили, техническим кислородом (скорость подачи $\text{O}_2 = 0,55-1,5$ л/мин) при атмосферном давлении и температуре 70°C на вышеописанной установке периодического действия.

При изучении поглощения сероводорода и углекислого газа из модельных и реальных газовых смесей определяли йодометрически карбонаты и гидрокарбонаты совместно с сульфидом и гидросульфидом

соответственно, получая суммарное значение этих солей и гидросолей в пересчете на едкий натр по методике [29-32].

3.1.2 Окисление сульфида натрия бинарной каталитической системой

Из-за присутствия высокой концентрации сульфида натрия образуемый при поглощении сероводорода отработанный раствор токсичен. С целью частичной регенерации щёлочи и обезвреживания токсичных сульфида и гидросульфида натрия этот раствор необходимо подвергать каталитическому воздействию.

Приведённый пример показывает, что связывание сульфита является важным фактором повышения скорости и избирательности процесса окисления сульфида. Возможен и другой путь - введение катализаторов, вызывающих быстрое окисление сульфита кислородом. Наиболее эффективным катализатором окисления сульфита являются соединения марганца. В связи с этим были сделаны попытки использовать добавки солей марганца для повышения эффективности окисления раствора сульфида в щелочной области [31].

Кинетика окисления сульфида натрия в 3 % растворе едкого натра в присутствии дисульфоталоцианина кобальта. Предварительными опытами установлено, что основным продуктом окисления сульфида натрия является тиосульфат натрия (до 90 %), в небольших количествах образуются сульфит и сульфат натрия (до 10 %). Показано, что реакция окисления N_2S имеет первые порядки по катализатору и кислороду, а также первый концентрационный порядок по сульфиду натрия. Торможение реакции во времени автор такие связывает с накоплением в реакционной смеси сульфита натрия, исходя из этого, предлагается следующее кинетическое уравнение:

$$-\frac{d[Na_2S]}{d\tau} = \frac{k_1 [Na_2S][O_2][Kt]}{1 + k_2 ([Na_2S]_0 - [Na_2S] + [Na_2SO_3]_0)} \quad (XII)$$

Однако торможение реакции, по-видимому, нельзя объяснить влиянием сульфита, являющегося промежуточным продуктом в этом процессе, в то время как торможение увеличивается в ходе реакции.

Наиболее полно кинетика окисления сульфида натрия в 5 %-ном растворе едкого натра в присутствии дисульфоталоцианина кобальта изучена в работе [29]. Опытами установлено, что в процессе окисления сульфида натрия образуются тиосульфат, сульфид и сульфат натрия. В условиях эксперимента практически не происходит окисление тиосульфата натрия до сульфата, при этом сульфит окисляется с высокой скоростью в отличие от ранее проведённых опытов по некаталитическому окислению, в которых конверсия сульфита практически отсутствовала.

Таким образом, можно утверждать, что возможными продуктами окисления сульфида и гидросульфида в сернисто-щелочных стоках являются кислородсодержащие соли натрия с различными степенями окисления серы - сульфат, тиосульфат, и в качестве полупродукта — сульфит.

С целью повышения содержания в продуктах реакции окисления сульфида соли натрия в высшей степени, то есть сульфата, в ОАО «ВНИИУС» разработан каталитический комплекс на основе фталоцианина кобальта и сульфата марганца. Подобные смеси катализаторов предлагались для окисления сульфида натрия [31], при этом реакция была направлена на получение элементной серы.

Лабораторными исследованиями на модельных смесях во ВНИИУС ранее определено оптимальное соотношение дисульфоталоцианина кобальта (ДСФК) к катиону Mn^{2+} в составе разработанного бинарного катализатора ИВКАЗ-В. Исследования, проведенные на модельном растворе' (концентрация сульфидной- серы составила 4,8-5,2 % масс.) в 0,2% NaOH с использованием в качестве катализаторов ДСФК, $MnSO_4$ и ИВКАЗ-В, показали, что переход с ДСФК на бинарную каталитическую систему позволил увеличить содержание химически неактивного сульфата

в. продуктах реакции более чем в два раза и избежать образования нежелательных продуктов — полисульфидов и элементарной серы. Полная конверсия сульфида при этом составила 99,998%, что гарантирует содержание сульфидной серы в оксидате ниже санитарных норм (менее 20 мг/л).

Реакция каталитического окисления сульфида натрия имеет сложный стадийный характер и начинается с образования лабильного активированного комплекса фталоцианина кобальта с кислородом [28-31]. Введение катиона Mn^{2+} в состав бинарной системы с ДСФК приводит к торможению накопления полисульфидов и тиосульфата за счёт ускорения протекания реакции по ранее описанному переходному (смешанному) механизму, приводящему к преимущественному образованию сульфата, а не полисульфидов. дальнейшее проведение процесса показывает значительное снижение скорости окисления сульфида натрия.

Как было отмечено выше, изучаемая реакция чрезвычайно чувствительна к наличию примесей в составе окисляемого раствора сульфида натрия. С целью выяснения влияния состава сернисто-щелочного раствора на результаты окисления были проведены кинетические исследования окисления сульфида натрия в водно-щелочном растворе солей натрия (табл. 3.1) при различных концентрациях бинарного катализатора ИВКАЗ-*W* при температуре 70° С. Ранее проведённые исследования [29-31] установили отсутствие тормозящего действия сульфата и тиосульфата на окисление сульфида в присутствии в качестве катализатора ДСФК.

Экспериментальные данные, полученные в лаборатории ВНИИУС, показывают, что наилучшими кинетическими характеристиками обладает окислительная система с концентрацией бинарного катализатора 5 ppm.

При совместном поглощении сероводорода и диоксида углерода, помимо сульфида, образуется карбонат натрия. Использование схемы газоочистки с циркуляционными потоками раствора хемосорбента в

системе может привести к накоплению продуктов окисления. Было сделано предположение, что наличие карбонатов, а также накапливаемых при циркуляции щелочного абсорбента продуктов окисления- (сульфат и тиосульфат) может оказать влияние на кинетические параметры разработанной бинарной каталитической системы. С целью изучить влияние карбонатов и сульфатов на кинетические параметры проведены сопоставительные экспериментальные исследования для установления кинетических закономерностей окисления модельного раствора чистого сульфида натрия и раствора, содержащего сульфат, тиосульфат и карбонат натрия (табл. 3.1) в 4% растворе едкого натра в присутствии катализаторов ДСФК и ИВКАЗ-В.

Как показано на рис. 3.2, окисление модельного раствора сульфида натрия, как содержащего, так и не содержащего соли натрия, с помощью катализатора ДСФК при его концентрации 10 ррт протекает достаточно интенсивно в начальный период времени, за период времени 40 минут концентрация Na_2S в растворе снижается на два порядка, достигнув значения менее 100 ррт.

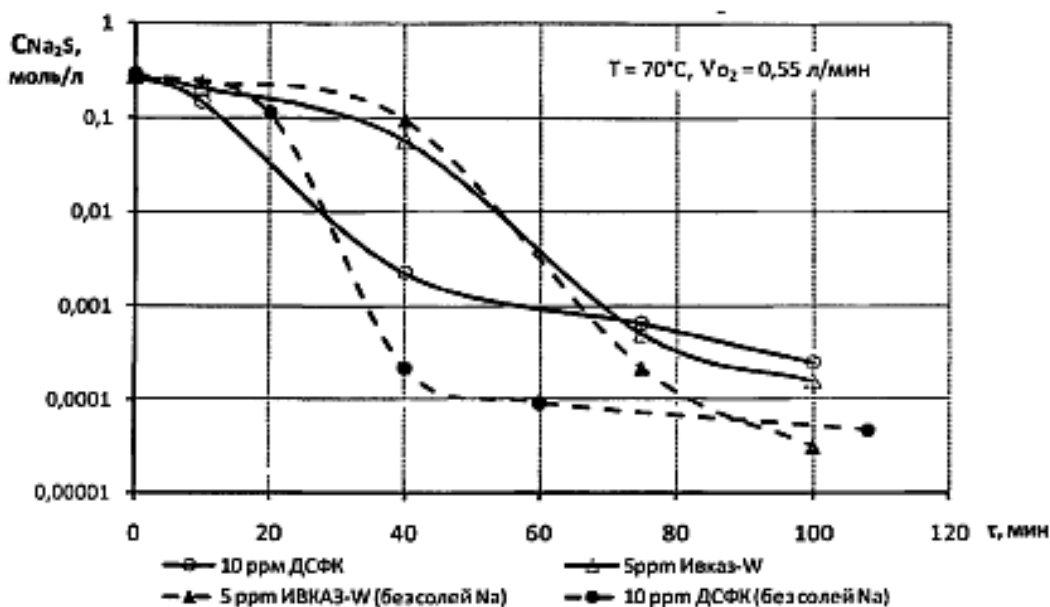


Рисунок 3.2. Кинетические кривые каталитического окисления Na_2S в присутствии и отсутствии солей натрия.

Тормозящее действие солевой среды, и особенно, тиосульфат-иона, на реакцию- окисления в присутствии бинарного катализатора PcCo-Mn может быть объяснено каталитическим участием Mn^{2+} в реакции кислорода с изначально присутствующим в растворе тиосульфатом. Для объяснения различия в характере кинетических кривых окисления Na_2S с использованием ДСФК и Ивказ-W необходимо учесть, что при заданных условиях процесса окисление идёт по смешанному механизму, и повышение концентрации ДСФК приводит к быстрому накоплению, как полисульфидов, так и сульфита.

Таким образом, снижение скорости и глубины окисления при использовании в качестве катализатора ДСФК происходит из-за накопления сульфит-ионов в растворе, обладающих тормозящим действием на конечную стадию реакции окисления Na_2S . В случае использования бинарной каталитической системы PcCo-Mn присутствие катиона марганца приводит к значительному ускорению, реакции окисления иона $\text{S}0_3$ до $\text{S}0_4$ по сравнению с некаталитическим окислением на этой стадии. В случае использования катализатора Ивказ-W образования полисульфидов не наблюдается.

Сравнение результатов окисления- в водно-щелочном и щелочно-солевом растворах, показывает снижение скорости окисления сульфида в присутствии солей натрия. Из рис. 3.2 можно сделать вывод о более выраженном влиянии солей натрия в модельной смеси Na_2S на скорость его окисления кислородом в присутствии катализатора ДСФК по сравнению с катализатором Ивказ-*W*. Достаточная глубина окисления сульфида натрия (до значения сульфидной серы менее 20 прт) в присутствии и в отсутствии солей натрия достигается при времени окисления около 75 минут при использовании обоих катализаторов ДСФК и Ивказ-*W*, при этом концентрация последнего в два раза ниже.

На основе полученных результатов установлено, что для глубокого окислительного обезвреживания целесообразно применять бинарную гомогенную каталитическую систему PcCo-Mn , в которой катиону марганца отводится, вероятно, роль промотора.

