

Исследование электрохимического окисления сероводородсодержащих газовых смесей летучих углеводородов

Л.Н. Фесенко, А.Ю. Черкесов, Р.В. Исраилов

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М. И. Платова

Аннотация: Представлены исследования по очистке сероводородсодержащих газовых смесей летучих углеводородов. Приведены результаты лабораторных испытаний технологии окисления сероводорода воздуха электролитическим гипохлоритом натрия и технологии удаления сероводорода на электропроводящем катализаторе. Проведенные опыты показывают экономическую целесообразность представленных технологий.

Ключевые слова: газовые среды нефтеперерабатывающих производств, сероводород, газоочистка электрохимическое окисление, электролиз, электропроводящий катализатор.

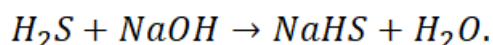
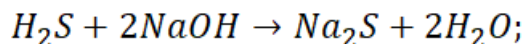
Вследствие высокой коррозионной активности сероводорода (СВ), содержащегося в попутном нефтяном газе (ПНГ), происходит снижение срока службы оборудования на объектах нефтегазового промысла. Многолетняя статистика свидетельствует, что одной из основных причин аварий является внутренняя коррозия[1]. Наиболее коррозионно-активным считается газ с содержанием сероводорода (H_2S) с содержанием от 0,025 % объёма и более. В совокупности с другими факторами, такими, как высокое давление, присутствие воды и кислорода может способствовать коррозии и при меньшем его содержании. Концентрация сероводорода в очищенном углеводородном газе не должна превышать 0,02 г/м³ [ГОСТ 5542-87. Газы горючие природные для промышленного и коммунально-бытового назначения. Взамен ГОСТ 5542-78; введ. 1988-01-01 М.: ИПК Издательство стандартов. 2000. 3 с.]. Концентрация H_2S в попутном нефтяном газе после извлечения молекулярной серы находится в пределах 0,1 – 0,5 % об., что на порядок выше допустимых значений [2]. В связи со сложностью очистки попутного нефтяного газа от сероводорода до требуемых концентраций 30 % всего добываемого в России ПНГ сжигается в факелах, согласно данным Министерства природных ресурсов и экологии РФ, что приводит к значительным экономическим потерям и загрязнению атмосферы.

Необходимость очистки углеводородного газа от H_2S обусловлена производственной необходимостью и подразумевает под собой:

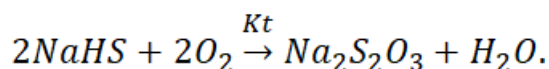
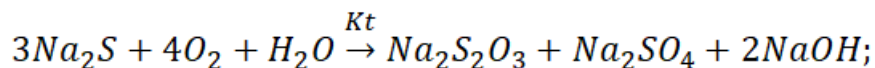
- коррозионную защиту технологического оборудования, трубопроводов и запорно-регулирующей арматуры при транспортировании, переработке и хранении углеводородного газового сырья;

– добычу природного газа и получение продукта надлежащего качества [3].

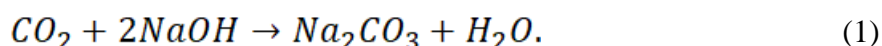
В нефтегазовой промышленности чаще остальных применяют очистку ПНГ щелочными растворами по технологиям «Сульфурекс» и «Серокс-Газ-1». Реакция в данных технологиях происходит по следующим формулам [4]:



Продуктом химических реакций при обработке вышеуказанными способами выступают сульфиды и гидросульфиды натрия с последующим окислением кислородом воздуха до сульфатов и тиосульфатов натрия. Данный процесс осуществляется при нагревании реакционной среды до 80° в присутствии катализатора по формулам:



В процессе окисления значительная часть щелочного раствора расходуется на содержащийся в ПНГ углекислый газ (1), что приводит к увеличению дозы реагентов и сокращению срока службы щелочного абсорбента, связанного с накоплением карбонатов щелочных металлов [5]



Изучив все положительные и отрицательные стороны применяемых методов, было принято решение разработать более экономически выгодный вариант очистки ПНГ от сероводорода.

Методика проведения исследований

В качестве объекта исследований был принят газ с содержанием сероводорода до 1,55 мг/м³. В лабораторных условиях был опробован экономичный, безреагентный метод окисления СВ на электропроводящем катализаторе. Исследования проводили на лабораторной установке.

