

ВЫСШЕЕ ОБРАЗОВАНИЕ

# ПРОЦЕССЫ И АГРЕГАТЫ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ГАЗА И НЕФТИ С КИСЛЫМИ КОМПОНЕНТАМИ



М. Ш. Арабов  
З. М. Арабова  
С. М. Арабов



E.LANBOOK.COM



ЛАНЬ

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ · МОСКВА · КРАСНОДАР

М. Ш. АРАБОВ,  
З. М. АРАБОВА,  
С. М. АРАБОВ

# ПРОЦЕССЫ И АГРЕГАТЫ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ГАЗА И НЕФТИ С КИСЛЫМИ КОМПОНЕНТАМИ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ



ЛАНЬ

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ · МОСКВА · КРАСНОДАР  
2022

<http://chemistry-chemists.com>

УДК 665.87  
ББК 35.514я73

**А 79     Арабов М. Ш.** Процессы и агрегаты при переработке газа и нефти с кислыми компонентами : учебное пособие для вузов / М. Ш. Арабов, З. М. Арабова, С. М. Арабов. — Санкт-Петербург : Лань, 2022. — 260 с. : вклейка (4 с.). — Текст : непосредственный.

**ISBN 978-5-8114-9006-6**

Подробно описаны теория массообменных процессов при очистке газов, в том числе технологические схемы очистки от кислых компонентов. Впервые в отечественной технической литературе подробно описаны различные технологические схемы осушки, отбензинивания газов, очистки газов нефти и нефтепродуктов от кислых компонентов. Приведены характеристики существующих поглотителей и сопоставление поглотителей для выбора в зависимости от исходного состава сырья. Подробно описана технологическая схема производства газовой серы по методу Клауса и необходимые мероприятия по энергосбережению на установках Клауса.

Книга предназначена как для студентов старших курсов нефтяных институтов, так и для широкого круга инженерно-технических работников, занятых проектированием, эксплуатацией газоперерабатывающих предприятий с кислыми компонентами.

УДК 665.87  
ББК 35.514я73

**Рецензент**

*А. Х.-Х. НУГМАНОВ* — доктор технических наук,  
профессор кафедры технологических машин и оборудования  
Астраханского государственного технического университета

**Обложка**

*П. И. ПОЛЯКОВА*

© Издательство «Лань», 2022  
© Коллектив авторов, 2022  
© Издательство «Лань»,  
художественное оформление, 2022

## ОТ АВТОРА

При подготовке этой книги авторы рассматривали не отдельно взятый технологический процесс, а полную технологическую цепочку переработки природного газа (ПНГ) с кислыми компонентами с получением готовой продукции.

В условиях, когда в силу определенных обстоятельств учебные заведения все дальше отдаляются от производства, авторы поставили перед собой непростую задачу совмещать теорию и практику по оптимальной переработке природного газа, попутного нефтяного газа с кислыми компонентами.

Авторы будут благодарны всем неравнодушным читателям к проблемам газопереработки за ваши замечания, который мы в дальнейшем обязательно учтем.

## ВВЕДЕНИЕ

История развития человечества непосредственно связана с использованием существующих, наиболее доступных источников энергии.

Если в древности для более комфортной жизни использовали дерево и как строительный материал, и в качестве энергии (отопление жилых помещений, приготовление пищи), то появление в жизни человечества каменного угля ознаменовало переход человечества на новый уровень развития. Тонна каменного угля производила в четыре раза больше энергии, чем то же количество древесины, занимала гораздо меньше места и была гораздо дешевле. Это привело к индустриализации экономики: появились совершенно новые виды транспорта — паровозы, быстроходные суда, различные машины, новые материалы и технологии, следствием чего стало снижение использования физического труда и прорыв в повышении производительности труда в промышленности.

Данные по фондоотдаче и производительности труда в различных областях топливной промышленности приведены в табл. В.1

Т а б л и ц а В.1

№	Топливо	Коэффициент фондоотдачи, т у. т.* / 1000 р.	Производительность труда, т у.т. на 1 работающего
1	Природный и попутный нефтяной газ	296	21 000
2	Нефть	48	3 300
3	Каменный уголь	48	380

\* т у.т. — тонна условного топлива. Общепринято, что при сгорании 1 кг. т у.т. выделяется 7000 ккал теплоты

В XX веке резкое увеличение населения планеты за 100 лет (с 1800 по 1900 г.) более чем в три раза и возникшие экологические проблемы привели к появлению более революционной энергии в жизни человечества — переходу с угля на углеводороды (нефть, газ), а позже и на атомную энергию.