Проведена серия лабораторных экспериментов для определения каталитической активности в реакции окисления кислородом Na_2S в составе реальных стоков действующей установки очистки попутного нефтяного газа Нагорного месторождения. Состав стоков и результаты их окисления с применением бинарного катализатора приведены в таблице 3.2. Окисление проводили техническим кислородом (скорость подачи $\text{O}_2 = 1,55$ л/мин) при атмосферном давлении и температуре 70°C на установке периодического действия. Концентрация катализатора Ивказ-*W* 20 прт. Повышенные расходы кислорода и катализатора по сравнению с модельными экспериментами связаны с большей концентрацией сульфидной серы в растворе.

Таблица 3.2. Результаты экспериментов по окислению сернисто-щелочных стоков установки очистки попутного нефтяного газа с помощью катализатора Ивказ-W.

% масс.	СЩС исх.	СЩС окисленный
Соли	2,67	6,49
Гидросоли	4,32	0,04
pH	8,3	11,2
\$N028	3,20	Отс.

Результаты экспериментов показывают высокую активность бинарного РсСо-Mn катализатора, что коррелирует с ранее полученными данными испытаний катализатора Ивказ-W на модельных растворах и стоках нефтехимических производств.

3.1.3 Оценка коррозионной активности отработанного поглотительного раствора в сероводородсодержащих стоках

При щёлочно-каталитической очистке газов от сероводорода образуется побочный продукт - отработанный щелочной раствор абсорбента, который необходимо утилизировать. Существует возможность закачивать его в пласт для поддержания пластового давления, но необходимо исследовать его коррозионные свойства.

Коррозионные процессы протекают на границе металл - внешняя среда. Установлено, что возможность коррозии и изменение ее скорости определяются совокупностью внешних и внутренних факторов. Внутренние факторы связаны с природой (составом) и состоянием металла, в частности, с его термической и механической обработкой. Внешние факторы коррозии определяют состав и состояние коррозионной среды, её температуру, скорость перемещения относительно поверхности металла и-другие факторы, могущие значительно изменить скорость

коррозии, её локализацию и даже механизм. Одним из активных и доступных способов защиты нефтепромыслового оборудования от коррозии является ввод в систему ингибиторов коррозии.

Коррозия является гетерогенным процессом, который можно представить в виде следующих стадий: подведение реагирующих веществ к границе раздела фаз, взаимодействие реагента с металлом и отвод продуктов взаимодействия из зоны реакции.

Скорость коррозии (коррозионные потери единицы поверхности металла в единицу времени) определяется самой медленной стадией процесса. Образующиеся в результате взаимодействия металла и коррозионной среды химические соединения называются продуктами коррозии. Способность металла сопротивляться коррозионному воздействию среды называют коррозионной стойкостью.

По механизму процесса коррозию делят на *химическую* и *электрохимическую*, а по условиям протекания коррозии — на газовую, атмосферную, жидкостную, подземную, биокоррозию, коррозию блуждающим током, контактную, коррозию под напряжением, коррозию при трении и др.

По характеру разрушения коррозия бывает *сплошной* и *местной*.

Химическая коррозия металлов возникает при взаимодействии металла с коррозионной средой, при котором окисление металла и восстановление окислительного компонента коррозионной среды протекает в одном акте. Химическая коррозия протекает при действии на металлы сухих газов и жидкостей неэлектролитов.

Электрохимическая коррозия — взаимодействие металла с коррозионной средой (раствором электролита), при котором ионизация атомов металла и восстановление окислительной компоненты коррозионной среды протекают не в одном акте, и их скорости зависят от электродного потенциала. Из определения электрохимической коррозии следует, что для такого процесса необходим контакт металла с растворами

электролитов (водой, водными растворами солей, кислот, щелочей, расплавами солей и щелочей).

В нейтральных растворах солей коррозия обусловлена ассимиляцией электронов какими-либо ионами или молекулами — деполаризаторами, содержащимися в растворе и способными к восстановлению, например, молекулами кислорода — кислородная деполаризация.

Пассивация — резкое уменьшение скорости коррозии, вызванное торможением анодной реакции ионизации металла при образовании на его поверхности фазовых или адсорбционных слоев.

На скорость коррозии большое влияние оказывает рН среды (Рисунок 3.3).

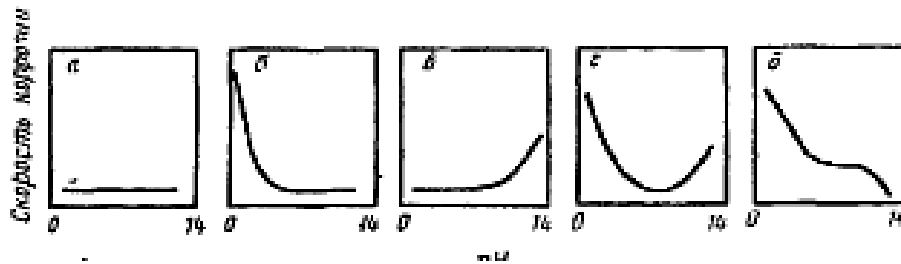
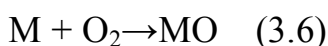


Рисунок 3.3. Влияние рН среды на скорость коррозии. *а* - Благородные металлы; *б* - металлы, неустойчивые в кислотах; *в* — металлы, неустойчивые в щелочных растворах; *г* — металлы, неустойчивые в кислых и щелочных растворах; *д*— металлы, нестойкие в кислотах и нейтральных средах.

Наиболее часто встречающимся видом газовой коррозии является коррозия, вызванная взаимодействием металла с кислородом. При контакте . кислорода с металлом сначала происходит адсорбция его поверхностью металла, а затем образуется оксидная пленка:



Окисление металлов определяется парциальным давлением кислорода в газовой смеси p_0 и давлением паров диссоциации оксида при данной температуре p_{M0} . Реакция окисления металла будет находиться в

равновесии в том случае, если парциальное давление кислорода p_{O_2} и давление паров диссоциации оксида p_o будут равны, то взаимодействие металла с кислородом будет сдвинуто в сторону образования оксида, а при $p_o < p_{mo}$ металл не будет окисляться, так как оксид будет диссоциировать на чистый металл и кислород.

Окисление металлов чаще всего происходит под воздействием кислорода воздуха, парциальное давление которого при атмосферном давлении постоянно и равно $\sim 0,02$ МПа. Зная величину давления паров диссоциации оксида, можно определить границы термодинамической вероятности процесса окисления металла.

В процессе окисления на поверхности металла могут образовываться , тонкие (до 40 нм), средние (40-500 нм) и толстые (более 500 нм) плёнки, которые могут тормозить дальнейший процесс коррозии. Такие пленки называют защитными. Чтобы плёнка была защитной, она должна быть сплошной, непористой, иметь высокую адгезию (сцепление) к металлу, быть инертной к агрессивной среде, иметь коэффициент термического расширения, близкий к коэффициенту термического расширения металла, обладать твердостью и износостойкостью. К наиболее важным свойствам защитной пленки относится ее сплошность. Сплошные плёнки образуются в том случае, если мольный объем оксида металла больше атомного объема металла.

Основные объёмы нефти добываются с помощью метода поддержания пластового давления, для этого используются высокоминерализованные пластовые воды. Нефтепромысловая вода, содержащая в своем составе большое количество хлорид-ионов, кислорода, углекислого газа и сероводорода, является стимулятором возникновения и развития локальных электрохимических процессов, являющихся наиболее опасным видом - коррозионного воздействия и разрушения металла. По степени агрессивности воздействия на коррозионный процесс и по разнообразию форм проявления наиболее сильным из известных стимуляторов коррозии

считается сероводород. Система металл - вода - сероводород является очень сложной, и в ней могут протекать многие реакции с образованием самых разнообразных соединений. Сероводород может находиться как в форме H_2S , так и в виде HS и S . Образующиеся соединения железа с сероводородом и его диссоциированными формами имеют общую формулу Fe_xS_y . Специально проведенными исследованиями было установлено; что сульфид железа типа Fe_xS_y является по отношению к железу и стали катодом и образует с ним макрогальваническую пару, разность потенциалов в которой может достигать значения 0,2-0,36 В. Наличие на поверхности стали металлургических дефектов, длительная эксплуатация оборудования в условиях нефтедобычи способствуют усилению электрохимической гетерогенности системы металл - сточная вода, облегчают развитие микро- и макронеравномерных процессов коррозии.

Обладая полупроводниковыми свойствами, сульфид железа не препятствует встречной диффузии ионов Fe^{2+} и H^+ через кристаллическую решетку и разряду последних. Большие скорости выделения водорода и проникновения его через сульфидные слои вглубь конструкционных материалов способствуют водородному, или точнее, «сульфидному» разрушению корродирующих стальных конструкций в сероводородсодержащих средах.

Сероводородному коррозионному растрескиванию (СКР) подвергается оборудование из углеродистых и низколегированных сталей при наличии в металле растягивающих (в т. ч. остаточных) напряжений в средах, содержащих влагу и сероводород, парциальное давление которого в газовой фазе выше 0,0002 МПа. Растягивающие напряжения могут быть вызваны рабочими нагрузками, особенностями сварки, деформацией при изготовлении аппарата. При указанном парциальном давлении сероводорода наводороживание может стать настолько значительным, что может произойти изменение хрупкости, ощутимое для прочности стали. В

растворах типа дренажных вод в аппаратах в отсутствие сероводорода проникновение водорода в сталь возможно только при рН от 1,5 до 11,5.

СКР подвержены стали с относительно высоким значением предела прочности (или с большими внутренними напряжениями); мягкие ненапряженные стали в подобных условиях подвергаются расслоению с образованием пузырей (отдулин).

На практике наблюдалось- СКР металла сварных соединений емкостей орошения, трубопроводов линий острого орошения атмосферных колонн при переработке ставропольской и покровской нефтей. Значение рН среды при этом отмечалось ниже 5. В указанных условиях металл незащищенной поверхности емкости орошения атмосферной колонны подвергался расслоению, которое сопровождалось образованием отдулин.

Известно, что щелочному сероводородному растрескиванию подвергаются углеродистые и низколегированные стали при концентрации щелочи (КаОН) в водной фазе выше 10% и температуре выше 50° С. Этот вид коррозионно-механического разрушения стали становится возможным при наличии в аппаратах застойных зон, в которых происходит повышение концентрации NaOH вследствие упаривания и при наличии в металле растягивающих напряжений. Так, щелочному коррозионному растрескиванию подвергался металл корпусов теплообменников, преимущественно в зоне сварных соединений, где средой межтрубного пространства был продукт, содержащий свободную щелочь (обессоленная нефть, мазут). Наиболее часто встречаются КР участка трубопровода вблизи места ввода щелочного раствора в обессоленную нефть, если раствор NaOH не вводится на расстоянии от стенки трубопровода (т. е. не в середину потока нефти).

Как известно легирование углеродистой стали небольшим количеством никеля существенно повышает ее коррозионную стойкость в растворах щелоков средней концентрации. Следует отметить, что влияние добавок никеля сильнее сказывается при повышенных параметрах

коррозионной среды, исходя из этого, было исследовано коррозионное поведение ряда легированных никелем углеродистых сталей в концентрированной щелочи (500 г/л), а также в щелочном растворе, содержащем до 1% сульфида натрия (см. Рисунок 3.4).