На рисунке 1 представлена технологическая схема установки фильтрации сероводородсодержащих газоздушных смесей на электропроводящем катализаторе. Процесс исследования на лабораторной установке происходил в следующем порядке: исходная газоздушная смесь нагнетательным компрессором 3 подается в газогенератор сероводорода 5. Генератор представляет собой ёмкость, заполненную раствором HCl

(10%). Из бака сульфидной воды 1 в газогенератор дозируется раствор Na_2S (производительность насоса от 0,2 до 2 л/ч). При контакте раствора сульфида натрия с соляной кислотой, весь сероводород переходит в форму H_2S , после чего вместе с нагнетаемым воздухом через нижний патрубок поступает в фильтра 6, загруженный электропроводящим катализатором. Через верхний патрубок в фильтр 6 подаётся водопроводная вода из емкости 7, с постоянным расходом задаваемым на насосе 8. Для изменения концентрации сероводорода в модельном газе изменяли подачу компрессора 3, концентрацию сульфидного раствора и производительность насоса 2. Для контроля расхода газовой смеси на установке установлен ротаметр 4. Определение концентрации сероводорода в растворе осуществляется по МУК 4.1.1269-03 «Измерение массовой концентрации сероводорода флуориметрическим методом в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе населенных мест», по количеству поглощенного сероводорода. в склянках 9,10.

Для газов с содержанием сероводорода свыше $1,55 \text{ мг/м}^3$ был применен метод окисления СВ электролитическим гипохлоритом натрия. На рис. 2 и 3. представлена технология работы и общий вид применяемой в исследовании установки удаления СВ из газовой смеси электролитическим гипохлоритом натрия.

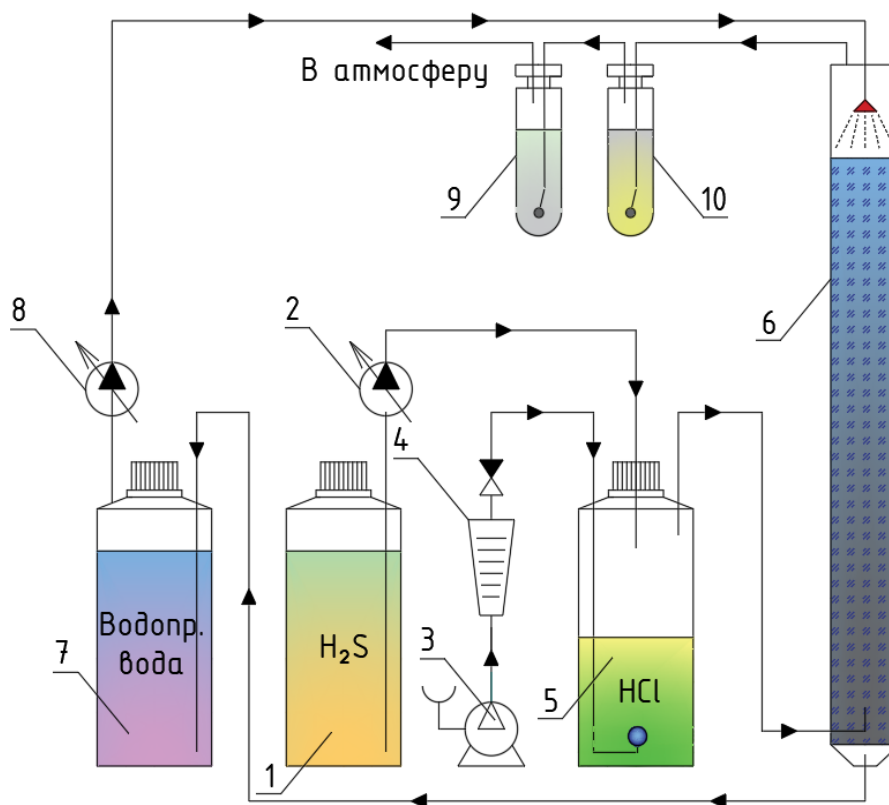


Рис. 1 – Технология работы лабораторной установки электро-каталитического окисления сероводорода газовой смеси:

1 – ёмкость сульфидного раствора; 2 – насос-дозатор сульфидного раствора; 3 – компрессор подачи воздуха в газогенератор; 4 – ротаметр; 5 – генератор газообразного сероводорода – ёмкость с 10 % соляной кислотой; 6 – фильтр заполненный электропроводящим катализатором; 7 – ёмкость с водопроводной водой; 8 – насос-дозатор водопроводной воды; 9, 10 – поглотители Рихтера

Работа генератора сероводорода аналогична предыдущей схеме. Газовоздушная смесь из генератора сероводорода поступает через нижний патрубок в абсорбер 6, заполненный насадкой (силиконовые трубки диаметром 2 мм длиной 6-10 мм).

