

**СХЕМА ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНОГО
ГАЗОХИМИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА
ПЕРЕРАБОТКИ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВ**

Сафин Р.Р.

*Уфимская государственная академия экономики и сервиса
email: safin_rr@mail.ru*

Исмагилова З.Ф.

НП «Интегрированные технологии», г. Уфа

Проблема повышения экологической безопасности остается актуальной для газовой промышленности, устойчивое развитие которой предполагает разработку схем производственно-инвестиционной деятельности. Авторами рассматривается принципиальная схема экологически безопасного газохимического комплекса, обеспечивающая практически безотходную переработку серосодержащего природного газа. В схеме учитываются требования снижения экологической опасности и сокращения производственных расходов, связанных с добычей, переработкой сернистого сырья и использованием полученной продукции.

Ключевые слова: газохимический комплекс, экологическая безопасность, безотходная переработка, серосодержащий газ.

Интенсивное освоение крупных газовых, газоконденсатных и нефтяных месторождений, продукция которых содержит сероводород и органические соединения серы, привело к созданию ряда мощных газохимических комплексов (ГХК) по ее переработке [1]. Добывающие и перерабатывающие предприятия этих комплексов являются главными источниками загрязнения окружающей среды выбросами сернистых соединений (сероводород, тиолы, оксиды серы, сернисто-щелочные стоки). Основными направлениями их снижения могут являться процессы рециркуляции и кондиционирования, позволяющие уменьшить количество, токсичность выбросов и затраты на их утилизацию. Для устойчивого развития газовой промышленности необходима разработка программ производственно-инвестиционной деятельности, учитывающих требования снижения экологической опасности и сокращения производственных расходов, связанных с добычей, переработкой сернистого сырья и использованием полученной продукции [2].

В настоящей статье рассматривается принципиальная схема экологически безопасного ГХК, обеспечивающая практически безотходную переработку серо-содержащего природного газа.

Основным назначением ГХК является очистка углеводородного сырья от сернистых соединений и получение высококачественных продуктов его переработки. Блок-схема экологически безопасного ГХК (рис. 1) предусматривает глубокую очистку газов регенерации цеолитов в две стадии путем использования на первой стадии (7) – извлечение сероводорода – отработанных щелочных растворов с блоков сероочистки сжиженных газов и получения смеси природных меркаптанов (СПМ) (5,6), а на второй стадии – абсорбционное извлечение тиолов (8) с последующей их десорбцией из поглотительного раствора и разделением на индивидуальные соединения с помощью ректификации (9).

Вариантом схемы является использование для извлечения тиолов и сероводорода из газов регенерации цеолитов процесса их прямого окисления до диалкилдисульфидов и серы (11) с образованием в конечном итоге диалкилполисульфидов, отделением последних и их восстановительным расщеплением в присутствии галоидных алкилов с получением диалкилсульфидов (12), которые могут использоваться в качестве одоранта природного газа или ценных химических реагентов и полупродуктов.

Оборудование резервуаров товарного парка плавающими понтонами примерно на два порядка снижает объем выбросов, которые, однако, и в этом случае еще достаточно велики. Для решения этой проблемы необходимо оборудовать товарные резервуары системой сбора выбросов (установки улавливания легких фракций УЛФ) (26), которая позволяет довести содержание сероводорода, тиолов, легких углеводородов в атмосфере товарно-сырьевых парков до необходимого уровня.

Эффективным методом снижения выбросов является удаление наиболее низкомолекулярных тиолов из товарной продукции ГХК (пропан бутановая фракция (ПБФ), широкая фракция легких углеводородов (ШФЛУ), стабильный газовый конденсат) щелочной экстракцией (5) с последующей десорбцией тиолов из водного раствора щелочи (6) и разделением на индивидуальные соединения (9).

После отделения метантиола смесь полученных тиолов используют в качестве одоранта природного газа (СПМ).

Отработанный раствор щелочи используют для очистки газов регенерации цеолитов (7), а затем направляют на блок карбонизации сернисто-щелочных отходов (СЩО) (23) с получением дополнительного количества сероводорода. Далее СЩО очищают от растворенных тиолов путем проведения реакции с галоидным алкилом в реакторе (24). Очищенный от сернистых соединений водный раствор карбонатов и хлоридов щелочных металлов подвергают электролизу (25) с получением водного раствора NaOH, который возвращают в цикл.

Кислые газы с установок аминовой очистки сырого газа (H_2S , CO_2) поступают на установку прямого окисления (13), отходящие газы которой идут на вторую стадию процесса прямого окисления (14) для доочистки на специальных катализаторах сотовой структуры [3].