Переход на углеводороды (нефть, газ) ознаменовался повышением производительности труда, автоматизацией производства (еще большим вытеснением тяжелого физического труда), появились совершенно новые материалы, новые технологии, расцвела пышным цветом наука, промышленность, которые создали современные комфортные условия жизни для человечества.

Происходит замещение натуральных продуктов продукцией из углеводородов, например, если раньше для выпуска 1 тонны синтетического каучука требовалось 9 тонн зерна (или 22 тонны картофеля или 30 тонн сахарной свеклы), то теперь необходимо всего 5 тонн сжиженного газа.

В современной жизни мы уже не представляем человечество без нефти и газа. Трудно перечислить, где только не используются материалы, изготовленные из нефти и газа.

В настоящее время топливно-энергетический комплекс (ТЭК) является основой развития всего народного хозяйства РФ. Уровень развития топливно-энергетического комплекса определяет возможности государства на мировой арене. Именно учитывая состояние топливно-энергетического комплекса и можно разрабатывать перспективные планы развития общества и спрогнозировать будущее страны.

Со временем были истощены старые месторождения нефти на суше, и человечество в поисках дешевой энергии приступило к добыче углеводородов (нефти, углеводородного конденсата и газа) с высоким содержанием кислых компонентов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ) как на суше, так и на море.

Если в нефти содержится сероводород ( $\text{H}_2\text{S}$ ), то это означает, что в нефти содержится и все соединения серы, и в том числе весь гомологический ряд меркаптанов в том или ином виде.

Наибольшую опасность создает наличие в углеводородном сырье таких сернистых соединений, которые снижают потребительские свойства конечных, товарных продуктов и являются ядами для 2-й переработки. Например, при концентрации серы и сероводорода не более 0,0001 % мас. в бензине при температуре 50 °C погруженная медная пластина покрывается черным налетом за 3 часа.

Это прежде всего сероводород, сероокись углерода, меркаптаны, наличие которых в товарной продукции регламентируется отраслевыми стандартами.

Наиболее крупные месторождения нефти и газового конденсата с высоким содержанием кислых компонентов (более 20 %) в странах СНГ — это Астраханское, Карачаганакское, Жанажол (Казахстан) газоконденсатные месторождения, месторождения нефти — это Тенгизское, Кашаган.

В данном учебном пособии раскрыты общие сведения о сернистых соединениях, в углеводородном сырье (нефти, газовом конденсате и газе) с различных месторождений, обобщен опыт эксплуатации технологических установок по очистке от сернистых соединений природных, попутных газов и нефти, углеводородного конденсата. Расписаны технологические процессы и агрегаты при добыче, переработке нефти, газа с кислыми компонентами и производстве газовой серы.

# ПРОЦЕССЫ МАССОПЕРЕДАЧИ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ ОЧИСТКИ ГАЗОВ

## 1.1. МАССОПЕРЕДАЧА

Массопередача — это технологический процесс, состоящий из процесса переноса вещества к границе фазы с последующим переносом этого вещества через поверхность раздела фаз и его перенос вглубь и распределение в другой фазе. При процессах теплопередачи теплообмен между средами происходит в основном через разделительную перегородку (стенку трубок в теплообменнике), а при массопередаче массообмен происходит непосредственно на границе раздела различных соприкасающихся фаз. Граница соприкосновения фаз может быть подвижной или неподвижной, например, в системе газ — жидкость или газ и твердая фаза соответственно.

Технологические процессы, где происходит перенос растворенного (распределенного) вещества в этой фазе в другую фазу за счет разности концентраций, называются массообменными процессами.

*Существующие виды массопередачи.*

1. Абсорбцией называют процесс селективного поглощения определенного «вредного газа» (или нескольких вредных нежелательных газов) из смеси подаваемых в абсорбер инертных газов жидкими поглотителями (абсорбентами).