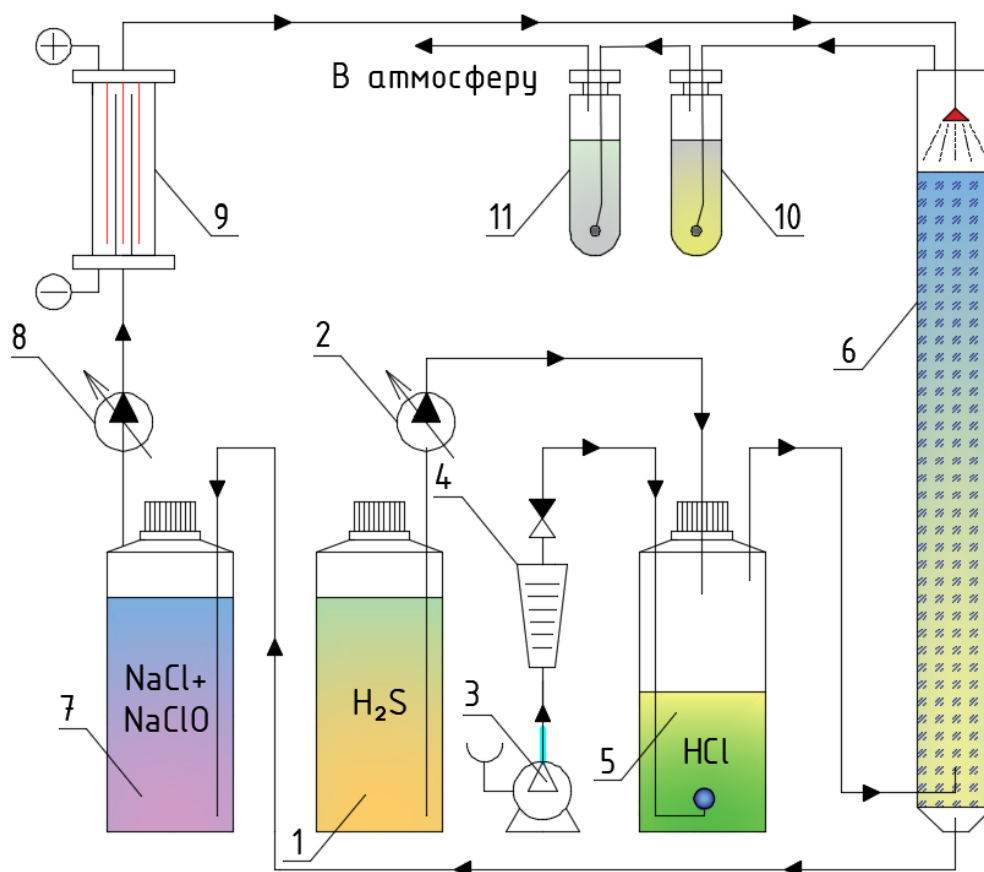


Рис. 2 – Технология работы лабораторной установки удаления СВ из газовой смеси электролитическим гипохлоритом натрия:

1 – ёмкость сульфидного раствора; 2 – насос-дозатор сульфидного раствора; 3 – компрессор подачи воздуха в газогенератор; 4 – ротаметр; 5 – ёмкость

10 % соляной кислоты; 6 – абсорбционная колонна; 7 – ёмкость хлоридного поглотительного раствора; 8 – насос-дозатор хлоридного поглотительного раствора; 9 – проточный электролизер для получения гипохлорита натрия из хлоридного раствора; 10, 11 – поглотители Рихтера

Раствор хлорида натрия 0,3 % насосом-дозатором 8 подается в проточный электролизер с анодом типа ОРТА [6], где генерируется гипохлорит натрия через верхний патрубок насосом 8. Далее полученный поглотительный раствор подается в абсорбер через верхний патрубок. Выход по активному хлору варьировался силой тока на блоке питания. Содержание H_2S в газовой смеси варьировали от 1,5 до 170 мг/м³. Для контроля расхода газовой смеси на установке установлен ротаметр 4.



Рис. 3 – Лабораторная установка удаления СВ из газозвудушных смесей электролитическим гипохлоритом натрия

Результаты экспериментов

Эксперименты на лабораторной установке рис. 1 (по методу очистки сероводородсодержащих газовых смесей на электропроводящем катализаторе) показали, что при начальной концентрации СВ до $0,2 \text{ мг/м}^3$ эффект очистки составляет 93 %, при начальной концентрации СВ до $1,0 \text{ мг/м}^3$ эффект очистки составляет 86,5 %. Максимальный эффект очистки достигается при слое электропроводящего катализатора 1,35 м.

Результаты экспериментов представлены на рис.4, 5.

