

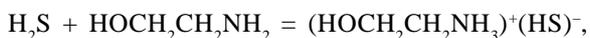
## ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ПЕРЕРАБОТКИ СЕРОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ ГАЗОКОНДЕНСАТНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Переработка серосодержащего сырья газоконденсатных месторождений связана с решением многообразных проблем стабилизации, сероочистки и осушки газа перед подачей в магистральный трубопровод. Важнейшую роль играют здесь вопросы экологически безопасной утилизации сернистых соединений и иных отходов. Это целый комплекс технических вопросов, которые могут быть успешно и экономично решены только с учетом сбалансированного подхода к анализу качества сырья, существующих технологий сероочистки и стандартных показателей качества товарной продукции.

Существующие схемы промышленной и заводской переработки сырья серосодержащих газоконденсатных месторождений представляют собой сложный и взаимосвязанный комплекс.

Однако с экологической точки зрения существующие варианты могут быть представлены (рис. 1) несколькими основными разновидностями технологий:

- Промысловой или заводской установкой аминовой очистки, где реализована стандартная схема абсорбер – десорбер, с использованием в качестве поглотителя в основном водных растворов хемосорбентов – этаноламинов. При этом реализуется традиционная реакционная схема:



реакция слева направо протекает в абсорбере при температуре 30-50°C, а справа налево – в десорбере при температуре более 110°C. В этом случае отходами производства являются продукты переработки т.н. «кислые газы», содержащие 40-70%об. сероводорода. В таком же диапазоне может изменяться и доля углекислого газа.

- Использование комплексных поглотителей и физических абсорбентов различного состава позволяет получать кислый газ более сложного состава, включающий в себя, помимо сероводорода и CO<sub>2</sub>, легкие меркаптаны, сероуглерод и сероокись углерода. Эта группа поглотителей обычно более энергично абсорбирует легкие углеводороды, поэтому побочным продуктом сероочистки будет так называемый «экспансерный» газ, включающий последние с значительной (5-15%) долей сероводорода.

- Промысловой установкой фракционирования газовой фазы сырья с отделением пропан-бутановой фракции и сжиганием в печах или на факелах углеводородов C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, содержащих определенное для данного сырьевого источника количество сероводорода.

- Сжиганием в печах установок промышленной подготовки нефти или на факелах всех газов дегазации конденсата, выветривания и стабилизации нефти без предварительной очистки от сероводорода.

- Сжиганием в печах дожига отходящих газов процесса Клауса и установок доочистки отходящих газов.

- Установкой демеркаптанизации или окислительной демеркаптанизации газа и газового конденсата.

- Промысловой или заводской установкой обессоливания и обезвоживания газовых конденсатов и нефти нефтяных оторочек.

Нетрудно видеть, что основными факторами загрязнения окружающей среды на промысле и на газоперерабатывающем заводе являются:

1. Продукты сжигания кислых газов установок сероочистки и глубокой доочистки – также в основном SO<sub>2</sub>

2. Продукты сжигания природного или попутного нефтяного газа – в основном SO<sub>2</sub>

3. Отработанная щелочь установок демеркаптанизации и окислительной демеркаптанизации сжиженного газа и конденсата

4. Технологический соляной раствор установок обессоливания и обезвоживания углеводородных конденсатов

Таким образом, при разных технологических подходах, применяемых в настоящее время на промысловых и заводских установках при переработке серосодержащего сырья

газоконденсатных месторождений, в качестве приоритетов выбраны требования на товарную продукцию: на бытовой газ, на газ, подаваемый в магистральные трубопроводы, на сжиженный пропан-бутан как моторное топливо и т.д., а экологическим требованиям переработки углеводородов в ряде случаев, особенно при промышленной переработке, уделяется недостаточное внимание. При этом диоксид серы является основным, но далеко не единственным из токсичных отходов, которые при этом выбрасываются в атмосферу, а также попадают в почву и грунтовые воды.

Тем не менее, известен целый ряд подходов, которые позволяют решать сложную проблему экологии при переработке на про-

мысловых и заводских установках серосодержащего сырья. В соответствии с вышеприведенной классификацией основных факторов загрязнения окружающей среды можно выделить четыре группы процессов, связанных с образованием указанных промышленных отходов.