2. Экстракция (от *лат. extraho* — извлекаю) — один из способов селективного извлечения одного вещества из другой, более сложной смеси. Это может быть извлечение жидкости другой жидкостью, растворенной в сложной смеси жидкости, или извлечение жидкостью (экстрагентом) в раствор определенного компонента из сухой смеси.

3. Перегонка — это процесс испарения из раствора определенного вещества, входящего в состав жидкости, при температуре кипения с последующей конденсацией испарившегося вещества

4. Сушка — это технологический тепломассообменный процесс испарения (удаления) влаги из твердых материалов или из жидкости.

5. Кристаллизация (в переводе с греческого *κρύσταλλος* — лед) — это технологический процесс выделения (осаждения) из раствора (расплавов) кристаллов с определенной структурой (твердой фазы) при определенных условиях (температуре, давлении).



6. Растворение и экстракция. Технологический процесс *растворения* — это процесс перехода твердого вещества в раствор (растворитель). Экстракция — это технологический процесс селективного растворения из твердого материала наиболее ценных веществ.

## 1.2. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ СОСТАВА ФАЗ

Количественный состав фаз определяют:

В весовых или молярных долях — это отношение данного компонента в данной фазе к массе всей фазы.

Для инженерных расчетов состав фазы (смеси газа или жидкости) определяют в весовых долях, то есть в виде выражения отношения массы  $i$ -го компонента в смеси ко всей массе смеси (фазы).

$$a_A = \frac{G_A}{G}; \quad a_B = \frac{G_B}{G}; \quad a_C = \frac{G_C}{G}, \quad (1.1)$$

где  $G$  — масса всей фазы,  $A, B, C$  — это компоненты, из которых состоит фаза (смесь),  $G_A, G_B, G_C$  — масса компонентов  $A, B, C$ . При этом  $a_A + a_B + a_C + \dots = 1$ .

Также состав фазы (смеси) выражают в молярных долях — то есть это есть выражение отношения числа киломолей  $i$ -го компонента в смеси (фазе) к общему числу киломолей в фазе. Если выразить общее количество киломолей в фазе через  $n$ , то молярные доли компонентов, из которых состоит фаза (смесь), можно представить так:

$$x_A = \frac{n_A}{n}; \quad x_B = \frac{n_B}{n}; \quad x_C = \frac{n_C}{n}, \quad (1.2)$$

где  $x_A + x_B + x_C + \dots = 1$ .

Для проведения расчетов, перевода весового состава фазы (смеси газа или жидкости) в молярный (или обратно) используют выражение (молярные массы в 1 кг смеси):

$$n_A = \frac{a_A}{M_A}; \quad n_B = \frac{a_B}{M_B}; \quad n_C = \frac{a_C}{M_C}; \quad \dots \quad (1.3)$$

где  $n = n_A + n_B + n_C + \dots = \frac{a_A}{M_A} + \frac{a_B}{M_B} + \frac{a_C}{M_C} + \dots = \sum \frac{a}{M}$  — это общее количество (число) киломолей в смеси.

По формуле (1.2) определим молярный состав фазы (смеси):

$$x_A = \frac{\frac{a_A}{M_A}}{\sum \frac{a}{M}}; \quad x_B = \frac{\frac{a_B}{M_B}}{\sum \frac{a}{M}}; \quad x_C = \frac{\frac{a_C}{M_C}}{\sum \frac{a}{M}} \dots$$

Эта формула в общем будет иметь вид:

$$x_i = \frac{\frac{a_i}{M_i}}{\sum \frac{a}{M}}. \quad (1.4)$$

В случае, когда известен молярный состав фазы (смеси)  $x_A, x_B, x_C \dots$ , для перевода его в весовой состав находим массы компонентов в 1 киломоле смеси:

$$G_A = M_A \cdot x_A; \quad G_B = M_B \cdot x_B; \quad G_C = M_C \cdot x_C + \dots,$$

соответственно, общая масса в данной смеси будет иметь вид:

$$G = G_A + G_B + G_C + \dots = M_A \cdot x_A + M_B \cdot x_B + M_C \cdot x_C + \dots = \Sigma M_x$$