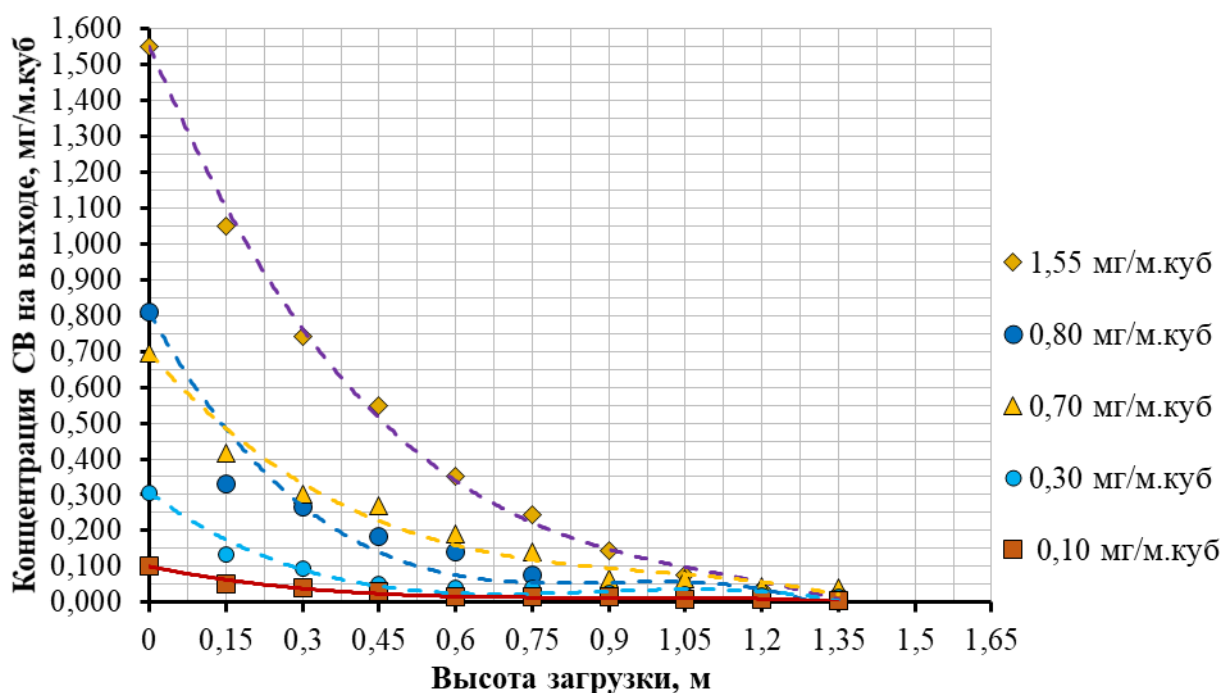


Рис. 4 - Диаграмма экспериментальных исследований очистки газозвушной смеси от СВ на электропроводящем катализаторе. Зависимость концентрации СВ на выходе от высоты загрузки с разными исходными концентрациями

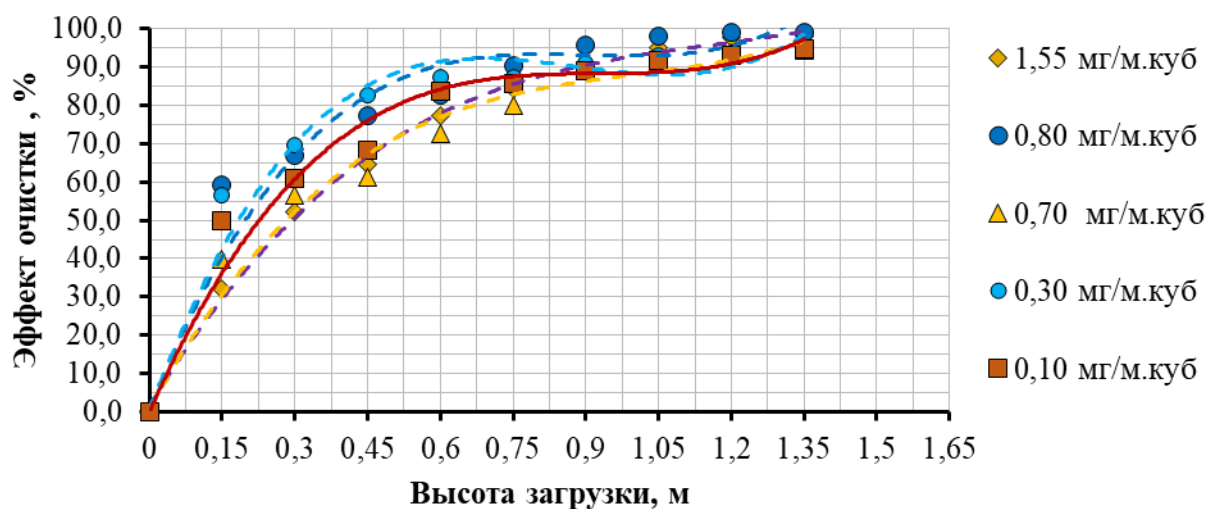


Рис. 5. - Диаграмма экспериментальных исследований очистки газовой смеси от СВ на электропроводящем катализаторе.

Зависимость эффекта очистки от высоты загрузки с разными исходными концентрациями.

Эксперименты по очистке газовой смеси от сероводорода электролитическим гипохлоритом натрия (рис. 3) показали, что при начальной концентрации СВ $15,0 \text{ мг/м}^3$, эффект очистки составляет 99,3 %, при начальной концентрации СВ $170,0 \text{ мг/м}^3$, эффект очистки составляет 93 %.

Результаты эксперимента представлены на рис. 6.