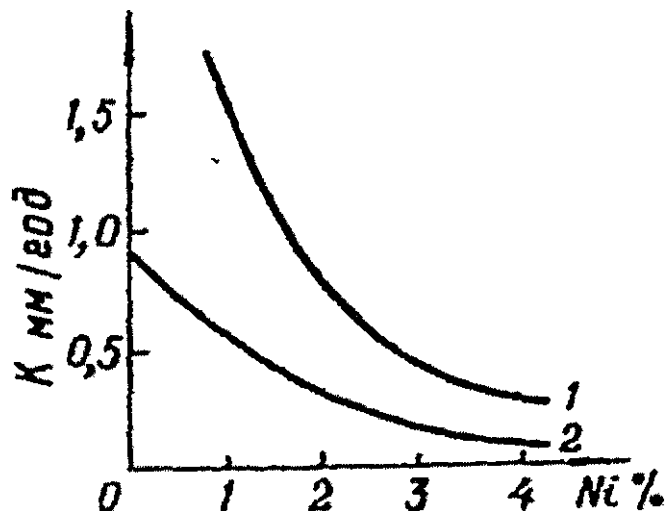


Рисунок 3.4. Влияние содержания никеля в стали на скорость коррозии в растворе 500 г/л NaOH с добавкой 1% Na₂S (1) и без нее (2).

Как показано в работе Каневский Л. С., Мосолов А. В., Сазонова В. И. и др, введение 1-4% никеля монотонно снижает коррозионное разрушение сталей в чистой щелочи и резко уменьшает скорость коррозии в сульфидном растворе. Сталь с 4% никеля в растворе 500 г/л NaOH + 1% Na₂S более устойчива, чем безникелевая углеродистая сталь в концентрированном щелочном растворе, не содержащем сульфиды.

Агрессивность сероводородных вод приобретает особое значение в связи с расширением использования природных сероводородных вод для различных целей водопользования и непрерывным увеличением объемов сточных вод, содержащих сероводород. Агрессивные свойства сероводородных вод, прежде всего, прослеживаются при их контакте с металлом, бетоном и резиной, которые под воздействием H₂S подвергаются коррозии и разрушению.

Сероводородные сточные воды, как правило, содержат в том или ином количестве различные соли, растворенные газы и другие примеси, что позволяет их рассматривать как электролиты с различной степенью

электропроводности. Поэтому процесс коррозии металлов в сероводородных водах будет носить, прежде всего, *электрохимический характер*. Сероводородная коррозия металла в большой степени будет определяться значением pH воды. При $\text{pH} < 6$ сероводородная коррозия в воде будет происходить главным образом под воздействием молекулярного сероводорода H_2S , а при $\text{pH} > 7$ — под совместным воздействием H_2S , HS^- и S^{2-} , но с определяющим влиянием, иона HS^- . Наиболее активная сероводородная коррозия наблюдается при $\text{pH} = 7,5-8,5$.

Совместные исследования автора и А. Я. Найманова (1974-1975 гг.) показали; что в производственных условиях сероводородная коррозия водопроводных стальных труб происходит под воздействием как молекулярного сероводорода H_2S , так и иона HS^- .

Образование в воде дополнительных ионов H^+ способствует дальнейшей деполяризации¹ и стимулированию¹ коррозии металла. Исследования¹ показывают, что кроме образования FeS в процессе сероводородной коррозии могут образовываться и другие сульфидные соединения железа (FeS_2 и др.).

Известно, что цементные бетоны весьма подвержены воздействию кислот и различных агрессивных газов, в том числе и сероводорода. При контакте бетона с сероводородными водами образуется сульфид кальция CaS , который является нестойким соединением и поэтому может вымываться из бетона, что приводит к снижению его прочности и разрушению. Кроме того, при реакции сероводорода с бетоном образуется вода, хорошо взаимодействующая с сернистым газом SO_2 , часто присутствующим в сероводородной воде, в результате чего образуется сернистая кислота.

Процессы коррозионного воздействия сероводородных вод на металл и бетон- достаточно сложны и требуют специального изучения. Агрессивные свойства сероводородных вод, их коррозионное воздействие

на металл и бетон должны обязательно учитываться при проектировании и эксплуатации технологических линий по обработке сероводородных сточных вод установок - подготовки и переработки нефти, промышленного оборудования.

Проблема сероводородной коррозии весьма актуальна также в газодобывающей промышленности. В настоящее время, с переходом ряда месторождений по добыче газа в позднюю стадию эксплуатации коррозионные проблемы в связи с повышением влажности транспортируемого газа еще более обостряются. Такое изменение коррозионных условий, как считают специалисты ВНИИГАЗа, требует применения наряду с углеводород растворимыми ингибиторами сероводородной коррозии водорастворимых ингибиторов, опробованных и эффективно применяемых в нефтяной промышленности.

Коррозия НКТ и внутренней поверхности обсадных колонн нагнетательных скважин обусловлена контактом с агрессивными сточными водами, закачиваемыми в пласт с целью поддержания пластового давления [28]. Основными коррозионными агентами являются: в пресных водах — растворенный кислород, в сточных водах — кислород, углекислый газ, сероводород. Наличие сульфатовосстанавливающих бактерий способствует протеканию биокоррозии и образованию биогенного сероводорода.

Скорость коррозии резко усиливается при негерметичности обсадных колонн и НКТ в результате движения жидкости и активного обмена среды. Значительному снижению и даже прекращению коррозии способствует наличие в межтрубном пространстве нагнетательной скважины антикоррозионной жидкости.

Сущность защиты межтрубного пространства скважин от коррозии с применением *антикоррозионных жидкостей* (АКЖ) заключается в заполнении межтрубного пространства инертными по отношению к металлу жидкостями. Снижение скорости коррозии металла происходит:

- при удалении кислорода; одним из самых дешевых и нетоксичных - поглотителей кислорода является сульфит натрия;

- при подщелачивании пресной воды до значения $pH = 10-11,5$ карбонатом или гидроксидом-натрия;

- при введении, фосфатов, которые в коррозионной среде образуют фосфатную пленку на поверхности металлов.

Подавление биоценоза СВБ достигается добавлением в состав АКЖ органических водорастворимых бактерицидов, в качестве которых наиболее часто используется комплексный реагент СНПХ-1004 на основе метилфосфитов N-алкиламмония (реже СНПХ-1003).

В ОАО «Татнефть» накоплен опыт применения АКЖ на основе пресной воды и на основе обезвоженной нефти [30].

Антикоррозионные жидкости *на нефтяной основе* сохраняют полезные свойства в течение длительного времени, однако имеют ряд недостатков:

- высокая стоимость по сравнению с водными составами;
- возможность снижения приемистости скважины при попадании их в пласт;
- экологическое загрязнение при разливе;
- возможность хищения нефти;

К составам АКЖ предъявляются следующие требования:

- коррозионная инертность;
- нетоксичность, отсутствие в составе вредных и опасных веществ;
- технологичность при применении;
- длительное сохранение свойств.

В нефтяной промышленности в качестве ингибиторов коррозии (ИК) применяют высокомолекулярные поверхностно-активные вещества. Наиболее эффективными из них считаются азот-, кислород-, фосфор-, серосодержащие соединения. Это производные жирных кислот, неионогенные ПАВ и их производные, производные пиридина, анионные

ПАВ, различные смеси [31]. Защитное действие ИК связано с изменением в состоянии поверхности защищаемого металла и в кинетике реакций, лежащих в основе коррозионного процесса.

ИК делятся на три группы:

- деактивирующие или связывающие коррозионные агенты;
- ингибиторы анодного и катодного действия;
- ингибиторы пленочного действия.

Из-за меньшей эффективности защитного действия летучие неорганические ингибиторы используются реже органических. Основным компонентом летучих неорганических ингибиторов является, как правило, нитрит натрия, который применяется в смеси с другими неорганическими веществами. Например, широко используются аммиачно-нитритный и фосфатно-нитритный ингибиторы. Первый из них представляет собой смесь нитрита натрия, с, солями: аммония; или другими соединениями, дающими при гидролизе аммиак. Нитрит натрия действует как ингибитор при непосредственном контакте со сталью, а газообразный аммиак оказывает защитное действие на участки металла, не покрытые нитритом. В состав фосфатно-нитритного ингибитора входят нитрит натрия, двухзамещенный фосфат аммония и кальцинированная сода, которая обеспечивает щелочную реакцию раствора и предотвращает разложение нитрита аммония. Действующим началом; этош, смеси: являются: летучие нитрит и гидрокарбонат аммония, образующиеся в результате химического взаимодействия между исходными компонентами.

В настоящее время в качестве ингибирующих растворов предлагаются различные соединения и композиции.

В условиях действующего производства ГЗНУ-560 в ЗАО «Троицкнефть» с 2007 года эксплуатируется установка удаления сероводорода из попутного газа щёлочно-каталитическим способом. При вводе в эксплуатацию установки сероочистки без блока регенеративного

обезвреживания образовывался отработанный сульфидсодержащий поглотительный раствор.

Основным способом утилизации отработанного раствора в промышленных условиях является его смешение с пластовой водой, выделившейся в результате первичной сепарации воды от нефти. Типичный состав пластовой воды, закачиваемой с промышленных систем первичной подготовки нефти и дожимных насосных станций (ДНС) представлен в таблице 3.3.

Таблица 3.3. Характеристика сернисто-щелочных сточных вод и пластовой воды ЗАО «Троицкнефть».

Показатель	еще	Пластовая вода	Смесь СЩС:Пласт. вода 1:10
рН	9,42	5,74	6,51
Сульфидная сера, % масс.	2,9	0,008 .	0,23
Щелочность в расчете на NaOH, %	11,58	—	—
масс.:	7,16		
Общая	4,42		
Суммарное содержание солей Na Сумма гидросульфида и гидрокарбонатаNa			

В настоящей работе изучена коррозионная активность водных растворов сульфидов и гидросульфидов, натрия для определения степени их влияния на коррозию трубопроводов системы поддержания пластового давления (ППД) при утилизации сточных вод системы промышленной, сероочистки газа.

Испытания коррозионной агрессивности предложенных образцов проводили в соответствии с ГОСТ 9.905-82 «Методы коррозионных

испытаний. Общие требования» и ГОСТ 9.502-82 (с изм.) «Ингибиторы коррозии металлов для водных систем. Методы коррозионных испытаний», а также ГОСТ 9.506-87 «Ингибиторы коррозии металлов в водно-нефтяных средах. Методы определения защитной способности». Коррозионную агрессивность реагентов оценивали гравиметрическим методом - по потере веса образцов. В качестве образцов использовали плоские прямоугольные пластинки размером 5,0 x 1,0 x 0,1 см, изготовленные из стали марки Ст. 20. Для подвески образцов в них просверливались отверстия диаметром 2 мм. Образцы около отверстия маркировались цифровым клеймом.

