

УДК 622.276.43:678

АНАЛИЗ СУЩЕСТВУЮЩИХ МЕТОДОВ ОЧИСТКИ ГАЗА ОТ СЕРОВОДОРОДА

Голубев В.Г., Садырбаева А.С., Туребекова А.М., Касимова Ж.Ж., Сартай Ж.

Южно-Казахстанский университет им. М.Ауэзова (160012, РК,
г.Шымкент, пр. Тауке-хана, 5), e-mail: a.sadyrbaeva@mail.ru

Благодаря высоким потребительским свойствам, низким издержкам добычи и транспортировки, широкой гамме применения во многих сферах человеческой деятельности, природный газ занимает особое место в топливно-энергетической и сырьевой базе. Благоприятные естественные предпосылки природного газа и высокий уровень научно-технического прогресса в его транспортировке во многом обеспечивает ускоренное развитие газодобывающей промышленности. Динамика добычи газа последних лет по республике указывает на устойчивую положительную тенденцию к росту. Газовая промышленность не является чисто монопродуктовой отраслью. Наряду с природным добывается попутный газ (вместе с нефтью на нефтяных месторождениях). Ранее, при выходе на поверхность он сжигался, а в настоящее время газ отводят и используют для получения горючего и разных химических продуктов. При разработке малосернистых газоконденсатных месторождений основной задачей является выбор метода промысловой подготовки газа. В данной статье представлен анализ существующих методов очистки газа от сероводорода. В работе актуализируется проблема истощающихся запасов газоконденсатных месторождений и необходимость повышения коэффициента углеводородоотдачи. Из имеющихся методов очистки газа указываются наиболее предпочтительные для данного месторождения. Рассматриваются окислительные методы абсорбционной очистки газа с указанием их достоинств и недостатков. Предложены выводы по работе.

Ключевые слова: сероводород, способы очистка газов, газоконденсатное месторождение, абсорбция, сульфиды, окислительные методы.

ANALYSIS OF EXISTING METHODS OF GAS PURIFICATION FROM HYDROGEN SULFUR

Golubev V.G., Sadyrbaeva A.S., Turebekova A.M., Kasimova Zh.Zh., Sartai Zh.

M. Auezov South-Kazakhstan University (160012, Kazakhstan, Shymkent, Tauke khan avenue, 5),

e-mail a.sadyrbaeva@mail.ru

Due to its high consumer properties, low production and transportation costs, and a wide range of applications in many spheres of human activity, natural gas occupies a special place in the fuel, energy and raw materials base. Favorable natural prerequisites for natural gas and a high level of scientific and technological progress in its transportation largely ensure the accelerated development of the gas industry. The dynamics of gas production in

recent years in the republic indicates a steady positive growth trend. The gas industry is not a purely single-product industry. Along with natural gas, associated gas is produced (along with oil in oil fields). Previously, when it came to the surface, it was burned, and now the gas is removed and used to produce fuel and various chemical products. When developing low-sulfur gas condensate fields, the main task is to choose the method of field gas treatment. This article presents an analysis of existing methods of gas purification from hydrogen sulfide. The paper actualizes the problem of dwindling reserves of gas condensate fields and the need to increase the coefficient of hydrocarbon recovery. Of the available methods of gas purification, the most preferred ones for this field are indicated. Oxidative methods of absorption gas purification are considered, indicating their advantages and disadvantages. Conclusions on the work are proposed.

Keywords: hydrogen sulfide, gas purification methods, gas condensate field, absorption, sulfides, oxidizing methods.

Газовая промышленность в Казахстане относится к одной из стратегически важных отраслей экономики. XXI век - век научно-технического прогресса, сопряжен с проблемой нехватки энергоресурсов. Запасы углеводородов в мире истощаются с каждым годом. Борьба за ресурсы нарастает, проблема открытия новых месторождений газа стоит очень остро. В этой связи возникает необходимость повышения коэффициента углеводородоотдачи, а также освоение малых по запасам и содержащих сероводород месторождений углеводородов. Газоконденсатные месторождения с наличием сероводорода достаточно широко известны, при этом, основная их часть относится к разряду малосернистых. Проблемы разработки таких месторождений невозможно решить без создания эффективных технологий промышленной очистки газа от сероводорода. Из-за отсутствия надежной и экономичной технологии промышленной очистки газа от сероводорода темпы вовлечения в разработку малосернистых месторождений, небольших по запасам, когда строительство газоперерабатывающих заводов не оправдано, остаются низкими. Реальные к разработке месторождения находятся в консервации десятки лет. Поэтому создание технологии очистки газа от сероводорода для промышленной подготовки отвечает приоритетным направлениям отраслевой программы республики Казахстан по энергосбережению и является актуальной задачей.