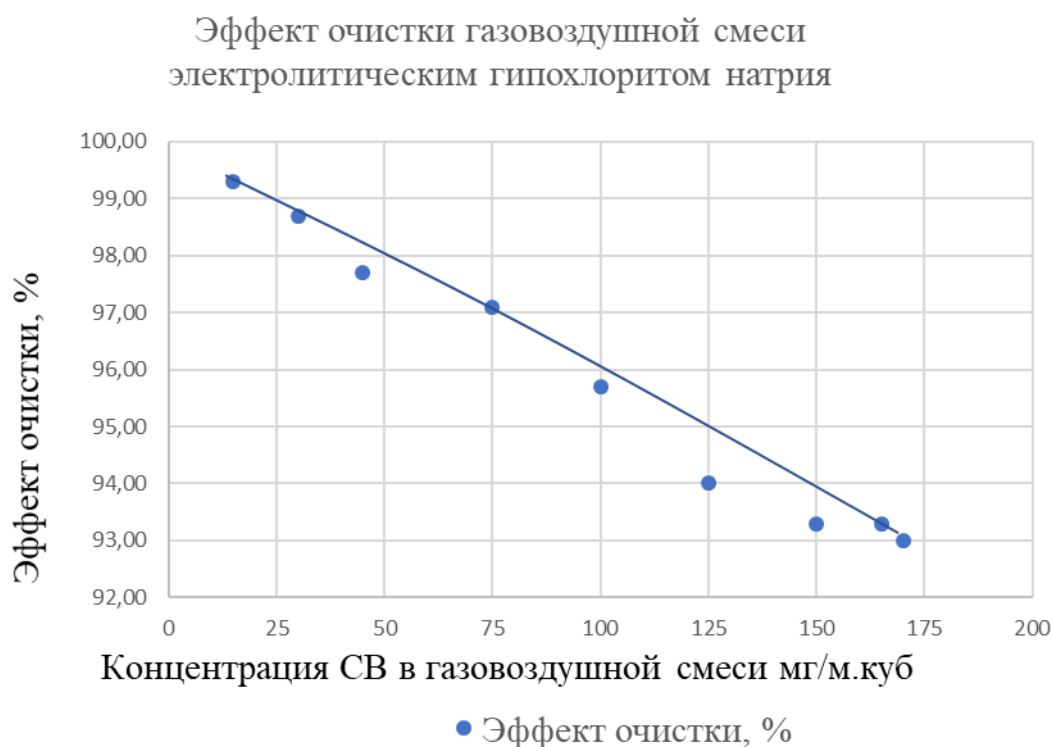


Рис. 6. - Диаграмма экспериментальных исследований очистки газовой смеси от СВ электролитическим гипохлоритом натрия. Зависимость эффекта очистки от исходной концентрации в газовой смеси.

Обсуждение результатов

Оба из представленных способов очистки ПНГ от H_2S , основаны на электрохимических реакциях, однако химизм процесса существенно отличается, рассмотрим подробнее происходящие реакции.

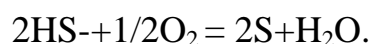
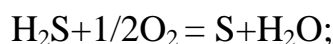
Удаления СВ из газовой смеси на электропроводящем катализаторе

Электролитическое окисление сероводорода происходит на поверхности катализатора, в случае если применяемый катализатор обладает электронной проводимостью. Во время контакта катализатора с сероводородной водой и воздухом на поверхности катализатора вполне возможно образование микроучастков окисления [7, 8].

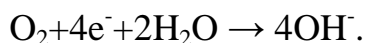
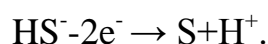
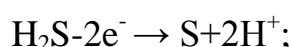
При составлении суммарного уравнения реакции мы получаем следующие данные: на окисление 1 мг сероводорода расходуется 0,33 мг O_2 .

Средняя концентрация O_2 в водопроводной воде может достигать 8-9 мг/дм³, при нормальных условиях.

В нейтральной среде реакции окисления сероводорода кислородом описываются следующими уравнениями:



Сероводород, окисляясь до серы, образует кислоту, а кислород, восстанавливаясь, – щелочь:



Наглядно процесс показан на рис. ба, бб, бв.