### 1. Утилизации кислого газа аминовой очистки

Основным вариантом утилизации кислого газа установок аминовой очистки является процесс Клауса, который заключается в окислении сероводорода до серы кислородом воздуха. Ограниченные мощности на промысле требуют пропорционального уменьшения габаритов установки, что при-

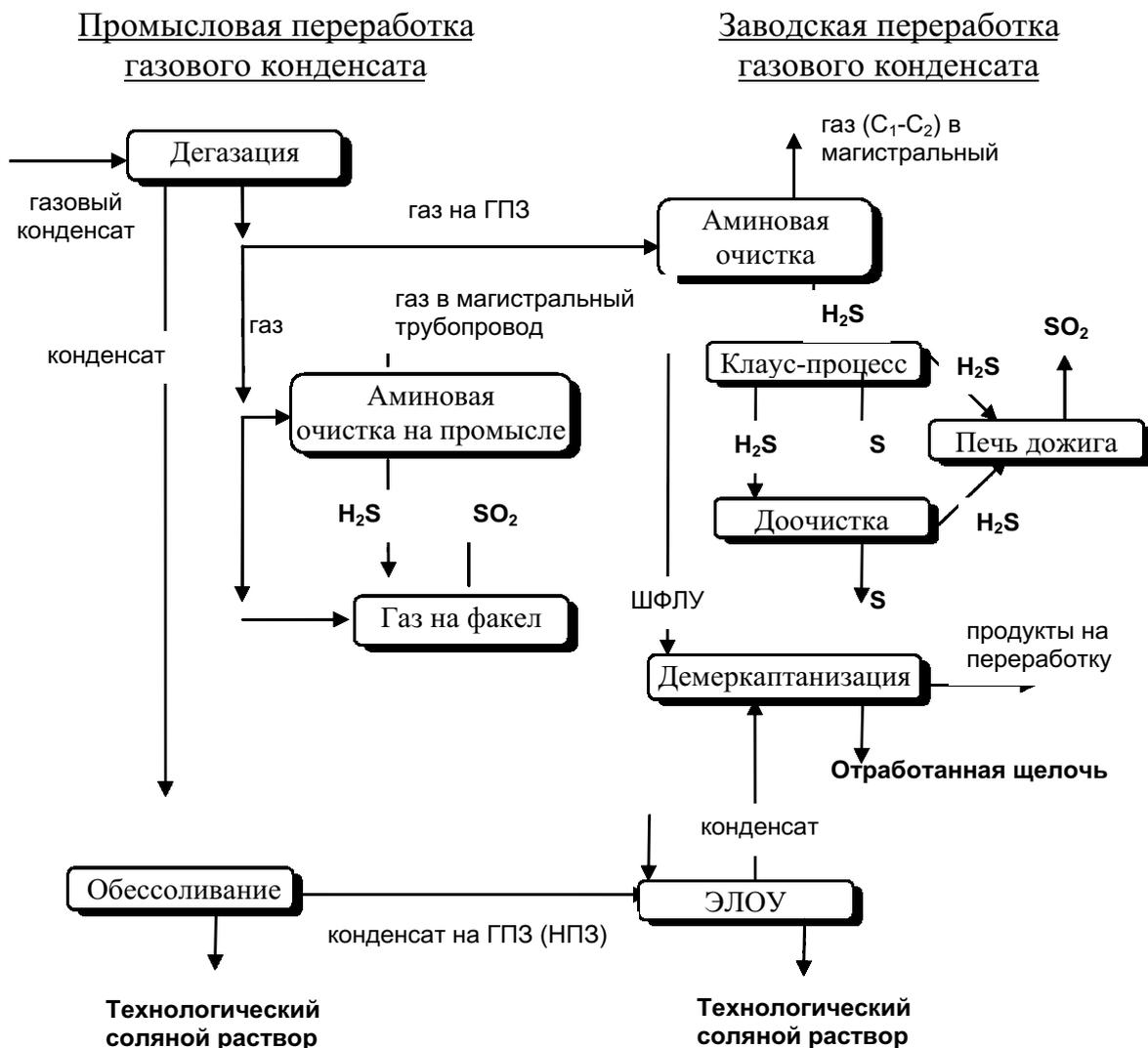


Рисунок 1.

