СОДЕРЖАНИЕ

С.

[ВВЕДЕНИЕ 4](#bookmark0)

1. Проблемы связанные с наличием сероводорода в углеводородном сырье 10
	1. Экологическая опасность сернистых соединений 10
	2. [Коррозионная агрессивность сернистых соединений 16](#bookmark1)
	3. Современный технологический уровень очистки газов от сероводорода 20
		1. Общая характеристика и анализ процессов очистки углеводородных газов 20
			1. Хемосорбционные процессы очистки газов 21
			2. Процессы очистки газов с использованием физических растворителей 24
			3. Процессы очистки газов с применением химических

и физических абсорбентов 26

* + - 1. Адсорбционные процессы очистки газов 27
			2. Жидкие окислительные процессы очистки газов 29
		1. Аппаратурное оформление процессов очистки

углеводородных газов 31

* + 1. Основные тенденции в развитии технологии очистки газов

от сероводорода 34

Выводы к 1 главе 38

1. Исследования процессов нейтрализации сероводорода и поглотительных свойств окислителей 38
	1. [Физико-химические принципы исследования нейтрализации сероводорода 40](#bookmark4)
	2. Исследования нейтрализующих свойств гидроксида

трехвалентного железа 45

* 1. Исследование процесса окисления сульфидов железа

кислородом воздуха 55

* 1. Исследование нейтрализующих свойств различных гидроксидов железа в зависимости от способов их получения 59
	2. [Исследование нейтрализующей способности комплекса трехвалентного железа 60](#bookmark5)
	3. [Исследование нейтрализующих свойств хроматов к сероводороду 66](#bookmark10)

Выводы к 2 главе 68

1. Исследование физико-химических и каталитических свойств соли

природного волгоградского бишофита 69

* 1. Исследование физико-химических свойств природного бишофита 71
	2. Разработка раствора теплоносителя-антифриза

на основе природного бишофита 76

* 1. Определение каталитических свойств природного бишофита 82

Выводы к 3 главе 85

1. Разработка состава окислительного поглотительного раствора

для селективной нейтрализации сероводорода 86

* 1. Определение состава поглотительного раствора-нейтрализатора сероводорода 86
	2. [Экспериментальное изучение очищающей способности разработанного окислительного раствора 89](#bookmark12)

Выводы к 4 главе 96

1. Разработка и испытание селективной технологии очистки углеводородных

газов от сероводорода 97

* 1. Разработка технологических основ окислительного процесса очистки

газов от сероводорода 97

* 1. [Разработка технологической схемы сероочистной установки 102](#bookmark16)
		1. Определение технологических параметров нестандартного оборудования 104
		2. Описание технологической схемы сероочистной установки 112
	2. Результаты промысловых испытаний новых технологий 116
	3. [Технико-экономические показатели 124](#bookmark18)

Выводы к 5 главе 127

Основные выводы по работе 128

Список использованной литературы 131

**Введение**

**Актуальность проблемы.** Одним из основных направлений развития нефте­газовой промышленности сегодня является рациональное использование, подготов­ка и утилизация серосодержащей углеводородной продукции.

Современное состояние проблем, связанных с добычей, подготовкой и транс­портированием углеводородных газов, ставит в ряд важнейших задач их очистку от кислых примесей, (в частности от сероводорода) вызывающих коррозию технологи­ческого оборудования и разрушение строительных конструкций. Очистку углеводо­родных газов от сероводорода необходимо производить в первую очередь по эколо­гическим причинам из-за токсичности и агрессивности сероводорода и его производ­ных для человека и окружающей среды. Кроме того, наличие сероводорода не по­зволяет использовать углеводородные газы в быту, а также в промышленности из-за отравления катализаторов применяемых в различных химических процессах. В на­стоящее время при разработке, строительстве и эксплуатации топливно­энергетических комплексов все более обостряются проблемы (экологические, тех­нологические), связанные с наличием сероводорода в углеводородном сырье и про­дукции.

Это особенно проявляется при вводе в эксплуатацию сероводородсодержа­щих нефтегазовых месторождений, где низконапорные газы сжигаются и выбрасы­ваются в атмосферу, что приводит к губительному загрязнению окружающей среды, нанося ей большой экологический ущерб. По России ежегодно сжигаются на факе­лах более 20 млрд. м3 попутных углеводородных газов.