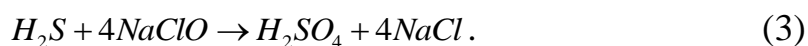
Удаления СВ из газозводушных смесей электролитическим гипохлоритом натрия

Окисление сероводорода электролитическим гипохлоритом натрия при разных условиях описывается следующими уравнениями:

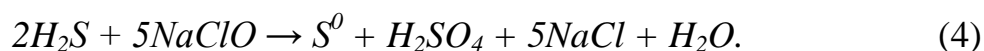
– в кислой среде:



– в щелочной среде:



В случае прохождения реакции в нейтральной среде, сероводород окисляется до серы и сульфатов, одновременно протекает как реакция (2), так и реакция (3):



Получаем, что соотношение между молекулярной серой и сульфат ионом определяется реакцией среды. Доза гипохлорита натрия, в таком случае рассчитывается по формуле [9]:

$$D = 0,23 pH + 1,71, \text{ мг/мг } H_2S.$$

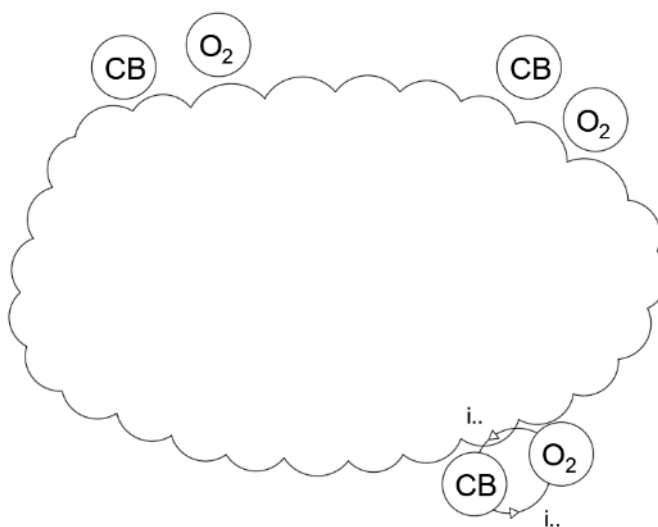


Рис. 6а. - Возможные случаи реакции между сероводородом и кислородом на поверхности катализатора

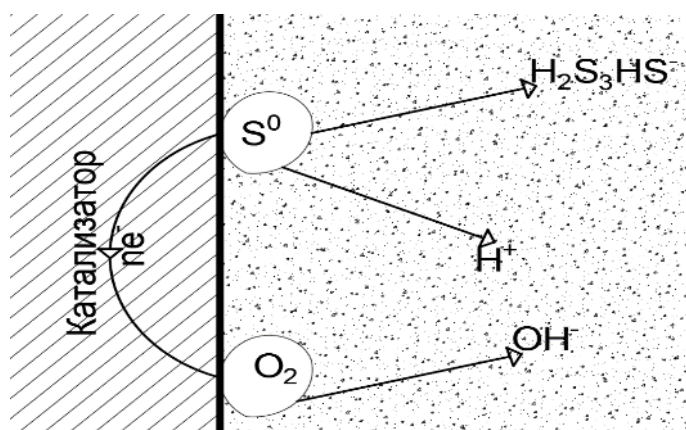


Рис. 6б. - Схема, поясняющая механизм каталитического окисления СВ.

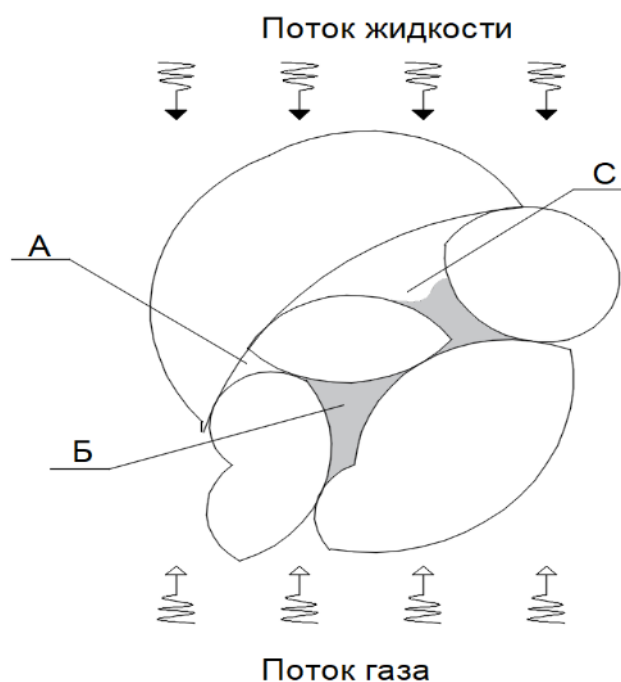


Рис. 6в. – Поры электропроводящего катализатора:

А – поры, заполненные воздухом; Б – поры с раствором, содержащим СВ; В – поры с жидкостью и раствором, содержащим СВ

Процесс получения гипохлорита в данном случае описывается следующей реакцией:



По закону электролиза, открытого Майкалом Фарадеем, определение количества гипохлорит иона в пересчете на эквивалент активного хлора, выделяемого при воздействии электрического тока на хлоридный раствор в течении времени, описывается формулой [10]:

$$m = k \times I \times \tau,$$

где k – электрохимический эквивалент хлора, 1,32 г/А×ч;

I – подаваемый электрический ток, А;

τ – время электролиза, ч.