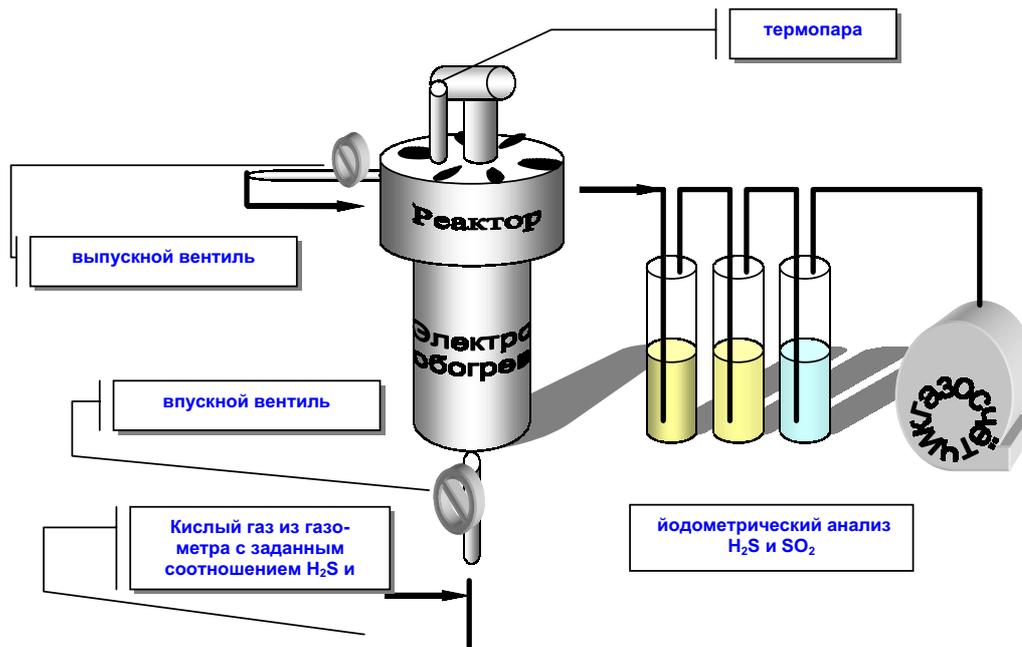


Рисунок 2. Схема пилотной установки Сульфрен.

водит к появлению технически узких мест (таких как сокращение диаметра сопел и повышение требований к степени механической очистки), которые снижают производительность и эффективность процесса. Степень конверсии сероводорода в серу на катализаторе Клаус-процесса на основе оксида алюминия находится в пределах 95-97% и может быть увеличена до 99,5% в процессе доочистки отходящих газов. Для оценки максимально возможной степени конверсии серосодержащих соединений хвостовых газов Клауса были проведены экспериментальные работы по установлению влияния доли воды в отходящем газе на степень превращения  $H_2S$  и  $SO_2$  на установке Сульфрен.

#### Методика эксперимента

Процесс доочистки отходящих газов (Sulfrin) связан с каталитическим завершением реакции (1) в термодинамически более благоприятных условиях (при  $t = 130^\circ C$ ).

(1)  $2H_2S + SO_2 = 3/x S_x + 2H_2O$  (в каталитических конверторах)

Однако снижение степени конверсии за счет возрастания количества водяных паров в кислом газе аминной очистки до 15-16% приводит к снижению равновесной степени конверсии сероводорода и, согласно полученным данным, к возрастанию concentra-

ции серосодержащих соединений в газах, поступающих в печь дожига в 1,8 раза. Последнее приводит к пиковому возрастанию выбросов  $SO_2$  в атмосферу.

Экспериментально было установлено, что реальные степени конверсии при неблагоприятном составе сырья (соотношению  $H_2S$ ,  $SO_2$  и воды) значительно ниже равновесных и по установке Сульфрен не превышают 98%. Для проведения экспериментальных работ была создана пилотная установка Сульфрен, включающая реактор, заполненный катализатором процесса Сульфрен и систему поглотительных склянок для совместного йодометрического определения  $H_2S$  и  $SO_2$ . Схема пилотной установки представлена на рисунке 2.

Подача газа на очистку через реактор с катализатором осуществляется снизу вверх. При этом заданное соотношение  $H_2S$  и  $SO_2$  в кислом газе достигалось смешением заранее подготовленных компонентов. После прохождения через слой катализатора при температуре  $130^\circ C$  технологический газ анализировался йодометрически на совместное определение  $H_2S$  и  $SO_2$ . Количество пропущенного газа дозировалось вытеснением смеси из газометра и контролировалось на выходе из поглотительных склянок по газовому счетчику. По окон-

чанию количественного анализа газовой смеси катализатор извлекался из реактора и количество выделившейся серы оценивалось по увеличению массы катализатора.