С другой стороны, малосернистые углеводородные газы, часто без очистки от сероводорода подаются в качестве топлива на теплоэлектростанции, или подверга­ются традиционным абсорбционным методам очистки с последующим дожиганием кислых газов и выбросом их в атмосферу в видедлалотоксичных окислов. Рост вы­бросов сернистых газов в окружающую среду с каждым годом становится все более угрожающим и к 2000 году мировой выброс сернистых соединений достигнет 700 млн. тонн в год.

Таким образом, в связи с непрерывно растущим спросом на углеводородный газ как на один из наиболее эффективных видов энергоносителей и химического сы­рья, а также в связи с ужесточением экологических требований к защите воздушногобассейна, актуальной проблемой является изыскание новых подходов к вопросам очистки углеводородных газов от H2S.

Следовательно, возникает необходимость в создании мобильных, блочных установок сероочистки малой и средней производительности, на основе новой, эко­логически более безопасной, технически надежной и экономически эффективной технологии, отвечающей современным требованиям научно-технического прогресса для очистки как высоконапорных и высокосернистых, так и попутных и малосерни­стых газов.

Наряду с теоретическим и практическим значением, решение поставленных задач имеет, в первую очередь важное экологическое, а также экономическое на­роднохозяйственное значение, позволяющее сократить выбросы в атмосферу про­дуктов сжигания сернистых газов, расконсервировать и вовлечь в разработку газо­вые, газоконденсатные месторождения с малыми запасами серосодержащей угле­водородной продукции, что существенно увеличит суммарные добывные возможно­сти региона и страны.

В.Г. Диденко; И.И. Лурьева; В.В. Сайкина; Шабанова;

В решение теоретических и практических вопросов очистки газов от серово­дорода значительный вклад внесли работы И.М. Астрелина; О.У. Бараева; Ю.Н. Волкова; И.А. Галанина; P.M. Гарифуллина; А.И. Гриценко;

Л.М. Зиновьевой; 3.0. Знака; Ф.Р. Исмагилова; В.И. Лазарева;

С.В. Набокова; В.И. Настека; P.P. Оленыча; А.А. Плотникова;

Р.З. Сахабутдинова; Ю.И. Суетина; А.М. Фахриева; А.Л.

Р.Е. Шестириковой; Н.И. Юркива и других.

Поскольку выбор технологии очистки газов от сероводорода в значительной степени определяется составом очищаемого газа, его объемами, экономической и экологической эффективностью, для решения поставленных задач целесообразно очистку газа проводить в промысловых условиях с применением окислительных со­ставов, обладающих высокой нейтрализующей эффективностью, большой поглоти­тельной способностью к сероводороду и возможностью нейтрализовать сероводо­род с получением элементарной серы и регенерироваться с получением первона­чального состава.

Технология должна отличаться от подобных стабильной работой при очистке газов с любым содержанием сероводорода в широком температурном режиме, эко­логичностью, экономичностью, простотой и безопасностью в эксплуатации.

-б-

В настоящей диссертационной работе освещено общее состояние проблемы очистки углеводородных газов от сероводорода и предложена комплексная техноло­гия ее решения.

Цель работы. Исследование и разработка основ технологии селективной очистки углеводородных газов от сероводорода с целью снижения уровня загряз­ненности окружающей среды сернистыми соединениями на промышленных объек­тах.

Основные задачи работы:

* Разработка состава окислительного раствора для конверсии сероводорода в элементарную серу в широком температурном диапазоне, обладающего способ­ностью регенерироваться.
* Разработка технологических основ окислительного метода очистки газов от серо­водорода с применением прямоточного способа смешивания взаимодействую­щих фаз.

Методы решения поставленных задач:

* систематизация и анализ современных технологических процессов очистки угле­водородных газов;
* экспериментальное исследование нейтрализующей способности сорбентов к се­роводороду и разработка эффективного сочетания состава поглотительного рас­твора;
* экспериментальное исследование и испытание технологии очистки газов от серо­водорода в промысловых условиях;
* обобщение результатов лабораторных и промысловых испытаний новой техноло­гии.