Вклад побочных процессов по практическим данным характеризуется коэффициентом α (коэффициент использования хлоридов). Коэффициент зависит от ряда условий прохождения реакции – концентрации хлоридов в

хлоридном растворе, конструкция электролизера, расхода электролита, температуры, плотности тока (i , А/м²), других.

Главной конструктивной частью электролизера является площадь анода (s , м²). От плотности тока и площади анода напрямую зависит сила тока. В применяемом в лабораторной установке (рис. 2) электролизере был установлен анод с площадью покрытия 0,00351 м².

Хемосорбция сероводорода в абсорбере происходит в жидкой фазе по уравнениям (2) и (3). Полное поглощение сероводорода происходит при условии низкого равновесного давления СВ [8]. Подробно процесс хемосорбции газов представлен в [11].

На лабораторной установке представлен противоточный абсорбер б применяемый для газоочистки. Условно обозначим: объёмная концентрация Н₂S на входе в установку C_{r1} (кмоль/м³), на выходе из установки C_{r2} ; концентрацию активного хлора во входящем поглотительном растворе обозначим B_2 (кмоль/м³), в выходящем B_1 ; применяемый в нашем случае коэффициент массотдачи в газовой фазе $\beta_{гв}$ (с⁻¹), в жидкости $\beta_{жв}$; расход воздуха G (м³/с); константа фазового равновесия m_c .

Далее ведём расчёт абсорбера по [11], учитывая мгновенное протекания реакции (4):

Коэффициент извлечения:

$$\varphi = 1 - \frac{C_{r2}}{C_{r1}}$$

Расход поглотителя по реакции (4) равен $5/2 = 2,5$:

$$I = \frac{(C_{r2} - C_{r1}) \times q}{B_2 - B_1}$$

Удельный расход поглотительного водного раствора гипохлорита натрия:

$$L = I \times G, \text{ м}^3/\text{с}$$

Абсорбционный фактор:

$$A = \frac{I}{m_c}$$

Доля сероводорода на границе воздух/жидкость определяется уравнением:

$$C_{г,кр} = \frac{(A \times M_0 + 1 - \varphi) \times C_{г,1} \times \psi}{\psi + I \times \frac{\beta_{гв}}{\beta_{жв}}},$$

где

$$M_0 = \frac{m \times B_2}{q \times C_{г,1}};$$

при применении пленочного абсорбера: $\psi = \frac{D_B}{D_A}$;

при применении обновленной модели абсорбера: $\psi = \left(\frac{D_B}{D_A}\right)^{0.5}$;

где D_A и D_B – коэффициенты диффузии соответственно для сероводорода (А) и активного хлора (В).

Число единиц переноса внутренней:

$$N'_{ог} = \frac{1}{1 - \frac{\psi}{A}} \times \ln\left(\frac{A + (A \times M_0 - \varphi) \times \psi}{(A - \psi) \times \frac{C_{г,кр}}{C_{г,1}} + (1 - \varphi + A \times M_0) \times \psi}\right),$$

Число единиц переноса поверхностной реакции:

$$N''_{ог} = \frac{1}{\left(1 + m \times \frac{\beta_{гв}}{\beta_{жв}}\right)} \times \ln\left(\frac{C_{г,кр}}{C_{г,1}}\right).$$

Сумма единиц переноса:

$$N_{ог} = N'_{ог} + N''_{ог}.$$

Коэффициент массопередачи:

$$K_{gv} = \frac{1}{\frac{1}{q} + \frac{m_c}{C_{г,2}}}$$

Расчетный объем абсорбера (m^3) исходя из вышесказанного:

$$V_{ап} = N_{ог} \times \frac{G}{K_{gv}} \quad (5)$$

В применяемой для исследований лабораторной установке расчетный объём абсорбера (уравнение (5)) составил $0,000068 m^3$. Полученный после сборки объем абсорбера, применяемого в исследовании, составил $0,000091 m^3$, данный объем полностью обеспечивает наши нужды.

В защиту авторских прав поданы заявки на получение патентов Российской Федерации на изобретение по предлагаемым методам очистки попутного нефтяного газа от сероводорода.

Выводы

1. Теоретически обоснована и экспериментально подтверждена возможность очистки газоздушных смесей от сероводорода электролитическим гипохлоритом натрия и на электропроводящем катализаторе.
2. Методы отличаются простотой, энергоэффективностью и экономичностью.
3. Оба метода рекомендуется к апробации на реальных газовых смесях для определения влияния на очистку ПНГ от сероводорода побочных реакций.
4. После корректировки полученных данных на основе апробации метод очистки газоздушных смесей от сероводорода электролитическим гипохлоритом натрия рекомендуется для применения на газовых смесях с содержанием сероводорода до $170 \text{ мг}/m^3$. Метод очистки газоздушных смесей от сероводорода на электропроводящем катализаторе – на газовых смесях с содержанием сероводорода до $1,55 \text{ мг}/m^3$.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках гранта «Аспиранты» по договору

№20-33-90134\20 на тему «Исследование электрохимического окисления сероводородсодержащих газовых смесей летучих углеводородов».