#### Результаты эксперимента и их обсуждение

Экспериментальные данные, полученные на пилотной установке Сульфрен, свидетельствуют о 98%-ной степени конверсии. Это согласуется с отмеченным ранее сокращением реальной степени конверсии процесса Клауса до 97% против 98%-ной равновесной [1]. Таким образом, отклонение от стехиометрического соотношения  $H_2S$  и  $SO_2$  при избыточном количестве воды в кислом газе аминовой очистки приводит в итоге к 2-2,5-кратному возрастанию пиковых выбросов  $SO_2$  в атмосферу.

Другим направлением промышленной и заводской сероочистки сырья является окисление сероводорода, как компонента кислого газа, до серы кислородом воздуха в кипящем слое катализатора. Фактически авторами [2] предложен несколько модифицированный процесс Клауса в его базовом варианте с заменой бокситного катализатора на сферический алюмомагнийхромовый ИК-12-72. К сожалению, приведенные авторами [2] данные о степени конверсии сероводорода в серу на уровне 99,5% явно противоречат термодинамике процесса перехода  $S^{2-}$  в промежуточную степень окисления  $S^0$ , равновесный выход которого в упомянутом выше базовом варианте Клауса (при тех же температурах 300-330°C) не превышал 70-80% [3, с.200]. Не менее 15% конверсии сероводорода должно в этих условиях приходиться на диоксид серы.

К вышесказанному следует добавить, что утилизация серы с растворенными в ней сероводородом и диоксидом серы также представляет серьезную проблему в заводских и промышленных условиях вследствие необходимости ее дегазации.

#### 2. Сероочистка фракции углеводородов $C_3$ - $C_4$ установки промышленного газодифракционирования

В условиях разделения природного или попутного нефтяного газа на промышленных установках газодифракционирования серово-

дород распределяется между газовой ( $C_1$ - $C_2$ ) и жидкой фазами (ШФЛУ). Широкая фракция легких углеводородов (ШФЛУ) направляется на разделение с получением товарного продукта СПБТ (смесь пропана и бутана техническая).

Удаление сероводорода и меркаптанов из ШФЛУ может быть реализовано в процессе защелачивания согласно реакции:



На установке используют 42%-ный водный раствор или сухую щелочь, на основе которых готовится 5%-ный водный раствор щелочи, применяемый в качестве поглотителя.

В результате экзотермичности протекающего процесса происходит незначительный нагрев всей массы реакционной смеси. В условиях проводимых исследований по очистке ШФЛУ с содержанием сероводорода 0,2% масс наблюдалось повышение температуры не более чем на 3°C.

Количество отработанной щелочи при производительности установки 5 т/ч в пересчете на NaOH для очистки указанного сырья составляет 25 кг/ч. При этом следует отметить, что сброс в дренажные воды  $Na_2S$  ограничен по причине значительной токсичности и высокой гидролизуемости этого соединения. Создание дополнительного блока каталитического окисления сульфида натрия в сульфат натрия делает эти отходы экологически безопасными.

Выделенный в процессе газодифракционирования сухой газ ( $C_1$ - $C_2$ ) в этом случае используется как топливный газ для собственных нужд промышленных установок.

По данной схеме промышленной подготовки нефти и газа содержание  $SO_2$  в выбросах снижается примерно в 2 раза за счет очистки ШФЛУ.

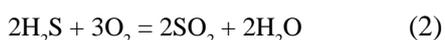
Наконец, представленный выше в п.2 фактор загрязнения окружающей среды – продукты сжигания в печах и на факелах всех газов выветривания и стабилизации конденсата и нефти без предварительной очистки от сероводорода – представляется недопустимым вследствие больших объемов выбросов  $SO_2$  в атмосферу и несовместим с современными экологическими требованиями.

### Переработка сернистого газа без производства серы

Одним из возможных направлений решения экологических проблем на промыслах является переработка высокосернистого газа без производства серы. Этот способ основан на обратной закачке выделенных кислых компонентов через блок компрессии в пласт [4]. Но высокая коррозионная активность и значительная себестоимость ограничивает использование такого подхода.

Перспективным вариантом переработки сернистых соединений является более глубокое окисление сероводорода, как компонента кислого газа, в максимальную степень окисления  $S^{6+}$ .

Кислый газ из десорбера отделения очистки газа от кислых компонентов подается в смесительную камеру, где подогревается путем смешения с продуктами сгорания природного газа, сжигаемого в избытке кислорода. Количество природного газа и кислорода рассчитывается из условий обеспечения нагрева реакционной смеси до температуры  $400^{\circ}C$ . Нагретая реакционная смесь поступает в каталитический реактор. Внутри реактора имеются решетчатые полки, заполненные катализатором – оксидом ванадия, на котором и происходят последовательные каталитические превращения:



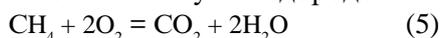
Итоговая реакция:



дополняется окислением в этих условиях примесей углеводородов в кислом газе до диоксида углерода.