Научная новизна работы:

* экспериментально установлено, что взвеси гидроксида трехвалентного железа Fe(OH)3l полученные из разбавленных растворов хлорного железа взаимодейст­вием с гидроксидами щелочноземельных металлов, имеют наибольшую поглоти­тельную способность к сероводороду. Наиболее активная форма дисперсного Fe(OH)3 получена при взаимодействии с суспензией гидроксида магния (МдОН)г;
* экспериментально установлено, что каталитические свойства природного (волго­градского) бишофита на 10-15% выше, по сравнению с ранее известными катали­заторами (ZnCh, MgCh) в процессе нейтрализации сероводорода сорбентами на основе соединений трехвалентного железа;
* разработан состав поглотительного раствора для нейтрализации H2S (па­тент 2109553), содержащий одновременно два активных сорбента (дисперсный Fe(OH)3 и растворенный комплекс-железа FeL), выполняющий различные техно­логические задачи в среде раствора катализатора на основе природного бишо- фита. Состав обладает способностью нейтрализовать сероводород с высокой эффективностью в температурном режиме 263-323 К. с получением элементар­ной серы;
* экспериментально определены зависимости физико-химических свойств раство­ров природного бишофита от плотности и составных ингредиентов, на основе ко­торых разработан водно-солевой низкозамерзающий теплоноситель (патент 2116326), обладающий низкой температурой замерзания до 221,5 К и малой кор­розийной агрессивностью к различным металлам;
* разработаны технологические основы селективного способа очистки газов от се­роводорода и установка для его осуществления, состоящая из двух раздельных и одинаковых модулей: нейтрализации сероводорода сорбентами и регенерации отработанных сорбентов кислородом, где каждый узел выполнен в виде жидкост­руйного смесителя с ультразвуковым диспергатором и последовательно присое­диненного трубопроводного змеевиковообразного абсорбера (патент 2116121).

Практическая ценность работы. В результате теоретических, эксперимен­тальных и производных испытаний получена высокая эффективность и работоспо­собность новых технологических и технических решений в природоохранной облас­ти.

Внедрен поглотительный раствор-нейтрализатор сероводорода в промысло­вых условиях. Раствор показал высокую нейтрализующую эффективность к серово­дороду в сложных природных условиях при температурах от 255 до 310 К. способ­ность легко регенерироваться кислородом воздуха без изменения первоначального состава и без выделения токсичных и вредных веществ, при этом он отличается низкой температурой замерзания до 233 К и малой коррозионной активностью к тех­нологическому оборудованию.

Внедрен теплоноситель-антифриз на основе природного бишофита, который показал высокую работоспособность как при низких (в качестве хладоносителя), так и при высоких температурах (в качестве теплоносителя). Применение нового рас­твора привело к улучшению тепловой производительности установки на 20-30% и снижению непроизводительных затрат на очистку и ремонт оборудования.

Внедрена компактная установка для очистки углеводородных газов от серово­дорода, разработанная на основе конверсии сероводорода окислительным спосо­бом в элементарную серу, при последующей регенерации раствора кислородом воз­духа и его возврата в замкнутый и непрерывный процесс очистки. Установка показа­ла высокую технологичность и работоспособность в промысловых условиях с высо­кой степенью очистки (более 98%), что соответствует требованиям отечественных стандартов.

Разработана нормативно-техническая документация для практического вне­дрения в промысловой эксплуатации созданных технологий.

Реализация и внедрение результатов работы. На основе разработанных технологий в 1996-97 годах была смонтирована, испытана и пущена в эксплуатации опытная установка по очистке попутного нефтяного газа от сероводорода на Мака- ровском нефтегазосборном пункте Жирновского НГДУ ООО «ЛУКОЙЛ- Нижневолжскнефть».

Изложенные в диссертации результаты исследования использованы при со­ставлении и разработке проектно-конструкторской документации и технологической схемы опытной сероочистной установки.