Очищенные отходящие газы установки прямого окисления представляют собой смесь азота, диоксида углерода и паров воды. Воду отделяют, охлаждая смесь газов и пропуская ее через горизонтальные мембранные аппараты (15). Смесь азота и диоксида углерода используют в качестве инертного газа в системе увеличения продуктивных пластов на месторождении, а воду – для технических нужд.

Если в составе ГХК имеются производства, требующие применение водорода, то целесообразен вариант схемы, по которому часть кислых газов направляют в плазмохимический реактор (16) для получения элементной серы и водорода [4]. Отходящие из реактора газы охлаждают, отделяют жидкую серу и направляют в реактор каталитического восстановления (17) с целью перевода оставшихся в них сернистых соединений (оксиды серы, сероуглерод, сероокись углерода) в сероводород, который используется для получения ценных серосодержащих продуктов путем взаимодействия с диоксазином (20) и формальдегидом (21). В качестве восстанавливающего агента используют водород, образовавшийся в ходе плазмохимической реакции. Полученную смесь сероводорода, водорода и диоксида углерода направляют в реактор (18) для получения серы [5], часть которой направляют в конденсатор (22) для получения коллоидной серы.

В зависимости от спроса на установке может быть также организовано производство жидкой и полимерной серы. Отходящие из реактора (18) газы (смесь азота, диоксида углерода и водорода) направляют в адсорбер аминовой очистки (19) для извлечения диоксида углерода, часть которого подают на узел карбонизации СЩО (23). Метантиол с блоков (8) и (24), который не может использоваться в качестве одоранта, диспропорционируют в реакторе (10) до диалкилсульфидов. Последние используют в качестве одоранта природного газа.

Часть водорода с блока (19) используют в качестве восстанавливающего агента на блоке (12), а остаток (смесь азота и водорода) – в качестве компонента сырья для синтеза аммиака. Азот-водородную смесь и диоксид углерода перед подачей потребителю подвергают сушке в мембранных разделительных аппаратах.

Предлагаемая схема экологически безопасного промышленного комплекса переработки серосодержащего природного газа разработана на основе обобщения данных, полученных в ходе эксплуатации пилотных и опытно-промышленных установок на объектах газовой, нефтедобывающей и нефтегазоперерабатывающей отраслей. Переработка серосодержащих газов по разработанной схеме позволяет, в отличие от существующих [6-11]:

- обеспечить 99,99 %-ю степень утилизации сероводорода;
- достичь 98-99 %-го извлечения тиолов из газов регенерации цеолитов;
- добиться полной утилизации сернисто-щелочных отходов;
- осуществить полную утилизацию низкомолекулярных сероорганических соединений;
- квалифицированно утилизировать неуглеводородные продукты переработки природного газа;
- обеспечить высокую степень защиты окружающей среды при переработке сернистых и высокосернистых газов.

