

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ УТИЛИЗАЦИИ ДЫМОВЫХ ГАЗОВ НА УСТАНОВКЕ ПОЛУЧЕНИЯ СЕРЫ (ШУРТАНСКИЙ ГАЗОХИМИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС)

В настоящее время для очистки углеводородных газов от H_2S и CO_2 , а также утилизации отходящих газовых выбросов сернистых соединений применяются многочисленные процессы, основанные на химическом, физическом, или физико-химическом взаимодействии компонентов. При этом для больших потоков газа применяются, в основном, абсорбционные и адсорбционные процессы, так как они имеют более простую технологическую схему и высокую производительность. Выбор абсорбента или адсорбента определяется составом исходного и отходящего газа и способом утилизации. Для очистки сернистых природных газов применяются в основном абсорбенты алканолламины – моноэтаноламин (МЭА), диэтаноламин (ДЭА), и композиционный абсорбент-монодиэтаноламин (МДЭА)+ДЭА. При замене ДЭА на МДЭА появляется возможность селективно извлечь H_2S и смесей его с CO_2 в тех случаях, когда не требуется полная очистка газа от CO_2 и/или необходимо, чтобы в извлеченных кислых газах (H_2S+CO_2) концентрация H_2S была не выше 40 %, что позволяет перерабатывать их на установках Клауса.

Помимо селективности МДЭА характеризуется более низкой теплотой реакции с H_2S и CO_2 , меньшей коррозионностью и термохимической деградацией, что предопределяет его применение в процессах сероочистки. Выход серы зависит как от технологической схемы и условий проведения процесса, так и состава кислого газа. Концентрация CO_2 в кислом газе зависит от соотношения H_2S/CO_2 в очищенном и газе и типа процесса очистки газа. При низком соотношении H_2S/CO_2 необходимо применять селективные сорбента или использовать окислительные методы очистки газа.

Ужесточение норм по охране воздушного бассейна привело к необходимости увеличения выхода серы на установках Клауса. В зарубежном, например, в законодательном требуется обеспечение следующих норм по содержанию окислов серы на поверхности земли: среднегодовая концентрация $3 \cdot 10^{-6}$ и максимальная суточная концентрация $14 \cdot 10^{-6}\%$ (объемн), допускаемая не более одного раза в год. Предполагается введение в дальнейшем более жестких норм, т. е. соответственно 2 и 10 % (объемн) окислов серы.

В республике Узбекистан за последние годы открыты крупные месторождения природного газа (Устюрт, и др.), содержащие значительные количества H_2S и CO_2 . Они служат сырьевой базой не только получения газа, но и производства серы. В газоперерабатывающей промышленности нашей республики для утилизации дымовых газов применяют процесс щелочной очистки, используемый, как правило, для тонкой доочистки газа после удаления основной массы кислых компонентов другими поглотителями. В связи с этим нами предложен новый вариант утилизации дымовых газов установки получения серы. Сырой газ (рисунок 1) контактует в абсорбционной колонне с раствором K_2CO_3 (2–5 % водный раствор) при повышенном давлении (100–2000) и кислые компоненты (H_2S, CO_2, COS, SO_3) абсорбируются.

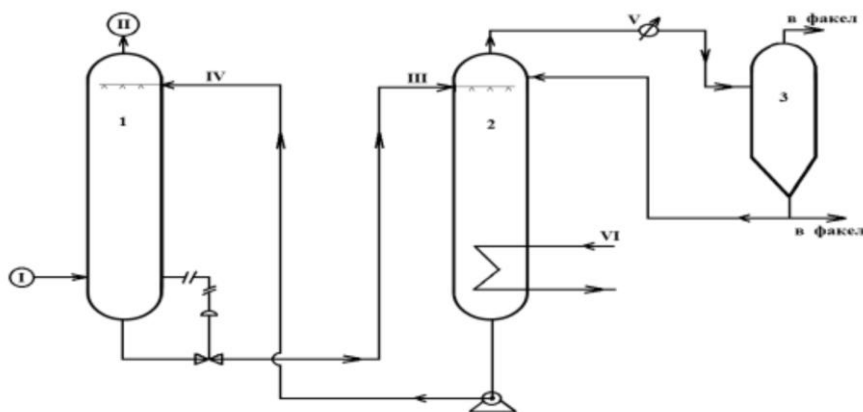


Рисунок 1 – Схема адсорбционной очистки H_2S и CO_2 с применением K_2CO_3
 1 – абсорбер; 2 – регенератор; 3 – сепаратор.
 I – сырой газ; II – очищенный газ; III – насыщенный раствор K_2CO_3 ;
 IV – регенированный раствор K_2CO_3 ; V – кислый газ; VI – пар.