Результаты работы вошли в руководящие документы:

1. *Инструкция* по эксплуатации Макаровской опытной сероочистной установ­ки. РД-39р-0136201-16-98. Волгоград; 1998 г.
2. *Технологический регламент.* Макаровская опытная сероочистная уста­новка. РД-39.3р-0136202-18-98. Волгоград, 1998 г.
3. Поглотительный раствор-нейтрализатор сероводорода. *Технические усло­вия.* ТУ-2165-001 -00147507-96. Волгоград, 1996 г.
4. Низкозамерзающий теплоноситель-хладоноситель «Бутрас». *Технические условия.* ТУ-2150-003-22474543-99. Волгоград, 1999 г.

Внедрение выполненных работ позволило сократить выбросы и сжигание по­путного нефтяного газа на факелах и использовать очищенный газ в технологиче­ских нуждах промысла.

Апробация работы. Основное содержание работы доложено на: техническом совете при ООО «ЛУКОЙЛ-Нижневолжскнефть» (Волгоград, 1996 г.) и на ежегодных научно-технических и методических советах ДОАО «ВолгоградНИПИнефть».

**Публикации:** Основное содержание работы изложено в (6) печатных статьях, (5) научно-технических и исследовательских отчетах и (3) патентах Российской Фе­дерации.

**Объем и структура Диссертации.** Диссертационная работа изложена на 139 страницах машинописного текста, и содержит 28 рисунков и 19 таблиц. Работа со­стоит из введения, пяти глав, основных выводов, списка использованной литерату­ры. Список использованной отечественной и зарубежной литературы содержит 125 наименований.

На защиту выносятся:

* теоретические и экспериментальные результаты исследования физико­химических закономерностей нейтрализации сероводорода и процессов очистки серосодержащих углеводородных газов:
* экспериментальные результаты, характеризующие физико-химические и катали­тические свойства природного бишофита в процессах нейтрализации сероводо­рода сорбентами на основе соединений трехвалентного железа;
* защищенные патентами состав для нейтрализации сероводорода, технологиче­ские основы селективного способа очистки углеводородных газов от H2S и уста­новка для его осуществления.

Автор выражает искреннюю признательность и благодарность доктору техни­ческих наук Н.И. Юркиву за постоянную помощь, поддержку и научно-методическое руководство при выполнении работы, а также Булычеву Г.А., Догадиной Т.М., Зотье- вой З.Д., Иванову П.А., Малофееву В.И., Шмыгиной Н.Н. и Цигельницкому И.Г..

выводы

1. Разработаны технологические основы способа селективной очистки угле­водородных газов от сероводорода, где процесс очистки проходит в два взаимосвя­занных, раздельных и последовательных этапа:

нейтрализация сероводорода сорбентами, путем диспергирования поглоти­тельного раствора и сернистого газа с образованием газожидкостной мелкодис­персной смеси;

регенерация отработанных сорбентов кислородом, путем аналогичного сме­шивания раствора и атмосферного воздуха с образованием воздухожидкостной смеси.

1. Определены принципы нормирования объемов воздуха для регенерации отработанных сорбентов и разработана номограмма для определения оптимально­го расхода атмосферного воздуха, необходимого для восстановления первоначаль­ного состава поглотительного раствора и его повторного использования.
2. Разработана технологическая схема сероочистной установки, которая включает два идентичных узла нейтрализации и регенерации, где каждый выполнен в виде жидкоструйного смесителя, оборудованного ультразвуковым диспергатором, и последовательно присоединенного трубопроводного змеевиковообразного абсор­бера.
3. Проведены методические расчеты узлов и элементов технологической схемы, которые являются базовыми для создания блочного ряда различных по мощности сероочистных установок.
4. Проведены анализ и обобщение результатов промысловых испытаний соз­данных техники и технологии, которые показывают их технологичность и работоспо­собность в сложных промысловых условиях, экономичность и простоту в эксплуата­ции, надежность сточки зрения техники безопасности и экологических требований.

**ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЯ ПО РАБОТЕ**

Полученные в работе наиболее важные результаты и вытекающие из них практические рекомендации по разработке и внедрению технологии селективных очистки углеводородных газов от сероводорода сводятся к следующему.