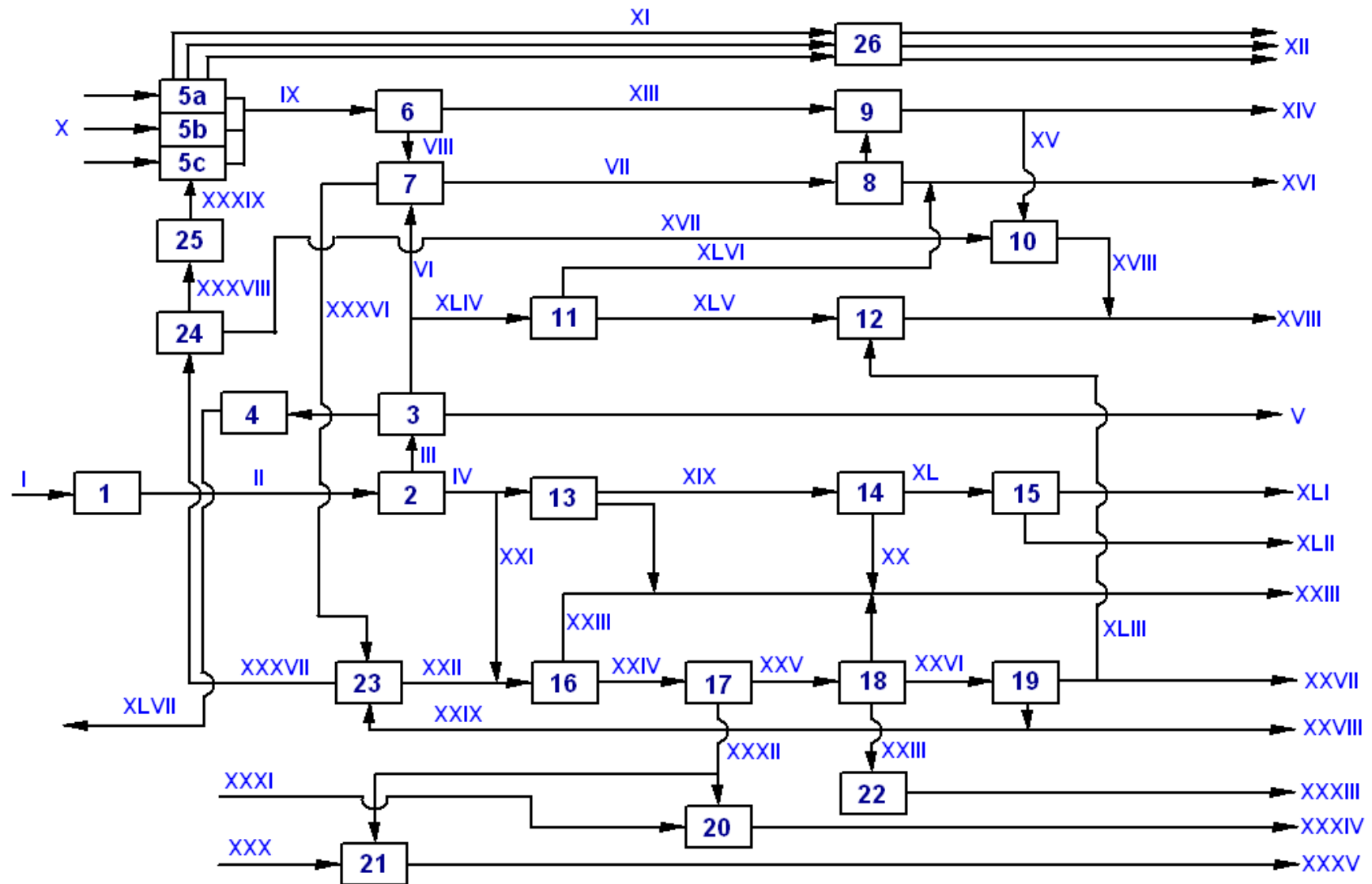


Рисунок 1. Блок-схема экологически безопасного ГЖК.

Блоки:

- 1 – замер, сепарация и подогрев сернистого газа с установки комплексной подготовки газа (УКПГ);
- 2 – очистка газа от H_2S и CO_2 алканолaminaми;
- 3 – очистка газа на цеолитах от сероорганических соединений;
- 4 – утилизация отработанного цеолита;
- 5 – экстракция тиолов и H_2S из ПБФ и ШФЛУ водным раствором щелочи;
- 6 – регенерация тиолов из щелочного раствора;
- 7 – экстракция H_2S жидкими СЩО из газа регенерации цеолитов;
- 8 – щелочная экстракция тиолов из газа регенерации цеолитов и их выделение из экстрактного раствора;
- 9 – разделение смеси тиолов на индивидуальные соединения ректификацией;
- 10 – реактор диспропорционирования тиолов в диалкилсульфиды;
- 11 – окисление тиолов до диалкилсульфидов;
- 12 – реактор восстановительного расщепления диалкилдисульфидов в диалкилсульфиды;
- 13 – установка прямого окисления H_2S ;
- 14 – вторая стадия процесса прямого окисления;
- 15 – охлаждение и мембранное разделение отходящих продуктов установки прямого окисления;
- 16 – плазмохимический реактор разложения H_2S ;
- 17 – реактор восстановления непрореагировавших сернистых соединений до H_2S ;
- 18 – реактор доокисления H_2S с получением элементарной серы;
- 19 – алканолaminовая очистка CO_2 отходящих газов плазмохимического реактора;
- 20 – взаимодействие сероводорода с диоксазином;
- 21 – взаимодействие сероводорода с формальдегидом;
- 22 – получение коллоидной серы;
- 23 – узел карбонизации СЩО;
- 24 – очистка СЩО от тиолятов в присутствии галоидного алкила;
- 25 – электролизер;
- 26 – товарный парк с блоком УЛФ.