Протекающие в аппарате реакции являются экзотермическими, в результате чего температура в реакционной зоне повышается до  $450-470^{\circ}C$ .

Диоксид углерода, поступающий в реакционную зону в составе воздуха и образующийся за счет окисления углеводородов:



частично растворяется в образующейся серной кислоте, поэтому впоследствии удаляется из нее подачей отдувочного газа.

Увеличение доли кислорода в реакционной смеси повышает выход серного ангидрида: при температуре  $450^{\circ}C$  выход  $SO_3$  достигает 95%.

Для дальнейшего повышения степени конверсии может быть использован метод двойного контактирования и двойной абсорбции (ДКДА), повсеместно применяемый в сернокислотной промышленности. Его сущность состоит в том, что реакционную смесь, в которой степень превращения  $SO_2$  в  $SO_3$  составляет 90 – 95%, охлаждают и направляют в промежуточный абсорбер для выделения  $SO_3$  с образованием серной кислоты. В оставшемся реакционном газе соотношение  $O_2$ :  $SO_2$  существенно повышается, что приводит к смещению равновесия реакции вправо. Вновь нагретый реакционный газ снова подают в контактный аппарат, где на одном – двух слоях катализатора достигают 95% степени превращения оставшегося  $SO_2$ . Суммарная степень превращения  $SO_2$  в  $SO_3$  составляет в таком процессе 99,5-99,8%.

Предлагаемая технология позволяет в значительной степени решить экологические проблемы промысловых установок подготовки нефти и реализовать выделенные сернистые соединения в виде товарного продукта – технической серной кислоты.

### 3. Экологические проблемы переработки жидких углеводородов

Экологические проблемы процессов димеркаптанизации или окислительной димеркаптанизации сжиженной пропан-бутановой фракции или газового конденсата связаны с закачкой в пласт или в дренажные воды т.н. «отработанной щелочи», содержащей в своем составе, помимо  $NaOH$ , тиосульфат, сульфат натрия, как продукты окисления сульфида натрия, образующегося при связывании щелочью сероводорода как компонента сырья.

К традиционной щелочным стокам относятся отходы состава (г/л):  $Na_2SO_4$  – до 6,70;  $Na_2S_2O_3$  – до 7,50;  $NaOH$  – до 4,10. При этом допускаются колебания по содержанию сульфата, тиосульфата и щелочи в 2 раза. Таких относительно безопасных параметров удается достичь в блоке каталитического окисления сульфида натрия в реакторе, размеры которого оп-

ределяются исходя из необходимого времени пребывания щелочного раствора  $\tau = 40$  минут.

#### 4. Обессоливанием и обезвоживание газовых конденсатов и нефти нефтяных оторочек

Экологические проблемы, связанные с совместной переработкой газовых конденсатов и нефти нефтяных оторочек, вызваны необходимостью оптимизации стадии стабилизации и обессоливания на установках ЭЛОУ и утилизации технологических соляных растворов.

##### Методика эксперимента

Исследовалось индивидуальное и смешанное сырье: КГКМ – нестабильный газовый конденсат Карачаганакского месторождения; ОГКМ – нестабильный газовый конденсат оренбургского месторождения с добавлением нефтей месторождений Оренбургской области. В качестве промывного агента используется техническая промывная вода второй ступени ЭЛОУ Оренбургского газоперерабатывающего завода (ОГПЗ).

Сырье и промывной агент были отображены в стандартные пробоотборники с соответствующих технологических линий ОГПЗ.

Состав экспериментальной части включал следующие операции:

1. Определение кинематической вязкости исходного сырья.
2. Определение плотности сырья и продуктов.
3. Определение солесодержания в исходной промывной воде.
4. Определение массовой доли промывной воды и ПАВ в сырье и в продуктах расслоения.
5. Определение скорости разрушения эмульсии.
6. Определение содержания солей в дренажной воде.
7. Определение остаточного содержания солей в конденсате.