Перед проведением испытаний поверхность образцов шлифовали до шероховатости не более 1,6 мкм по ГОСТ 2789-73, протирали ватой или фильтровальной бумагой, обезжиривали ацетоном, выдерживали 1 ч в эксикаторе и взвешивали на аналитических весах с погрешностью не более 0,0001 г.

Для определения коррозионной активности испытуемых образцов каждый образец заливали в стеклянную ячейку объемом 600 мл, помещали туда 3 подготовленных металлических пластинки и начинали перемешивание с помощью магнитной мешалки. Время перемешивания составляло 6 часов. По истечении времени эксперимента металлические образцы вынимали из ячейки, промывали водопроводной и дистиллированной водой, высушивали фильтровальной бумагой, протирали резинкой для снятия пленки продуктов коррозии, обезжиривали ацетоном и выдерживали в эксикаторе в течение 1 часа. После этого пластинки взвешивали на аналитических весах.

Скорость коррозии пластинок в растворах предполагаемых ингибиторов вычисляли по формуле:

$$СК = \frac{m_1 - m_2}{S \times t} \quad (XIII)$$

где

m_1 - масса образца до испытания, г
 m_2 - масса образца после испытания, г
 S - площадь поверхности образца, m^2
 t - продолжительность испытаний, ч.

Скорость коррозии (коррозионное проникновение) V_k определяли по формуле: $V_k = 1,12 \times SK$, мм/год.

Градацию коррозионной агрессивности исследуемых образцов проводили в соответствии с десятибалльной шкалой оценки коррозионной активности сред по ГОСТ 9.908-85 «Металлы и сплавы. Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости», а также в соответствии с «Временной инструкцией по защите нагнетательных скважин от внутренней коррозии антикоррозионными жидкостями» ТатНИПИнефть РД 39-0147103-362-86. Ингибиторный эффект рассчитывался согласно ОСТ 39-099-79 «Ингибиторы коррозии. Методы оценки эффективности защитного действия ингибиторов коррозии в нефтепромысловых сточных водах».

При расчете скорости коррозии условно приняли $S = 10^5 \text{ м}^2$ (10 мм^2), поскольку расхождение в площади поверхности пластин составляет не более 10^{-7} м^2 . Температура опыта $32 \text{ }^\circ\text{C}$. Результаты испытаний и оценка агрессивности анализируемых образцов предполагаемых ингибиторов представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4. Результаты испытаний и оценка агрессивности анализируемых образцов.

№	Наименование состава	Скорость коррозии, мм/год	Пределы агрессивности	Агрессивность среды	Балл
1	Пластовая вода 100%	0,025	[0,01-0,1]	Среднеагрессивная	4
2	СЦС 100%	0,0066	<0,01	Неагрессивная	3

Из таблицы 3.4 видно, что образуемые при щёлочно-каталитической " сероочистке газа сернисто-щелочные стоки (СЩС) являются слабоагрессивными и потенциально могут рассматриваться как водные растворы, ингибирующие сероводородную и кислородную коррозию при смешении с пластовой сероводородсодержащей водой, поскольку имеют щелочную среду и содержат в составе восстановители (тиосульфат натрия).

В следующей серии экспериментов проведены сопоставительные измерения ингибирующей способности СЩС и промышленного ингибитора коррозии АКЖ, традиционно используемого на промышленных объектах ОАО «Татнефть». Соотношение пластовой воды к СЩС, равное 20: 1, выбрано для экспериментов, исходя из фактического соотношения, получаемого при- утилизации отработанного щелочного раствора с газоочистки на ГЗНУ-560 «Троицкнефть» (Таблица 3.5).

Таблица 3.5. Результаты оценки коррозионной активности образцов растворов.

№	Наименование состава	Скорость коррозии, мм/год	Пределы агрессивности	Агрессивность среды	Балл	Ингиб. эффект, %
1	Пластовая вода	0,1214	[0,1-0,5]	Среднеагрес.	6	—
2	Пластовая вода:СЩС 20:1	0,05	[0,01-0,1]	Слабоагресс.	4	58,81
3	Пластовая вода:АКЖ 20:1	0,09	[0,01-0,1]	Слабоагресс.	5	25,86
4	АКЖ	0,006	<0,01	Неагресс.	3	

Сравнение показателей коррозионной активности анализируемых сред представлено на рисунке 3.

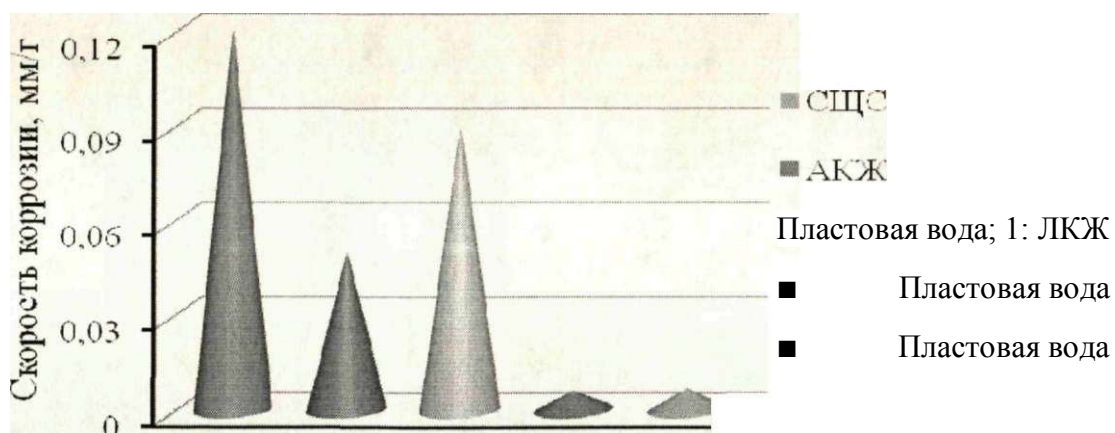


Рисунок 3.5. Оценка агрессивности коррозионных сред.

На основе проведённых экспериментов установлено, что СЩС обладают ингибирующей способностью, сопоставимой с промышленным реагентом- ингибитором АКЖ.

Очевидным преимуществом использования отработанных СЩС установки сероочистки газа в качестве ингибирующего раствора связано с тем, что СЩС является отходом технологического процесса, и замещение им реагентов — ингибиторов снижает эксплуатационные затраты системы ППД.

Проведенная оценка коррозионного воздействия смеси окисленных стоков, состав которых приведен в табл. 3.3, и пластовой воды при их соотношении 1:20, показывает, что скорость коррозии в них образца стали Ст20 составила 0,06-0,07 мм/год. Таким образом, при наличии блока окислительного обезвреживания образуемые сульфатно-карбонатный стоки, являющиеся слабощелочным буферным раствором, также обладают ингибирующим действием на оборудование и трубопроводы системы ППД

3.2. Изучение хемосорбционной очистки попутного нефтяного газа от сероводорода природным сорбентом

Как упоминалось в обзоре методов сероочистки, при небольших объёмах очищаемого газа экономически выгодными методами очистки являются методы с нерегенерируемым сорбентом. Одним из таких методов является очистка адсорбентами на основе железомарганцевых конкреций (ЖМК). Этот метод рекомендуется на установках мощностью до 150 кг серы в сутки.

На поверхности дна Тихого, Атлантического и Индийского океанов установлены значительные скопления железомарганцевых конкреций (около 10% всей площади океанического ложа), представляющих практический интерес. Среда ЖМК близка к нейтральной (pH — 6,2), минералогический состав ЖМК - оксиды и гидроксиды марганца (браунит $3\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-MnSiO}_3$, манганит $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или MnOOH , гаусманит Mn_3O_4), железа (гетит $\alpha\text{-FeO(OH)}$ или $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и гидрогетит $3\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-4H}_2\text{O}$), кварц. Удобной сырьевой базой по выпуску железомарганцевого хемосорбента являются шельфовые отложения Балтийского моря. Минералы ЖМК-конкреций представляют собой как хорошо окристаллизованные разновидности, так и тонкодисперсные фазы. Формирование рентгеноаморфных наноразмерных оксидов марганца объясняется с позиций биогенного минералообразования .

Сорбенты, получаемые из ЖМК, содержат до 23 % масс, оксида марганца, примерно 25-27% масс, оксида железа и другие соединения. Примерный состав по основным компонентам сорбента ЖМК приведён в таблице 3.6

Таблица 3.6.. Химический состав адсорбента в пересчёте на сухое вещество.

Компонент	Содержание, % масс.
Al_2O_3	3,0-5,0
Fe_2O_3	20,0-28,0
MnO_2	10-21,0
MgO	1,0-2,5



Рисунок 3.6. Фотография образца железо-марганцевых конкреций, добытых на шельфе Финского залива.

Океанические руды имеют пористую структуру, развитую удельную поверхность. Пористость варьируется в пределах от 10 до 60%, удельная поверхность достигает $300 \text{ м}^2/\text{г}$.

Сероёмкость хемосорбента ЖМК возрастает при повышении температуры процесса поглощения. При повышении температуры до 360°C ёмкость растёт до 40-42%. Также отмечается, что с увеличением температуры процесса от 100 до 300°C скорость насыщения увеличивается в 1,7 раз.

При ещё более высоких температурах, около 650°C , происходит частичное восстановление элементов с образованием сульфида марганца и, возможно, пирита, который неустойчив при температуре, что приводит к

его разрушению. Оксиды железа при наличии разновалентных форм железа преобразуются в шпинельные фазы и, таким образом, не участвуют при данной температуре в процессе накопления серы. В таких условиях лучшие результаты были получены на материале руд обладающих наибольшим содержанием марганца.

3.3. Методика проведения лабораторных и экспериментальных исследований

3.3.1. Описание лабораторной установки очистки газов от сероводорода твердофазным хемосорбентом

В реактор загружали руду ЖМК по ТУ 0731-001-50855050-2005 и пропускали через слой руды сероводород или метилмеркаптан в токе инертного газа. На выходе из реактора устанавливали склянки Дрекслея, заполненные 10% водным раствором NaOH. Количество пропущенного газа устанавливали по газовым часам (Рисунок 3.2). Процесс проводили в следующем режиме:

- температура процесса — 50° С;
- расход аргона — 0,05-0,3 л/мин;
- расход сероводорода или метилмеркаптана — 3,0-30,0 мл/мин;
- исходное содержание серы сероводородной или метилмеркаптановой — 1000 ppm;
- объём загруженного в реактор катализатора — 26 мл.

Схема установки очистки газов от сероводорода и метилмеркаптана изображена на рис. 4.2. Основной частью установки является стеклянный цилиндрический реактор 1, снабжённый системой обогрева и регулирования температуры 3, 4, 5 и 6. Подачу газа-носителя в реактор из баллона 8 осуществляли через ротаметр 9, а подачу сероводорода или метилмеркаптана из баллона 8а регулировали по реометру 9а. Газ в реактор подавали через стеклянный диспергатор 14. Очищенный газ с верха реактора направлялся в холодильник Либиха 5, далее через систему

поглотительных склянок Дрекслея с раствором щёлочи 11, 12, предохранительную склянку 13 и газовые часы 14 выходил в атмосферу.