1. Разработана методика, позволяющая получить более достоверные экс­периментальные результаты, для изучения в различных физико-химических усло­виях процессов нейтрализации сероводорода и оценки эффективности сорбентов и составов нейтрализаторов сероводорода.
2. Установлено, что взвеси гидроксида трехвалентного железа Fe(OH)3, по­лученные из разбавленных растворов хлорного железа взаимодействием с гидро­ксидами щелочноземельных металлов, имеют наибольшую поглотительную спо­собность к сероводороду. Наиболее активная форма дисперсного Fe(OH)3 получена при взаимодействии с суспензией гидроксида магния.
3. Установлено, что каталитические свойства природного (волгоградского) бишофита более чем на 15 % выше, по сравнению с ранее известными катализато­рами (ZnCI\_2, MgCL2) в процессах нейтрализации сероводорода окислительными сорбентами на основе соединений трехвалентного железа.
4. Разработан, испытан и внедрен окислительный состав поглотительного раствора с двумя активными сорбентами ( растворенный комплекс железа FeL и дисперсный Fe(OH)3) в среде раствора катализатора на основе природного бишо­фита. Раствор способен работать с высокой нейтрализующей эффективностью к сероводороду в температурном режиме от 263 до 313 К. Состав поглотительного раствора прошел все стадии лабораторных, стендовых исследований и производ­ственных испытаний. Для промышленного применения нового состава составлены технические условия” Поглотительный раствор - нейтрализатор сероводорода” ТУ 2165-002-00147507-96.
5. Определены зависимости физико-химических свойств растворов природ­ного бишофита от составных ингредиентов, на основе которых разработан, испы­тан и внедрен водно-солевой хладо-теплоноситель, обладающий: низкой темпера­турой замерзания до 221,5 К; высокой температурой кипения до 393 К; низкими кор­розионными характеристиками к различным конструкционным материалам; высокой объемной теплоемкостью и коэффициентом теплопередачи; очищающими свойст­вами отложения накипи и др. На раствор теплоносителя составлены технические условия ТУ 2150-003-22474543-99.
6. Разработаны и экспериментально подтверждены технологические основы процесса селективной очистки газов от сероводорода и установка для его осущест­вления. Технология внедрена для очистки попутного нефтяного газа от сероводо­рода и показала высокую эффективность и работоспособность в сложных природ­ных условиях, это при значительно малой металлоемкости, энергоемкости и низких эксплуатационных затратах, при этом эффективность очистки была достаточно вы­сокой, что позволило получить экологически безопасный продукт как для бытовых, так и для технических нужд в соответствии с требованиями отечественных стан­дартов.
7. Для промышленного внедрения техники и технологии составлены руково­дящие документы.
8. Инструкция по эксплуатации Макаровской опытной сероочистной установ­ки РД39р-0136201-16-98.
9. Технологический регламент по эксплуатации Макаровской опытной серо­очистной установки РД 39.3р-0136202-18-98.
10. Определены принципы нормирования объемов воздуха для регенерации отработанных сорбентов и разработана номограмма для определения оптимально­го расхода атмосферного воздуха, необходимого для восстановления первоначаль­ного состава поглотительного раствора и его повторного использования.
11. Внедрение новой техники и технологии для очистки углеводородных газов от сероводорода в Жирновском НГДУ ОАО “ЛУКОЙЛ-Нижневолжскнефть” и исполь­зование очищенного газа в технологических нуждах промысла позволило улучшить экологические показатели промысла, повысить безопасность промысловых работ и увеличить технико-экономические показатели нефТегазосборного пункта в целом.

Широкое применение разработанных технологий для очистки сероводород­содержащих газов и, в частности, в промысловых условиях позволяет:

• сократить выброс в атмосферу сернистых соединений и защитить окру­жающую среду от вредного воздействия продуктов сжигания серосодержащих угле­водородных газов;

* создать безопасные условия труда для рабочего персонала и благоприят­ные условия проживания для граждан; .
* защитить производственное оборудование и строительные объекты от вредного воздействия сероводорода и сернистого ангидрида;

 реконсервировать и вовлечь в разработку серосодержащие газовые, газо­конденсатные и нефтегазовые месторождения с малыми и средними запасами сы­рья.