Очистку газа от H_2S выполняют абсорбционными, адсорбционными и окислительными способами. Абсорбционные способы основаны на массообмене, который реализуется через границу поверхности раздела между жидкостью и газом [1-4].

Адсорбционные способы очищают газ от вредных примесей путем их концентрации на поверхностных слоях твердого вещества, которое имеет высокую удельную поверхность [6]. Окислительные методы используют химические реакции, в процессе протекания которых происходит изменение валентности серы.

Выполненный анализ показал, что малосернистые газы наиболее эффективно очищать от H_2S , используя абсорбционные методы, так как это дает возможность отказаться от узлов регенерации, что в свою очередь, упрощает и удешевляет классические схемы очистки.

Рассмотрим щелочные методы абсорбционной очистки газа от сероводорода. В классических схемах очистки газа от H_2S широкое применение получили водные растворы алканоламинов, аммиака, карбонатов щелочных металлов, трикалийфосфата хроматов и прочие, особенностью которых является объединение всех этих методов в группу щелочных [5,6]. При этом самое широкое применение получили водные растворы этаноламинов. Широкий интерес для очистки газов от H_2S привлекают также моноэтаноламин (МЭА), диэтаноламин (ДЭА) и метилдиэтаноламин (МДЭА) [7]. Аминовая очистка газов от H_2S и CO_2 описывается авторами работ [7]. Но такой технологический способ эффективен там, где производство большое и сырьевой газ содержит в своем составе большую концентрацию H_2S . К таким месторождения относятся, в частности, Астраханское и Кашаганское [8]. Неудовлетворительные результаты показало также применение технологии аминовой очистки для газов, имеющих большое содержание CO_2 , как энергозатратное и неэффективное. Энергетические затраты его составляют порядка 30% от себестоимости очищенного газа, причем значительные затраты приходится на извлечение из газа CO_2 , а не H_2S [9].

Утилизация вредных газов до сих пор не решена с помощью современных технологий, не позволяющих давать товарную продукцию на базе извлеченного H_2S при обработке малосернистых газов [10], используя даже его сжигание на факеле, так как необходим топливный газ, (а газы регенерации содержат выше 90% CO_2 , являющегося негорючим компонентом). Предварительные исследования очистки газа месторождения Тасбулат по применению ДЭА или МДЭА, растворенных в воде, показали энергетическую и экологическую неэффективность.

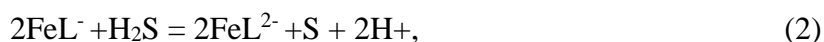
Рассмотрим также способы очистки газа от сероводорода с образованием малорастворимых в воде сульфидов. Известен процесс, когда H_2S растворяют в H_2O с образованием сероводородной кислоты. Диссоциация этой кислоты позволяет получить сульфид ионы, которые при взаимодействии с отелными катионами могут создавать сульфиды, являющимися труднорастворимыми соединениями в водной среде. Таким образом, технология, использующая промывку газа, в котором находится H_2S водными растворами, содержащими катионы, позволяет получить необходимый результат [11]. Выполняемый процесс описывается уравнением:



Описанная технология является достаточно эффективной (до 100% степени очистки) и позволяет упростить технологию проводимого процесса [1], но в связи с некоторыми технологическими осложнениями данная технология широкого применения в промышленности не получила. Это связано с отсутствием создания продуктами взаимодействия упругости паров над H_2S , имея в тоже время высокую селективность процесса, режим прямотока, повышенную температуру и отсутствие выбросов в атмосферу сернистых соединений. Этот способ может быть применен для того, чтобы очищать прямоточные массообменные аппараты.

При всех своих положительных достоинствах его применение на рассматриваемом месторождении Тасбулат является проблематичным, в связи с возможной опасностью образования гидратов.