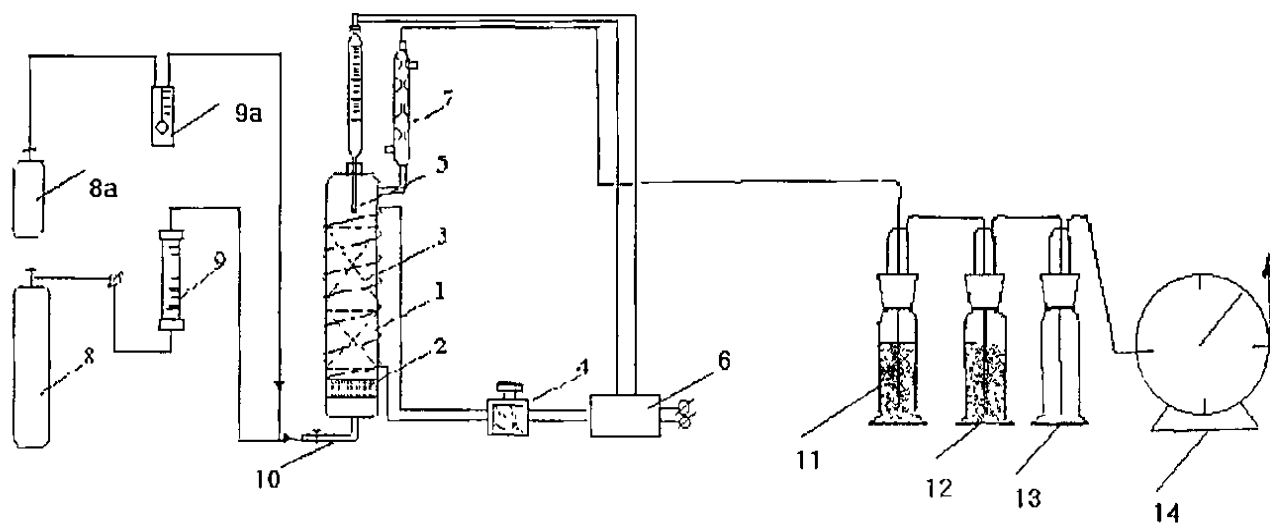


Рисунок 4.2. Схема лабораторной установки очистки газов.

3.3.2. Экспериментальная установка очистки попутного газа

Экспериментальные испытания по изучению адсорбционных свойств катализатора НЗК-7-06 в процессе очистки попутного газа от сероводорода и меркаптанов проводили в стеклянном цилиндрическом реакторе высотой 100 см и диаметром 5 см, внутрь которого засыпали адсорбенты (Рисунок 3.3). На выходе из реактора устанавливали склянки Дрекслея, заполненные 10% водным раствором щёлочи. Щелочной раствор анализировался на содержание меркаптидов и сульфида натрия потенциометрическим титрованием. Содержание сероводорода в попутном газе составляло 2,9-3,5 масс. %, серы меркаптановой — 0,05% масс. Количество пропущенного газа устанавливали по газовым часам. Процесс - проводили в следующем режиме:

- температура процесса — $0-5^{\circ}\text{C}$, (температура окружающего воздуха в ноябре);
- расход газа — 1,2-1,3 л/мин;
- объём катализатора — 2 л (1450 г).

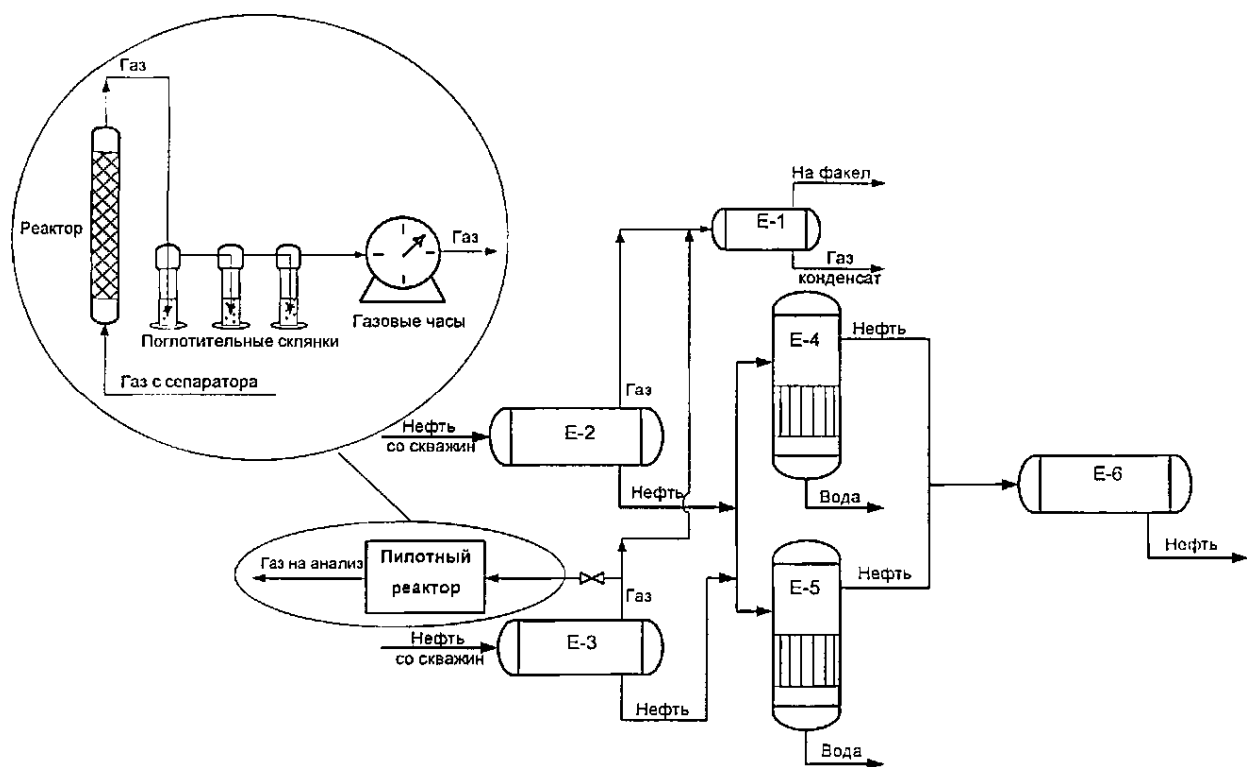


Рисунок 3.6. Принципиальная технологическая схема подготовки нефти на ГЗНУ-560 «Троицкнефть».

На рисунке 3.6 представлена схема подготовки нефти на ГЗНУ-560. Нефть со скважин поступает в сепараторы E-2 и E-3, в которых происходит выделение ПНГ. Этот газ направляется в сепаратор-каплеотбойник, где происходит отделение газового конденсата, и далее на факел. Нефть после дегазации направляется в вертикальные ёмкости E-4 и E-5, в которые производится электронагрев нефти и осуществляется гравитационный отстой водной фазы от нефти. Реактор с адсорбентами был установлен на выходе газа из нефтегазового сепаратора.

Условия эксперимента: объём катализатора 2 л; высота слоя катализатора - 100 см; масса НЗК-7-06 - 1450 г, масса ЖМК - 1300 г; температура адсорбции — 0-5° С; P - 0,1 МПа; H₂S исх. = 2,9% масс., S_{RSH} исх. = 0,05% масс.; объёмная скорость V — 36 час⁻¹.

3.4. Методика анализов сернистых соединений в газах

Для анализа газа на содержание сероводорода и меркаптанов в модельных смесях после очистки железомарганцевыми конкрециями использовали газожидкостной хроматограф марки Кристалл-2000 М. Хроматографические анализы газовых проб на содержание сернистых соединений проводили по ГОСТ Р 50802—95. «Нефть. Метод определения сероводорода, метил- и этил меркаптанов».

Для контроля содержания сероводорода и меркаптанов в попутном газе после очистки ЖМК и катализатором НЗК-7-06 использовали метод потенциометрического титрования по ГОСТ № 22985—90 «Газы углеводородные сжиженные. Метод определения сероводорода и меркаптановой серы». Сущность метода заключается в поглощении сероводорода и меркаптанов раствором гидроксида натрия и последующем потенциометрическом титровании образующихся сульфида и меркаптидов натрия азотнокислым серебром.

3.4.1. Анализ поверхности катализатора до и после испытаний

Рентгенографический анализ поверхности НЗК-7-06 в Институте катализа им. Г. К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск) охарактеризовал наличие фазы гематита (Fe_2O_3) в качестве основной. Дифракционная картина отработанного образца катализатора НЗК-7-06 отличается от исходного тем, что проявляются линии модификаций чистой серы. (Рисунок 3.7.). Значит, адсорбция сероводорода на поверхности ЖМК и катализатора НЗК-7-06 идёт с образованием сульфидов металлов и элементной серы. Постепенно, по мере насыщения сероводородом, адсорбент темнеет и становится чёрным, что также может свидетельствовать об образовании сульфидов металлов и увлажнении адсорбента.

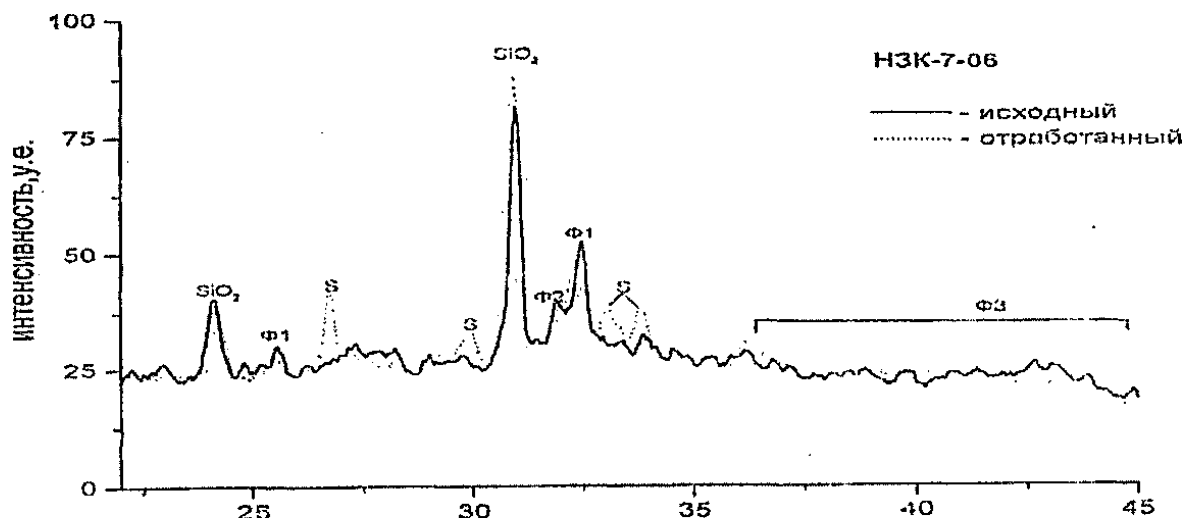


Рисунок 4.4. Дифракционная картина образцов НЗК-7-06.