Насыщенный раствор доводится до атмосферного давления и подвергается отпарке в регенерационной колонне для удаления абсорбированных кислых газов и регенированный раствор затем снова направляется в абсорбер-1. Для обработки газа с небольшими концентрациями кислых компонентов (примерно до 5% объем.) при отсутствии сероокиси углерода может быть использован процесс аминовой очистки с применением МЭА, ДЭА и МДЭА, а также в комбинированном варианте этих абсорбентов. При очень высоких концентрациях кислых компонентов могут быть применены методы с использованием физических растворителей, особенно при высоком соотношении CO_2/H_2S . Окислительные процессы целесообразны при низкой производительности по сере, низком содержании H_2S и высоком отношении CO_2/H_2S в исходном газе.

Помимо селективности композиционный абсорбент МДЭА на основе характеризуется более низкой теплотой реакции с CO_2 и H_2S меньшей коррозионностью и термохимической деградацией, что предопределяет его применение в процессах утилизации дымовых газов установки получения серы ШГХК.

Экзотермичность реакции служит причиной смещения химического равновесия целевых процессов аминовой очистки при повышении температуры в сторону образования исходных веществ. Повышение температуры в абсорбере благоприятно влияет на селективность очистки при использовании МДЭА, но приводит к снижению скорости процессов массопередачи и повышению содержания H_2S в очищенном газе (рисунок 2).

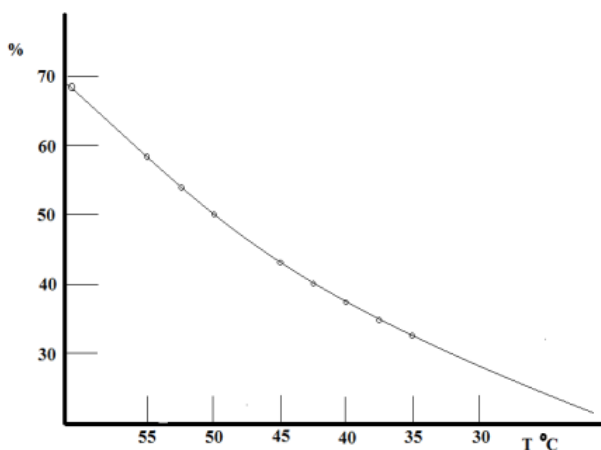


Рисунок 2 – Зависимость степени проскока CO_2 (γCO_2) от температуры абсорбции (Т)

Константа равновесия для реакции процесса абсорбции CO_2 с равновесными концентрациями компонентов очищенного газа позволяет вывести зависимость степени проскока CO_2 γ (где $\gamma = (\text{С}_{\text{вых}}/\text{С}_{\text{вх}}) \cdot 100\%$) от относительного количества газов ШГХК в исходной смеси, т. е. от концентрации CO_2 в неочищенном газе. Рост температуры абсорбции приводит к увеличению давления кислых компонентов над раствором и следовательно, к снижению скорости процессов массопередачи и повышению содержания H_2S в очищенном газе за допустимые ($\leq 7,5 \text{ мг/м}^3$) и даже регламентированные ($\leq 20 \text{ мг/м}^3$) пределы. Степень проскока CO_2 увеличивается также с понижением кратности орошения, но вместе с тем понижается степень извлечения H_2S , поэтому оптимальную кратность орошения необходимо устанавливать, исходя из заданной степени очистки сырого газа. Интенсивные разработки в целях улучшения показателей процесса с применением карбонат содержащих реагентов (K_2CO_3 и других) могут расширить область его использования, особенно при высоком соотношении $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ в очищаемом газе.

Список использованных источников

- 1 Зиберт, Г. К. Подготовка и переработка углеводородных газов и конденсата. Технология и оборудование : справочное пособие / Г. К. Зиберт, Е. П. Запорожец, И. М. Валиуллин // Москва : Недра, 2008. – 659 с.
- 2 Николаев, В. В. Основные процессы физической и физико-химической переработки газа / В. В. Николаев, Н. В. Бусыгина, И. Г. Бусыгин. – Москва : Недра, 1998. – 426 с.
- 3 Технологический регламент переработки и очистки природного газа на ШГХК. – Ташкент, 2001. – 154 с.
- 4 Aripdjanov, O. Yu. Composition absorbents on the bases of DEA and MDEA in the presence of paraforms / O. Yu. Aripdjanov, Sh. P. Nurillaev, S. M. Turobjonov // J iujang Petroleum & Chemical Factory. – 2013. – № 4. – P. 14–19.
- 5 Турабджанов, С. М. Кинетика процессов очистки природных газов с композиционными абсорбентами / С. М. Турабджанов, Ш. П. Нуруллаев, Ху Мань // J iujang Petroleum & Chemical Factory. – 2013. – № 4. – P. 20–25.
- 6 Арипджанов, О. Ю. Интенсификация процесса очистки серосодержащих кислых растворов производства / О. Ю. Арипджанов, Н. П. Нуруллаев // Universum: технические науки: электрон. научн. журн. – 2017. – № 11(44). – Режим доступа : <http://7universum.com/ru/tech/archive/item/5300>. – Дата доступа : 18.06.2020.