Литература

1. Вирясов А.Н., Гостинин И.А., Семенова М.А. Применение труб коррозионностойкого исполнения для обеспечения надежности нефтегазотранспортных систем Западной Сибири // Инженерный Вестник Дона, 2013, № 1. - URL: ivdon.ru/magazine/archive/n1y2013/1487
2. Konshenko E.V., Balaev A.V., Ismagilov F.R., Spivak S.I., Safin R.R. Direct catalytic oxidation of hydrogen sulfide // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. - 2001. - V.37. - N.3. - pp. 212-218.
3. Мановян А.К. Технология первичной переработки нефти и природного газа. М.: Химия. 2001. 568 с.
4. Park D.W., Chun S.W., Jang J.Y. Selective removal of H₂S from coke oven gas. // Catalysis today. - 1998. V.44. pp.73-79.
5. Ахмадулина А. Г., Ахмадулин Р. Н., Хамидулина Л. Ш. Очистка попутного нефтяного газа от H₂S и подготовка высокомеркаптанистых газоконденсатов к транспортировке. Нефть. Газ. Новации. 2017. № 5. С. 15-20.
6. Пчельников И.В., Игнатенко С.И., Бабаев А.А., Фесенко Л.Н. Исследование коррозионных и электрохимических свойств оксидных покрытий анодов для производства низко концентрированного гипохлорита натрия // Инженерный вестник Дона, 2014, №1. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2014/2242.
7. Фесенко, Л.Н. Научное обоснование, разработка технологии очистки и дальнейшего использования вод, содержащих йод, бром, сероводород: дис. ... д-ра техн. наук. – Москва, 2004. – 377с.
8. Бабаев, А.А. Ресурсосберегающие технологии электрохимической очистки вод от сероводорода: дис. ... к-та техн. наук. – Новочеркасск, 1999. – 148с.
9. Фесенко Л.Н., Пчельников И.В., Попов Е.С., Щукин С.А., Черкесов А.Ю., Игнатенко С.И., Пчельникова А.С. Экспериментальные исследования абсорбции и

окисления сероводорода электрохимическим активным хлором при очистке вентиляционных выбросов. "Техновод-2019". 2019. С. 311-318.

10. Игнатенко С.И. Рациональные методы очистки сероводородных вод от молекулярной серы: дис. ... канд. тех. наук. Ленинград, 1987. 160 с.

11. Рамм В.М. Абсорбция газов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1976. – 655 с.

References

1. Viryasov A.N., Gostinin I.A., Semenova M.A. Inzhenernyj vestnik Dona, 2013, № 1. URL: ivdon.ru/magazine/archive/n1y2013/1487

2. Konshenko E.V., Balaev A.V., Ismagilov F.R., Spivak S.I., Safin R.R. Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2001. V.37. N.3. pp.212-218.

3. Manovyan A.K. Tekhnologiya pervichnoj pererabotki nefi i prirodnogo gaza [Technology of primary processing of oil and natural gas]. M.: Ximiya. 2001. 568 p.

4. Park D.W., Chun S.W., Jang J.Y. Catalysis today. 1998. V.44. pp.73-79.

5. Akhmadulina AG, Akhmadulin RN, Khamidulina L. Neft`. Gaz. Novacii. 2017. № 5. Pp. 15-20.

6. Pchel'nikov I.V., Ignatenko S.I., Babaev A.A., Fesenko L.N. Inzhenernyj vestnik Dona, 2014, №1. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2014/2242.

7. Fesenko, L.N. Nauchnoe obosnovanie, razrabotka texnologii ochistki i dal`nejshego ispol`zovaniya vod, sodержashhix jod, brom, serovodorod [Scientific substantiation, development of technology for purification and further use of waters containing iodine, bromine, hydrogen sulfide]: dis. ... d-ra texn. nauk. Moskva, 2004. 377p.

8. Babaev, A.A. Resursosberegayushhie texnologii e`lektroximicheskoy ochistki vod ot serovodoroda [Resource-saving technologies of electrochemical water purification from hydrogen sulfide]: dis. ... k-ta texn. nauk. Novoчерkassk, 1999. 148p.

9. Fesenko L.N., Pchel`nikov I.V., Popov E.S., Shhukin S.A., Cherkesov A.Yu., Ignatenko S.I., Pchel`nikova A.S. Texnovod-2019. 2019. pp. 311-318.

10. Ignatenko S.I. Racional`ny`e metody` ochistki serovodorodny`x vod ot molekulyarnoj sery` [Rational methods of purification of hydrogen sulfide water from molecular sulfur]: Dis. ... kand. tex. nauk. Leningrad, 1987. 160 p.



11. Ramm V. Absorbciya gazov [Gas absorption]. 2-e izd., pererab. i dop . M.: Ximiya, 1976. 655 p.