Рис.3.7.

По данным ИК-спектроскопии адсорбция сероводорода на $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при 25°C происходит с участием гидроксильных групп поверхности, при этом возникают ионы S^{2-} . Из данных рентгенографического анализа можно сделать вывод, что сероводород первоначально сорбируется, не вступая в химическое взаимодействие. В результате сорбции с помощью водородных связей, (возможно, также связей $\text{S} \rightarrow \text{M}$) происходит активация, S-H связей и в зависимости от условий адсорбции и интенсивности, взаимодействия субстрата с поверхностной структурой адсорбента на поверхности возможно появление различных, продуктов — сульфидов металлов, полисульфидов, дисульфидов, элементной серы.

3.5. Изучение удаления сероводорода из газа железомарганцевыми конкрециями

3.5.1. Результаты очистки углеводородных газов от сероводорода и меркаптанов

Железомарганцевые конкреции представляют собой глинистую массу тёмного цвета в виде гранул (окатышей) диаметром от 5 до 20 мм.

Изучалась очистка углеводородных газов этими ЖМК от сероводорода и метилмеркаптана.

В попутном нефтяном газе кроме сероводорода часто присутствуют и меркаптаны. В отличие от жидкофазного поглощения кислых компонентов из газов водно-щелочным раствором при адсорбционном поглощении даже относительно невысокое содержание в исходном попутном газе меркаптанов может оказать существенное влияние на глубину очистки от сероводорода, поскольку в этом случае необходимо учитывать конкурирующую сорбцию сероводорода и меркаптана на поверхности хемосорбента [28].

Данные очистки газов от сероводорода и метилмеркаптана представлены в таблицах 3.2-3.3.

Таблица 4.2. Очистка газа от метилмеркаптана в присутствии руды ЖМК.

Расход газа, л/мин	S_{RSH} исх., % масс.	Объёмная скорость V , час ⁻¹	Адсорбционная ёмкость в указанных условиях, г/г	Пробег адсорбента до проскока, ч
0,22	0,1	508	0,05*	60

*Без учёта конверсии CH_3SH в диметилдисульфид.

Таблица 4.3. Очистка газа от сероводорода в присутствии руды ЖМК.

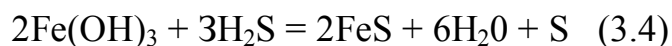
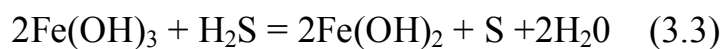
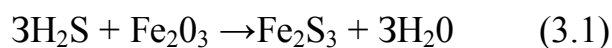
Расход газа, л/мин	$H_2S_{исх.}$, % масс.	Объёмная скорость V , час ⁻¹	Адсорбционная ёмкость в указанных условиях, г/г	Пробег адсорбента до проскока, ч
0,20	0,1	462	0,035	50

Объём катализатора – 26 см³, масса катализатора – 18 г, высота слоя катализатора – 15 см, температура адсорбции – 50° С, газ-носитель – аргон.

Поскольку сероёмкость ЖМК-адсорбентов возрастает при повышении температуры процесса поглощения [26], эксперимент проводился при 50° С.

Динамическая адсорбционная ёмкость ЖМК по сероводороду составляет 3,5 масс %. На выходе из реактора в течение 50 часов сероводород не обнаруживается. При адсорбции сероводорода с оксидами и гидроксидами

железа происходят превращения, приблизительно описываемые уравнениями (3.1-3.4) :



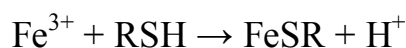
Присутствующие в адсорбенте ионы Mn(III) или Mn(IV) будут, по-видимому, сначала восстанавливаться до Mn(II), а двухвалентный марганец затем перейдет в сульфидную форму.

Как видно из таблицы 3.2 динамическая адсорбционная ёмкость ЖМК по метилмеркаптану составляет 5% масс. Согласно хроматографическим данным (Рисунок 3.5), одновременно с адсорбцией идёт окислительный процесс. На выходе из реактора обнаружен диметилдисульфид (ДМДС), это говорит о том, что на поверхности ЖМК помимо адсорбции идёт окисление метилмеркаптана до ДМДС.

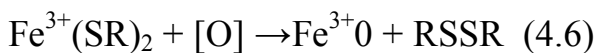


Рисунок 4.5. Хроматографический анализ газа после очистки от метилмеркаптана.

Можно предположить что, меркаптаны реагируют с ионами Fe^{2+} и Fe^{3+} по следующим полуреакциям:



Образующийся протон переходит в гидроксильную группу или молекулу воды. Наиболее вероятным механизмом образования дисульфида будет восстановительное элиминирование от одного иона металла с дальнейшим окислением восстановившегося иона металла.



Формальным источником кислорода (окислителем) будут являться связанные с ним ионы в высших степенях окисления: — Mn^{4+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} . Отщепление дисульфида не обязательно вызывается входящим нуклеофильным лигандом, перестройка координационной сферы может произойти и позже (высокоспиновое состояние стабилизирует координационное число 4 в течение некоторого времени), тогда как перенос одного или двух электронов, по-видимому, идёт одновременно с отщеплением RSSR. Таким образом, относительно высокая динамическая ёмкость ЖМК позволяет использовать адсорбенты на их основе для очистки газов от сероводорода и меркаптанов.

3.5.2. Исследование катализатора НЗК в процессе очистки попутного нефтяного газа от сероводорода и меркаптанов

Следующей частью работы явилось проведение экспериментальных испытаний по изучению процесса очистки попутного нефтяного газа от сероводорода и меркаптанов с использованием катализатора НЗК-7-06 (НЗК — Новокуйбышевский завод катализаторов) на основе железомарганцевых конкреций и изучение сорбционных свойств этого катализатора. В отличие от высушенных окатышей- ЖМК, не нацеленных на дальнейшую регенерацию, катализатор НЗК-7-06 предполагает непрерывную регенерацию его поверхности путём окисления адсорбированных меркаптанов кислородом воздуха (в процессах очистки жидких углеводородов от меркаптанов) или периодическую регенерацию (в таком случае НЗК-7-06 работает как хемосорбент). Для предотвращения разрушения катализатора в процессе регенерации его экструдировать.

Катализатор НЗК-7-06 представляет собой экструдаты тёмного цвета диаметром 3-4 мм и длиной 5-10 мм. В изучаемом процессе катализатор работает как хемосорбент. Экспериментальные испытания катализатора НЗК- 7-06 проводились на одной из промышленных установок подготовки нефти ОАО «Троицкнефть», где содержание сероводорода в газе составляло 2,9-3,5% масс. Испытания показали, что выбранном режиме этот адсорбент имеет полную сероёмкость по сероводороду 8,2% масс. Для сравнения с катализатором НЗК- 7-06 изучали сорбционную ёмкость по сероводороду железомарганцевых конкреций. Результаты исследований приведены в таблицах 3.4 и 3.5 и на рисунках 3.6 и 3.7.

Таблица 4.4. Очистка ПНГ от сероводорода и меркаптанов в присутствии НЗК-7-06 и ЖМК.

Продолжительность процесса, часы	НЗК 7-06				ЖМК			
	Концентрация, ррт		Степень поглощения, %		Концентрация, ррт		Степень поглощения, %	
	H ₂ S	S _{RSH}	H ₂ S	RSH	H ₂ S	S _{RSH}	H ₂ S	RSH
1	Отс.	Отс.	100	100	Отс.	Отс.	100	100
10	Отс.	Отс.	100	100	Отс.	Отс.	100	100
20	2	Отс.	99,99	100	Отс.	Отс.	100	100
24	5	Отс.	99,98	100	Отс.	Отс.	100	100
30	20	Отс.	99,93	100	Отс.	Отс.	100	100
40	1000	83	96,55	83,4	2	Отс.	99,99	100
45	7000	83	75,8	83,4	5	Отс.	99,98	100
50	11000	88	62,1	82,4	20	Отс.	99,93	100
53	29000	92	0	81,6	б/а*	б/а		
55	<i>Эксперимент завершен</i>				568	б/а	98	
60					1000	76	96,55	84,8
63					4100	105	85,9	79
65					6200	73	78,6	65,4
70					8564	64	67,7	87,2
75					9370	68	70,5	86,4
80					15000	67	48,3	86,6
86					29000	72	0	85,6

* б/а – без анализа.

Таблица 3.5. Результаты испытаний хемосорбентов НЗК-7-06 и ЖМК в процессе очистки попутного газа от сероводорода и меркаптанов.

Название адсорбента	Время работы адсорбента до проскока H ₂ S- 1000 ррт	Сероемкость до проскока H ₂ S -1000 ррт, % масс.	Время работы адсорбента до полного насыщения	Полная сероемкость по H ₂ S, % масс.	Сероемкость к моменту полного насыщения H ₂ S**, %

	, часы		H ₂ S, часы		масс.
НЗК-7-06	40	6,75	53	8,2	0,16
ЖМК	60	11,3	86	14,3	0,25

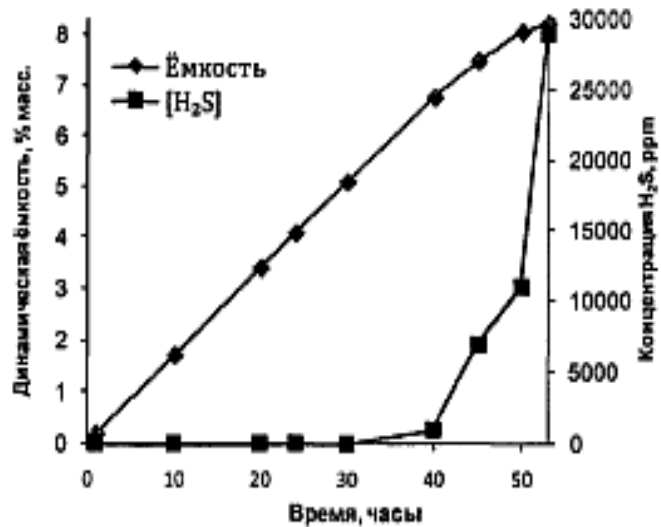


Рисунок 4.6. Изменение динамической ёмкости НЗК-7-06 и концентрация сероводорода на выходе из адсорбера.