Рассмотрим теперь окислительные методы абсорбционной очистки газа. Поглотительные растворы, которые могут быть применены для очистки газа путем их окисления, используют такие вещества, которые обладают способностью окисления H_2S до серы, как элементарной, так и с высокой валентностью. К таким веществам относятся хроматы щелочных металлов, перекиси, фталоцианины никеля, кобальта и т.п. [7,12]. Использование таких методов дало возможность очищать газ до 100 % [10,11]. Причем, особенностью этих методов является высокая степень очистки именно в тех случаях, когда пластовые флюиды содержат H_2S в небольших концентрациях. Данный факт указывает на то, что имеется большая селективность у поглотителя к H_2S при наличии большого количества CO_2 , а также извлечением H_2S из газа в виде элементарной серы, являющейся товарным продуктом. Окислительные методы не приводят к осложнениям при больших температурах в процессе очистки таких газов. В качестве существенного дополнения к достоинству таких методов является исключение загрязнения окружающей среды продуктами очистки. Данный процесс окисления H_2S при помощи хелатных комплексов Fe описан авторами работ [9,13] и выражается следующим уравнением:



где L-Тр-Б (ЭДТА)- этилендиаминтетраацетат.

Данный процесс по очистке организуется при прямотоке взаимодействующих сред, а отработанные растворы регенерируются при окислении кислорода, находящегося в воздухе. Процесс реализуется в различных массообменных аппаратах по уравнению:



В результате анализа эксплуатации данной технологии в промышленных условиях, необходимо отметить следующие основные недостатки процесса:

1. Отсутствие возможности применения растворов, имеющих большую концентрацию ионов Fe, в связи с коррозией и значительными потерями абсорбента, которые требуют обеспечения циркуляции во всей системе существенного объема используемого абсорбента.

2 Использование значительного количества энергии для управления разбавленными растворами при их регенерации и на узле абсорбции. Возрастание габаритных размеров всех аппаратов без исключения технологической схемы, включая систему регенерации растворов.

3. Необходимость проведения профилактических мероприятий, предотвращающих коррозию скважинного оборудования и шлейфа.

4 Сброс в окружающую атмосферу дегазационных газов, пластовой воды и углеводородного конденсата, отделяющихся от газового потока в сепаратор, приводящих к ее загрязнению сернистыми соединениями.

5 Значительное увеличение токсичности поглотительного раствора за счет добавок в него фосфатов и роданидов, играющих роль ингибиторов коррозии, т.к. ПДК для роданидов равна 0,1 мг/м [10,14].

6 Загрязненность элементарной серы, образующейся в процессе очистки газа от H₂S, компонентами поглотительного раствора, требующего особой перерабатывающей технологии в качественную продукцию и увеличение общих затрат, а также усложнение процесса.

Таким образом, реализовать все рассмотренные методы, использующие абсорбенты, приготовленные на базе водных растворов, чтобы производить очистку газа от H₂S на ГКМ Тасбулат, достаточно сложно, так как они приводят к образованию гидратов.

На рисунке 1 представлены условия образования гидратов для газа на месторождении Тасбулат.