Потоки:

- I – сернистый газ с УКПГ;
- II – сернистый газ на очистку алканолaminaми от H_2S и CO_2 ;
- III – газ на очистку от сероорганических соединений на цеолитах;
- IV – кислый газ;
- V – товарный природный газ потребителям;
- VI – газ регенерации цеолитов на очистку от H_2S жидкими СЩО;
- VII – газ регенерации цеолитов на очистку от тиолов;
- VIII – СЩО на экстракцию H_2S и регенерацию;
- IX – экстрактный раствор на регенерацию тиолов;
- X – стабильный конденсат, ШФЛУ, ПБФ на экстракцию тиолов;
- XI – стабильный конденсат, ШФЛУ, ПБФ в товарный парк;
- XII – стабильный конденсат, ШФЛУ, ПБФ потребителям;
- XIII – смесь природных тиолов на разделение;
- XIV – индивидуальные тиолы потребителям;
- XV – метантиол на диспропорционирование;
- XVI – очищенный газ на собственные нужды;
- XVII – смесь тиолов на диспропорционирование;
- XVIII – смесь диалкилсульфидов потребителям;
- XIX – отходящие газы установки прямого окисления на доочистку;
- XX – жидкая сера;
- XXI – кислый газ в плазмохимический реактор;
- XXII – кислый газ из колонны карбонизации СЩО в плазмохимический реактор;

XXIII – элементная сера;
 XXIV – газы из плазмохимического реактора на доочистку;
 XXV – отходящие газы из реактора восстановления на окисление;
 XXVI – отходящие газы плазмохимического реактора на разделение;
 XXVII – смесь водорода и азота потребителю;
 XXVIII – диоксид углерода потребителю;
 XXIX – диоксид углерода в колонну карбонизации СЩО;
 XXX – формальдегид;
 XXXI – диоксазин;
 XXXII – сероводород;
 XXXIII – коллоидная сера потребителю;
 XXXIV – полиаминосульфид потребителю;
 XXXV – полиметиленсульфид потребителю;
 XXXVI – жидкие СЩО на карбонизацию;
 XXXVII – СЩО на очистку от тиолов;
 XXXVIII – СЩО на электролиз;
 XXXIX – щелочной раствор на экстракцию H_2S и тиолов;
 XL – отходящие газы на разделение;
 XLI – смесь азота и диоксида углерода;
 XLII – вода на технологические нужды;
 XLIII – смесь водорода и азота восстановительное расщепление диалкилдисульфидов;
 XLIV – сернистый газ регенерации цеолитов на окисление тиолов в диалкилдисульфиды;
 XLV – смесь диалкилдисульфидов на восстановительное расщепление;
 XLVI – очищенный газ регенерации цеолитов на собственные нужды;
 XLVII – отработанный цеолит на утилизацию.

Литература

1. Грунвальд В.Р. Технология газовой серы. М.: Химия, 1992. 272 с.
2. Исмагилов Ф.Р., Вольцов А.А., Исмагилова З.Ф. и др. Схема экологически безопасного газохимического комплекса для переработки серосодержащего газа // Нефтепереработка и нефтехимия. 1999. № 4. С. 36-42.
3. Ismagilov Z.R., Kerghanisev M.A., Karakutz V.N., Ismagilov F.R. Direct selective oxidation of H_2S // Hydrocarbon Technology International Quarterly. 1994/1995 (Winter). P. 59-64.
4. Богаутдинов А.З., Еременко Ю.И., Русанов В.Д. Ресурсные испытания плазмохимического блока Оренбургского опытного стенда по переработке H_2S -содержащих газов // Вопросы атомной науки и техники. 1991. Вып. 2. С. 5-7.
5. Исмагилов Ф.Р., Хайруллин С.Р., Добрынкин Н.М. Способ утилизации сероводорода на НПЗ путем прямого гетерогенного окисления в серу. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1991. 44 с. - (Тем. обзор).

6. Сафин Р.Р., Гайнуллина З.А., Исмагилов Ф.Р. и др. Усовершенствование процесса прямого окисления сероводородсодержащих газов в кипящем слое катализатора // Нефтепереработка и нефтехимия. 2000. № 9. С. 47-50.

7. Исмагилов Ф.Р., Плечев А.В., Сафин Р.Р., Вольцов А.А., Исмагилова З.Ф. Получение водорода на нефтеперерабатывающих предприятиях // Химия и технология топлив и масел. 2000. № 6. С. 3-6.

8. Исмагилов Ф.Р., Гафиатуллин Р.Р., Исмагилова З.Ф., Алеев Р.С., Сафин Р.Р., Гайдукевич В.В. Очистка сероводородсодержащих газов формальдегидом // Наука и технология углеводородов. 2002. № 1. С. 54-56.

9. Алеев Р.С., Исмагилова З.Ф., Сафин Р.Р. и др. Новый поглотитель для очистки сероводородсодержащих газов // Газовая пром-сть. 2002. № 2. С. 80-81.

10. Сафин Р.Р. Моделирование образования коллоидной серы при конденсации из газовой фазы // Химия и технология топлив и масел. 2009. № 6. С. 43-46.

11. Исмагилов Ф.Р., Вольцов А.А., Аминов О.Н., Сафин Р.Р., Плечев А.В. Экология и новые технологии очистки сероводородсодержащих газов. Уфа: Экология, 2000. 214 с.