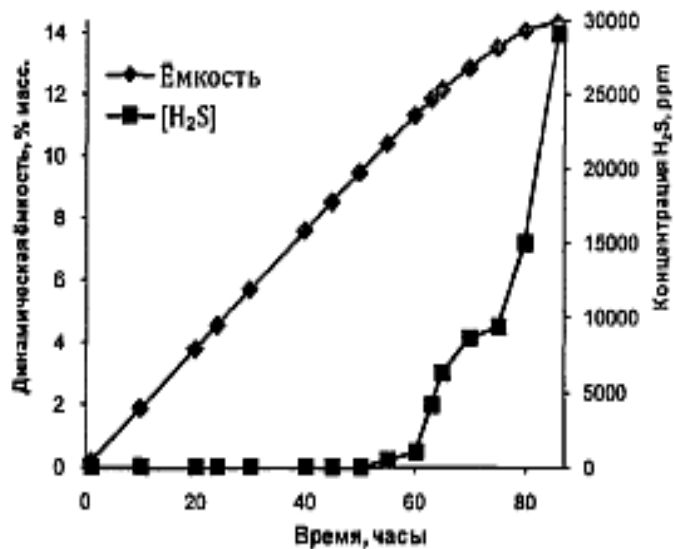


Рисунок 4.7. Изменение динамической ёмкости хемосорбента ЖМК и концентрация сероводорода на выходе из адсорбера.

Из таблицы 3.5 видно, что сероёмкость ЖМК в полтора раза выше, чем НЗК-7-06, и составляет 14,3% масс. Концентрация меркаптановой серы на выходе из реактора к моменту полного насыщения адсорбента (как НЗК-7-06, так и ЖМК) сероводородом составляет не более 100 прт. Это указывает на то, что меркаптаны успешно конкурируют с сероводородом в процессе хемосорбции. Также низкое содержание меркаптанов объясняется их окислением до дисульфидов.

Кинетика нестационарного конвективного массообмена может быть описана приближённым уравнением:

$$da/dt = \beta_r(c - c^*)$$

где a - величина адсорбции; t - время; β - кинетический коэффициент (коэффициент «внутреннего массообмена»); c — текущая концентрация адсорбтива в потоке; c^* - концентрация адсорбтива, равновесная текущей величине адсорбции.

На основании данных об адсорбции из таблицы 3.4 определён кинетический коэффициент поглощения H_2S (Рисунок 3.8). Коэффициенты для хемосорбента ЖМК и катализатора НЗК-7-06 равны 0,011 и 0,0099, соответственно. Их близость обуславливается одинаковыми условиями экспериментов и одинаковой природой адсорбентов.

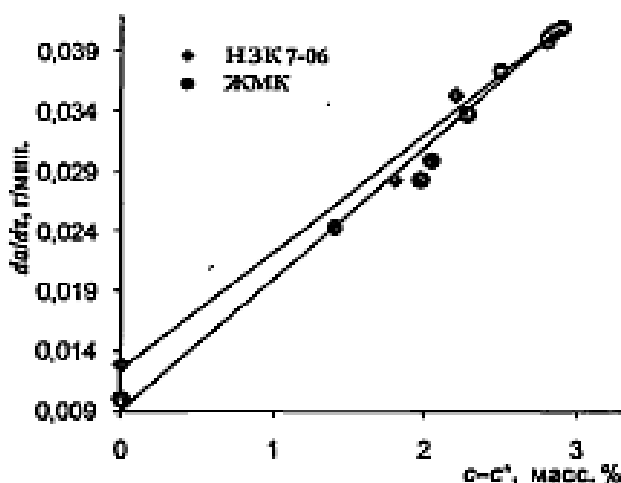


Рисунок 3.8. Определение кинетического коэффициента процесса очистки газа хемосорбентами ЖМК и НЗК-7-06.

На основании проведённых экспериментов произведён расчёт продолжительность работы продолжительность работы ЖМК и НЗК-7-06 в зависимости от объёма адсорбента и адсорбента и содержания сероводорода в попутном нефтяном газе (Таблица 4.6). Проскоковая концентрация была выбрана равной 1000 ppm, потому что оборудование (бойлеры, печи) начинает интенсивно корродировать при концентрации сероводорода в газе свыше 100-1000 ppm.

Таблица 3.6. Расчётная продолжительность работы ЖМК и НЗК-7-06 в процессе очистки ПНГ от сероводорода.

№ п. п.	Производительность по сырью, м ³ /сутки	Объём адсорбента, м ³	H ₂ S, % масс.	Время работы адсорбента до проскока H ₂ S в 1000 ppm, сутки		Время работы адсорбента до полного насыщения H ₂ S, сутки	
				ЖМК	НЗК-7-06	ЖМК	НЗК-7-06
1	2000	12	0,5	81	54	116	72
2	2000	20	0,5	136	90	194	120
3	2000	12	2,9	14	9	20	12
4	2000	20	2,9	23	20	33	20
5	4000	12	2,9	7	4,7	10	6,2
6	4000	20	2,9	12	7,8	17	10
7	6000	12	2,9	4,6	3	6,6	4
8	6000	20	2,9	7,7	5	11	6,8

Из таблицы 3.6. видно, что при действующем на установке в данный момент расходе газа (4000 м³/сутки) продолжительность работы адсорбента (как ЖМК, так и НЗК-7-06) до полного насыщения невелика и составляет 1-2 недели. Такой срок работы адсорбента крайне мал, приемлемая частота замены адсорбента составляет 1—2 раза в год. Отсюда

следует, что промышленное применение ЖМК или катализатора НЗК-7-06 для очистки газов от сероводорода и меркаптанов целесообразно для небольших объёмов газа (до 2000 м³/сутки) с низкой (до 0,5% масс.) концентрацией сероводорода. Обычно сухие способы очистки от сероводорода применяют при небольшой концентрации его в газе — до $0,5 \cdot 10^{-3} - 1,0 \cdot 10^{-3}$ кг/м³ (максимум до $1,0 \cdot 10^{-3} - 1,5 \cdot 10^{-3}$ кг/м³) [16, 124].

Полная динамическая ёмкость адсорбентов по H₂S на 20-25% выше, чем ёмкость до проскоковой концентрации, поэтому их адсорбционную способность желательно задействовать полностью, что было учтено в предлагаемой схеме очистки попутного нефтяного газа от сероводорода.

3.5.3. Технологические основы адсорбционной очистки попутного нефтяного газа от сероводорода

На основе проведённых экспериментальных испытаний предлагается следующая принципиальная технологическая схема адсорбционной очистки попутного нефтяного газа от сероводорода (Рисунок 3.9).

Установка состоит из трёх периодически работающих адсорберов. В работе находятся два адсорбера, один адсорбер после полного насыщения находится в режиме выгрузки-загрузки. Попутный нефтяной газ поступает последовательно в адсорбер А-1 и А-2 и отводится с верха А-2. После полного насыщения адсорбента в А-1 поток газа из А-2 направляется в А-3. В это время А-1 находится в режиме выгрузки-загрузки. После полного насыщения адсорбента в А-2 поток газа с верха А-3 направляют в А-1,

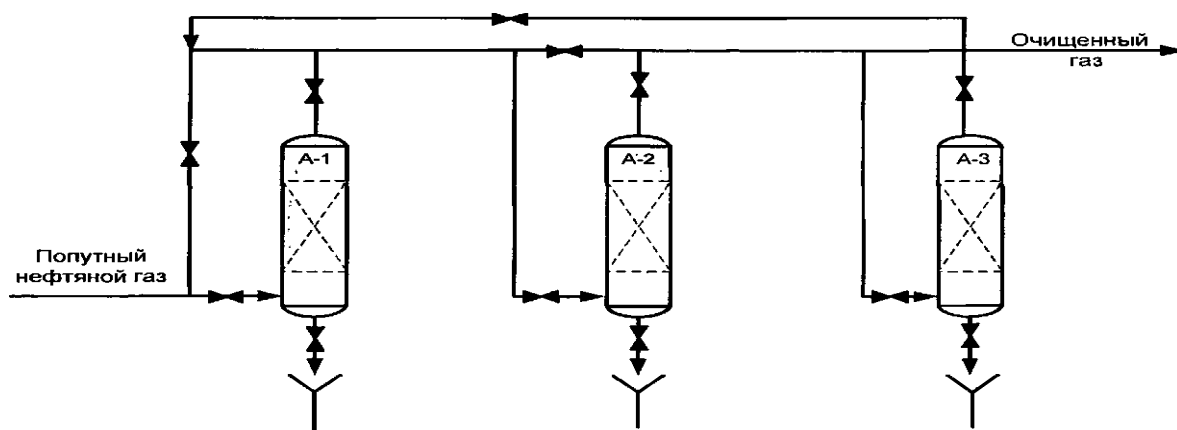


Рисунок 3.9. Принципиальная технологическая схема очистки попутного нефтяного газа от сероводорода.

куда уже загружен свежий адсорбент.

Работа абсорберов проводится по следующей циклограмме:

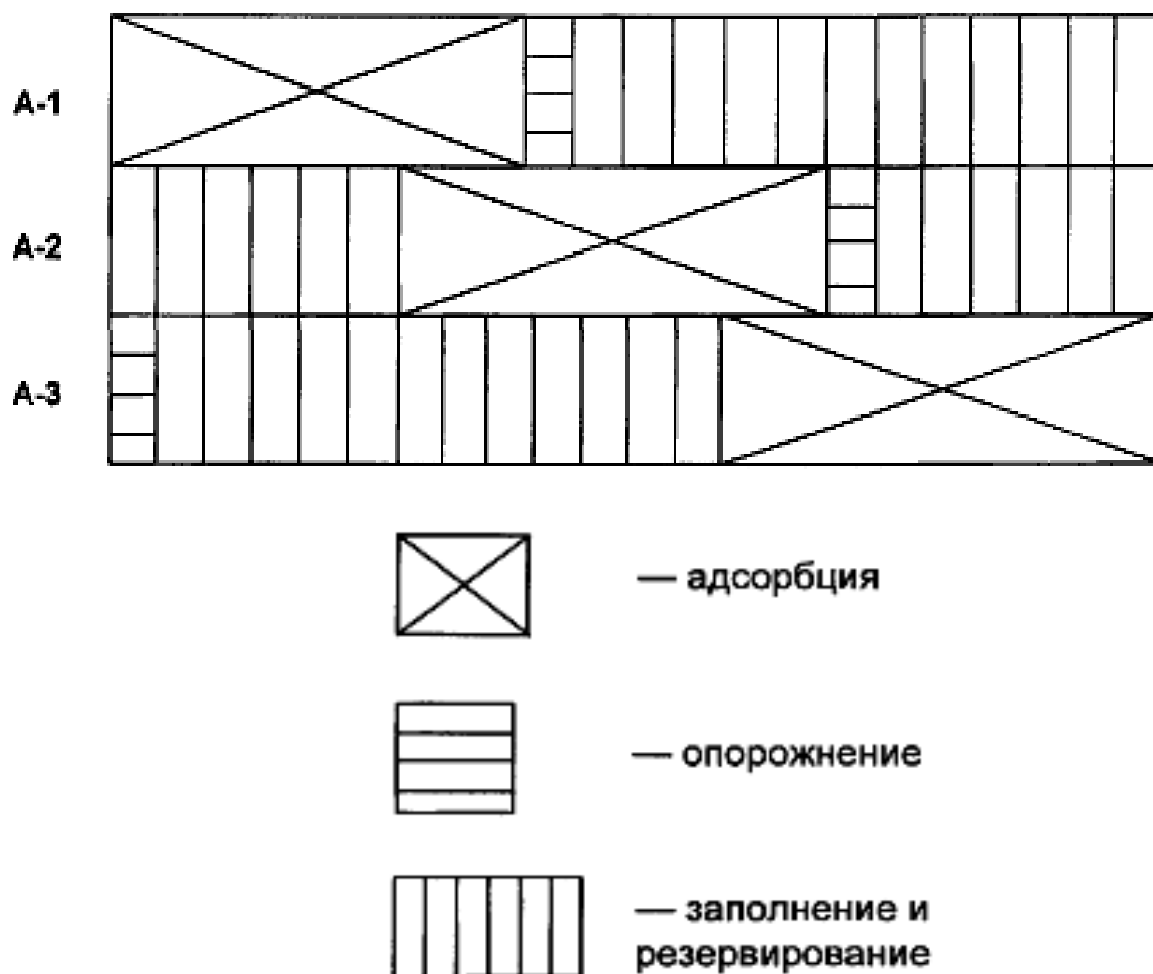


Рисунок 3.10. Циклограмма работы абсорберов.