Сырье установки ЭЛОУ ОГПЗ – сырая нефть и нестабильный конденсат КГКМ и ОГКМ перерабатываются по схеме: сырье с температурой окружающей среды проходит отстойник – выветриватель, где освобождается от газов и пластовой воды, далее нагре-

вается до  $90^{\circ}\text{C}$  и поступает в термоотстойник для освобождения от остатков воды. Далее через буферную емкость сырье насосом подается на смешивание с промывной водой 1-го контура для растворения присутствующих солей и затем поступает в электроразделитель, где расслаивается на водный и углеводородный слой. Процесс ЭЛОУ протекает с применением сильного электрического поля. Для повышения эффективности распада эмульсии в сырье добавляется ПАВ – деэмульгатор. Углеводородная фаза выводится из разделителя и поступает в смеситель 2-й ступени, а затем – на разделение в ЭР-02, откуда обессоленное сырье отправляется на стабилизацию. Промывная вода циркулирует в контурах первой и второй ступени, насыщаясь солями. Система периодически подпитывается через второй контур свежей водой, а отработанная вода удаляется через первый контур. Отработанная промывная вода направляется на очистку и затем выводится со сточными заводскими водами.

При обессоливании образцов сырья применялась промывная вода с добавками деэмульгаторов – КЕМЕЛИКС 3307Х, ГЕРКУ-ЛЕС 1017 и без них. Для осуществления опыта использовалась пилотная установка, состоящая из смесителей, отстойников и анализирующих приборов. Промывная вода со 2-го контура ЭЛОУ содержала 2955 мг/л.

Ход проведения испытаний: сырье смешивали в пропорции 10/1 с промывной водой и с добавками деэмульгаторов – Кемеликс, Геркулес (контрольный опыт проводили без деэмульгатора) и термостатировали при  $80^{\circ}\text{C}$  при интенсивном перемешивании. В процессе отстаивания эмульсия распадается и представляет собой систему из трех слоев. Указанные три слоя – нефть, эмульсия и вода исследовались на содержание воды и солей. В результате получены следующие данные:

КГКМ  
ОГКМ  
НЕФТЬ 6 г/т ПАВ  
НЕФТЬ 12 г/т ПАВ.  
НЕФТЬ 3 г/т ПАВ

**Результаты эксперимента и их обсуждение**

Анализ полученных данных свидетельствует, что при переработке КГКМ использование деэмульгаторов благоприятно влияет на снижение влагосодержания в слое конденсата.

При переработке ОГКМ: деэмульгатор благоприятно влияет на скорость разрушения эмульсии, увеличивая ее в 3 раза. Наибольшая полнота осаждения промывной воды при этом отмечается для ПАВ-Геркулес – на 14% больше, чем в контрольном опыте. Солеудаление при этом возрастает идентично ОГКМ.

**НЕФТЬ:** добавление деэмульгатора в количестве 6 г/т сырья увеличивает скорость расслоения в 4 раза у (Геркулес) и 1,1 раза у (Кемеликс); Полнота отделения воды при этом возрастает на 14% и достигает при этом для (Геркулес) и (Кемеликс) 100%; Содержание воды в нефти снижается в 3 раза, против

контрольного опыта без ПАВ. Выход эмульсии при этом снижается незначительно. Солеудаление для (Геркулес) составляет в этом случае значение большее на 20%, для (Кемеликс) на 13%. Добавление деэмульгатора в иных пропорциях (12 г/т и 3 г/т) оказывается гораздо менее эффективно по глубине и скорости расслоения фаз эмульсии.

В ходе работы установлено, что для всех видов сырья лучше всего подходит деэмульгатор Геркулес 1017 в количестве 6 г/т. Это позволяет сократить расход электроэнергии и количество задействованной оборотной воды снизить на 200-250%.

Выполненные выше концентрационные исследования позволяют экономить на дорогостоящем ПАВ при переработки как индивидуальных видов сырья, так и их смесей в различных соотношениях, и свести к минимуму расход свежей воды.

**Список использованной литературы:**

1. Бусыгина Н.В., Бусыгин И.Г. – Технология переработки природного газа и газового конденсата. – Оренбург, ИПК «Газпромнефть», 2002 г., 432 с.
2. Исмагилов Ф.Р. и др. Способ утилизации сероводорода в кипящем слое катализатора. – Газовая промышленность, 1993, №1, с.23-24.
3. Агаев Г.А., Настека В.И., Сеидов З.Д. – Окислительные процессы очистки сернистых природных газов и углеводородных конденсатов. – Москва, Недра, 1996, 301 с.
4. Шкляр Р.Л. и др. Переработка высокосернистого газа без производства серы. – Газовая промышленность, 2003, №8, с.82-85.