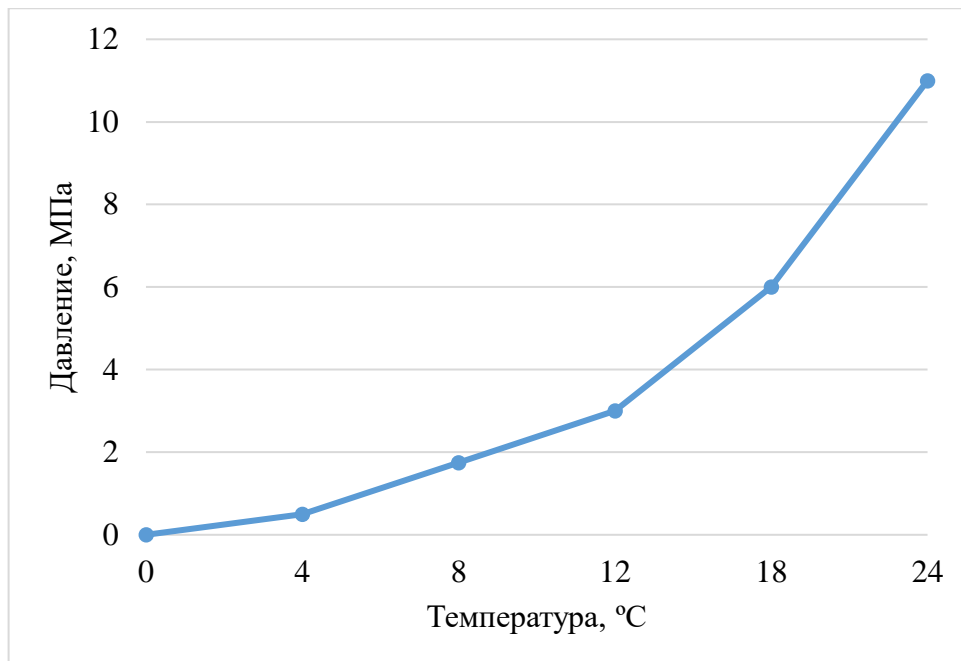


Рисунок 1 - Условия образования гидратов для газа на месторождении Тасбулат

На основании данной зависимости очевидно, что для образования гидратов благоприятны условия абсорбции при $P=9$ МПа и $T=8-12^{\circ}\text{C}$. Очистку газов от H_2S использованием водных растворов поглотителей с учетом высокого давления в устье скважины необходимо начинать с предварительного подогрева газа до $T=30^{\circ}\text{C}$. Для предотвращения процесса гидратообразования на промышленной установке по очистке газа от H_2S на месторождении Тасбулат УКПГ рекомендуется произвести замену абсорбента, имеющего в качестве основы водные растворы на абсорбенты, имеющего в качестве основы органические растворители или твердые поглотители.

Результаты проведенного анализа позволили определить предпочтительность существующих методов очистки сернистых газов от сероводорода, которая зависит от многих факторов. К таким факторам относятся: фракционный состав отходящего газа, его температура, концентрация и другие, которые оказывают влияние на энергозатратность используемого процесса.

Список литературы

1. Астарита Дж. Массопередача с химической реакцией: Пер. с англ. – Л: Химия, 1971. – 224 с.

2. Романков П.Г., Курочкина М.И., Мозжерин Ю.Я и др. Процессы и аппараты химической промышленности. – Л.: Химия, 1989. – 304 с.
3. Бекиров Т.М. Промысловая и заводская обработка природных и нефтяных газов. - М.: Недра, 1980. – 292 с.
4. Бекиров Т.М., Ланчаков Г.А. Технология обработки газа и конденсата. - М.: Недра, 1999. – 596 с.
5. Алексеев С.З., Афанасьев А.И., Кисленко Н.Н. и др. Очистка природного газа алканолaminaми от сероводорода, диоксида углерода и других примесей // Обзорная информация. Сер. Подготовка и переработка газа и газового конденсата. – М.: ИРЦ Газпром, 1999. – 41 с.
6. Кемпбел Д.М. Очистка и переработка природных газов: Пер. с англ. – М.: Недра, 1977. – 349 с.
7. Мурин В.И., Кисленко Н.Н. Перспективы переработки природных газов // Повышение эффективности процессов переработки газа и газового конденсата: Сборник научных трудов. – М.: ВНИИГАЗ, 1995. – Ч. 1.
8. Техничко-экономические показатели добычи газа, конденсата и нефти группы Газпром в 2005 году. – М.: ИРЦ Газпром, 2006. – 48 с.
9. Технология переработки сернистого природного газа: Справочник / А.И. Афанасьев, В.М. Стрючков, Н.Н. Подлегаев и др. Под ред. А.И.Афанасьева. – М.: Недра, 1993. – 152 с.
10. Шестерикова Р.Е., Галанин И.А., Шестерикова Е.А. Энергетические критерии при выборе метода очистки газа от сероводорода / Геология, бурение, разработка и эксплуатация газовых и газоконденсатных месторождений: специализированный сборник, приложение к журналу «Наука и техника в газовой промышленности», № 1, 2006. – М.: ООО «ИРЦ Газпром». – С. 36-39.
11. Шестерикова Р.Е., Галанин И.А., Шестерикова Е.А. и др. Селективное извлечение сероводорода из газа в присутствии диоксида углерода/ Проблемы эксплуатации и капитального ремонта скважин на месторождениях и ПХГ: сб. науч.трудов / СевКавНИПИГаз. – Ставрополь: СевКавНИПИГаз, 2005. – Вып. 43. – с.127-135.
12. Салех А.И., Юркив Н.И., Диденко В.Г. Селективная очистка попутных и нефтяных газов от сероводорода // Город, экология, строительство: Progr. докл. и сообщ. науч.-практ. конф.-семина. (Каир, Египет, 10-17 апр., 1999 г.) – Волгоград: ВолгГАСА, 1999. – С. 70-71.
13. Мурин В.И., Кисленко Н.Н., Сурков Ю.В. Технология переработки природного газа и конденсата: Справочник. – М.: Недра, 2002. – Ч. 1. – 517 с.

14. Рабинович Ю.Б. Сушка и очистка от сероводорода газов на абсорбенте АКГ-981
// Газовая промышленность. – 2003. – № 6. – С. 83-84.