Режим работы абсорберов:

- $P_{изб} = 0,05-1,5$ МПа;
- $T = 5-50^{\circ}C$;
- Производительность по газу = 10-1000 м³/ч;
- Содержание сероводорода в газе на входе — до 0,05%.

Промышленные испытания ЖМК в процессе очистки попутного нефтяного газа ОАО «Троицкнефть» от сероводорода и меркаптанов позволяют сделать следующие выводы:

- Преимуществом метода является отсутствие необходимости регенерации адсорбента, отработанный адсорбент утилизируется его поставщиком. Прорабатывается возможность использования сульфидированного адсорбента как материала, используемого для дальнейшей переработки (с целью производства марганцевых солей и оксидов).
- Промышленное использование ЖМК для безрегенерационной очистки газов от сероводорода целесообразно для малотоннажных производств при отсутствии возможности- применять жидкофазные поглотители, для тонкой доочистки газов с невысокой (ниже 0,01-0,05 %)> концентрацией НгЭ, для периодических потоков хвостовых газов и вентвыбросов различных производств.
- Использование исследованных хемосорбентов для очистки газов с высоким содержанием сероводорода (3% масс.) потребует больших объёмов адсорбентов и капитальных затрат. Так, чтобы достичь насыщения адсорбента близкого к предельному, необходимо использовать трёхадсорберную схему.
- Поскольку твердофазный процесс терпим к смене концентраций и объёмов очищаемого газа, то адсорбер с ЖМК можно использовать в качестве запасного аппарата на установках жидкофазной очистки небольших объёмов газов в случае ремонта основного оборудования или выхода его из строя.

В целом, проведённый эксперимент очистки ПНГ железомарганцевыми конкрециями подтвердил диапазон применимости нерегенерационных методов, представленный на рисунке 1.6. А именно: их целесообразно применять при производительности установки по сере до 50-100 кг/сут (в проведённом в ЗАО «Троицкнефть» эксперименте производительность по сере составила около 52 кг/сут.)- При данной производительности, для обеспечения непрерывности процесса сероочистки и для полного использования адсорбента необходима двух- или трёхадсорберная схема.

Выводы

В ходе выполнения данной диссертации были рассмотрены следующие:

1. В промышленных условиях исследована технология жидкофазной хемосорбционной щёлочно-каталитической очистки от сероводорода попутного нефтяного газа.
2. Установлено, что в присутствии диоксида углерода селективность хемосорбции сероводорода водным раствором гидроксида натрия из модельных газовых смесей достаточно высока и снижается в процессе поглощения.
3. При изучении каталитического- окисления кислородом сульфида натрия, образованного при поглощении щелочью сероводорода из газа; выявлено, что присутствие в растворе вместе с окисляемым сульфидом продуктов - окисления (сульфатов натрия) и продукта поглощения диоксида углерода (карбоната натрия)- замедляет процесс окисления сульфида; показано, что в присутствии, бинарного кобальтфталоцианин-марганцевого катализатора достигается глубокое окисление сульфида до его остаточного содержания менее 20-мг/л.
4. Сернисто-щелочные стоки с установки сероочистки попутного нефтяного газа характеризуются ингибирующим эффектом по отношению к коррозии углеродистой стали в смеси с пластовой или подтоварной водой и могут быть утилизированы для закачки в систему поддержания пластового давления.
5. В опытно-промышленном масштабе изучены особенности поглощения сероводорода из попутного нефтяного газа металлооксидным природным хемосорбентом на основе железо-марганцевых конкреций (ЖМК), динамическая ёмкость хемосорбента по сероводороду составляет 3 % масс. Показано, что хемосорбент ЖМК и его модифицированная форма НЗК пригодны

для очистки небольших газовых потоков или газов с малой концентрацией H_2S (до 0,05% масс.). Предложена трёхадсорберная схема очистки газа.

Рекомендации

Применение жидкофазной и твердофазной хемосорбционной очистки попутного нефтяного газа от сероводорода при котором очищенный от сероводорода попутный газ может использоваться в качестве топлива газозлектростанции, для полного обеспечения кустов нефтедобывающих скважин и установки предварительной подготовки нефти. Данные рекомендации по применению разработанных хемосорбционных технологий для удаления сероводорода из попутного газа на нефтепромысловых объектах таких как Газлинефтгаздобыча ООО, а также на предприятиях Мубарекнефтгаз ООО.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Доклад Президента Республики Узбекистан Ислама Каримова на расширенном заседании Кабинета Министров, посвященном итогам социально-экономического развития страны в 2015 году и важнейшим приоритетным направлениям экономической программы на 2016 год. Ташкент 16.01.2016г.
2. Нефть России,-2007.-№- 11.-С. 11-13.
3. Oil and Gas Journal Russia. - 2008. - № 5. - P. 9-11.
4. Газовая промышленность. - 2008. - № 11. - С. 37-39.
5. Булкатов А. Н. Углублённая переработка газового углеводородного сырья // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2008. - № 9. - С. 28-34.
6. Хаджиев С. Н., Колесниченко Н. В., Ежова Н. Н. Получение низших олефинов из природного газа через метанол и его производные // Нефтехимия. - 2008. - Т. 48. - № 5.-С. 323-333.
7. Музлова Г. Плюс коммерциализация всего ПНГ // Нефтегазовая вертикаль. - 2007. -№21.-С. 156-157.
8. Стрельникова Л. Искусство тонких преобразований // Химия и жизнь. - 2010. - №1. - С. 8-13.
9. Билера И. В., Колбановский Ю. А. Получение олефинов и синтез-газа из попутных нефтяных газов в комбинированном процессе оксипиролиза // Тезисы докладов XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. - 2007. Москва. - С. 249.
10. [hfc_technical_meeting_summary.pdf](#), свободный.
11. Андреева Н. Н., Трофимов А. С., Мигунова С. В., Поняев С. В. Утилизация попутного газа с целью увеличения нефтеотдачи // Изд-во ТюмГНГУ. - 2003. - С. 87-88.
12. Копылов А. Ю., Насретдинов Р. Г., Мазгаров А. М., Вильданов А. Ф. Современные жидкофазные методы очистки газового сырья // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. - 2010. Т. - 53. - вып. 9. - С. 4-8.
13. Технология переработки природного газа и газоконденсата: Справочник: В 2 ч. - М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», - 2002. - Ч. 1. - 517 с.
14. Мак J. D., Wierenga D., Nielsen D, Graham C. Consider physical solvents to treat natural gas // Hydrocarbon processing. - 2002. - June. - P. 87-92.
15. Carlton J. G., Williams J. J., Graubard D. Turning Sour Landfill Gas into Sweet Electricity // Wastecon 2007. Reno, NV, USA. October 16-18 2007.
16. Heguy D. L., Nagl G. J. Consider optimized iron-redox process to remove sulfur // Hydrocarbon Processing, January. - 2003. - P. 53-57.
17. van den Bosch P. L. F., Fortuny-Picornell M., Janssen A. J. H. Effects of Methanethiol on the Biological Oxidation of Sulfide at Natron-Alkaline Conditions // Environ. Sci. Technol. - 2009. - Vol. 43, - # 2, - P. 453-459.

18. Cline C., Hoksberg A., Abry R., Janssen A. Biological Process for H₂S Removal from Gas Streams: The Shell-Paques/THIOPAQ™ Gas Desulfurization Process // Paper for the Laurance Reid Gas Conditioning Conference, 23-26 February 2003, Norman (Oklahoma) USA.
19. Фаддеенкова Г. А., Кундо Н. Н. Особенности использования сульфонов фталоцианина кобальта (II) в процессах очистки газов от сероводорода // Журнал прикладной химии. - 2003. - Т. 76. - № 12.
20. Мираламов Г. Ф. Каталитическая очистка природного газа и углеводородных газовых выбросов нефтехимической промышленности от сероводорода // Нефтехимия. - 2005. - Т. 45. - № 5. - С. 397-399.
21. Алеев Р. С., Воронов В. Г., Исмагилова З. Ф., Сафин Р. Р., Исмагилов Ф. Р. Очистка газов от сероводорода // Химия и технология топлив и масел. - 2002. - № 4. - С. 37-40.
22. Гайдукевич В. В., Асханов Р. Р., Сафин Р. Р., Андрианов В. М., Исмагилов Ф. Р., Исмагилова З. Ф. Стабилизация нефти в гидроциклонах с очисткой попутного газа от сероводорода // Химия и технология топлив и масел. - 2005. - № 1. - С. 12-15.
23. Сафин Р. Р., Гайдукевич В. В., Исмагилова З. Ф., Исмагилов Ф. Р., Асханов Р. Р. Схема очистки сероводородсодержащей нефти // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. - 2003. - № 4. - С. 17-19.
24. Salma T. Effect of Carbon Dioxide on Hydrogen Sulfide Scavenging // SPE Permian Basin Oil and Gas Recovery Conference, Midland, Texas SPE 59765, Mar. 21-23, - 2000. - P. 1-5.
25. Salma T., Elledge D., Kolb P., Haines S. Removal of H₂S and/or mercaptans from supercritical and/or liquid CO₂ // U.S. Patent 6,663,841. 2003.
26. Катков А. Л., Малов Е. И., Коптенармусов В. Б., Смыслов А. А., Сорокин И. И., Пушкинский А. И., Черненко К. Я. Очистка углеводородных газов от сернистых соединений H₂S, ЯБН и SO₂ сорбентами на основе железомарганцевых композиций // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2008. - № 3. - С. 54-57.
27. <http://ec.europa.eu/environment/ozone/pdf/>
28. <http://home.shirazu.ac.ir/~motor/ngvl>
29. <http://www.npniit.ru/publ/2-1-0-37>
30. [http://www.worldenergy.ru/doc_20_59_3079.html]
31. <http://www.gtp-merichem.com/support/faq.php>
32. <http://knol.google.com/k/chapter-4-desulfurization-process-chemistry-for-clean-fuel#>