По формуле (1.1) определим весовой состав данной смеси:

$$a_A = \frac{M_A \cdot X_A}{\sum M_X}; \quad a_B = \frac{M_B \cdot X_B}{\sum M_X}; \quad a_C = \frac{M_C \cdot X_C}{\sum M_X} \dots,$$

которая в общем имеет вид для  $i$ -го компонента:

$$a_i = \frac{M_i \cdot X_i}{\sum M_X}, \quad (1.5)$$

где  $\Sigma M_X$  — это масса 1 кмоль смеси, которую также называют средней молекулярной массой смеси:

$$M_{\text{ср.}} = M_A \cdot x_A + M_B \cdot x_B + M_C \cdot x_C + \dots = \Sigma M_X. \quad (1.6)$$

В случае, когда дело имеем с двухкомпонентной смесью, достаточно иметь данные по одному компоненту. Например, пусть весовая и молярная доля данного компонента  $a$  и  $x$ . В этом случае весовая и молярные доли второго компонента выразятся  $(1 - a)$  и  $(1 - x)$  и формулы (1.4) и (1.5) будут иметь вид:

$$x = \frac{\frac{a}{M_1}}{\frac{a}{M_1} + \frac{1-a}{M_2}}, \quad (1.7)$$

из которого находим:

$$a = \frac{M_1 \cdot X}{M_1 + M_2 \cdot (1 - x)}, \quad (1.8)$$

где  $M_1, M_2$  — это молекулярные массы компонентов.

**Задача 1.1**

Необходимо найти молярный состав и среднюю массу жидкости, состоящей из бензола (30 % вес) и толуола.

**Решение:**

Находим по периодической системе химических элементов Д. И. Менделеева (таблица Менделеева) молекулярные массы бензола  $M_1 = 78$ , а толуола  $M_2 = 92$  и по формуле (1.7) определим молярную долю бензола в смеси жидкости, где по условию  $a = 0,3$ :

$$X = \frac{\frac{0,3}{78}}{\frac{0,3}{78} + \frac{1-0,3}{92}} = 0,336.$$

Поэтому молярную долю толуола находим как  $(1 - 0,336) = 0,664$ .

Также молярную долю толуола можно было определить по формуле (1.7), учитывая, что весовая доля толуола равна  $a = (1 - 0,3) = 0,7$ , и по формуле (1.5) определим среднюю молекулярную массу:

$$M_{\text{ср.}} = 78 \cdot 0,336 + 92 \cdot 0,664 = 87,2.$$

**Задача 1.2**

Определить весовой состав газовой смеси, состоящий из 20 мол. %  $\text{C}_2\text{H}_6$ , 35 мол. %  $\text{C}_3\text{H}_8$ , 15 мол. %  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ , 30 мол. %  $(\text{C}_4\text{H}_{10})_{\text{из.}}$  (изобутан).

**Решение:**

По формуле (1.5) находим весовой состав смеси и данные запишем в табл. 1.1.

Таблица 1.1

№	Компоненты смеси	Молекулярная масса, $M_i$	Молярная доля, $X_i$	$M_i \cdot X_i$	Весовая доля $a_i = \frac{M_i \cdot X_i}{\sum M_x}$
	Этан ( $\text{C}_2\text{H}_6$ )	30	0,20	6	0,126
	Пропан ( $\text{C}_3\text{H}_8$ )	44	0,35	15,4	0,325
	Бутан ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ )	58	0,15	8,7	0,183
	Изобутан ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ )	58	0,30	17,4	0,366
<b>Всего:</b>		—	1,00	47,5	1,00

**1.3. ОБЪЕМНАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ СОСТАВА ФАЗ**

В объемных концентрациях — это когда массу вещества выражают через число килограммов, находящихся в  $1 \text{ м}^3$  смеси ( $\text{кг}/\text{м}^3$ ,  $\text{кмоль}/\text{м}^3$ ). Сумма объемных концентраций ( $\sum C$ ) компонентов смеси, входящих

в состав смеси, равна массе 1 м<sup>3</sup> смеси, то есть плотности  $\rho$ . Поэтому весовая доля  $i$ -го компонента в смеси определяется как

$$a_i = \frac{C_i}{\rho}. \quad (1.9)$$

#### 1.4. ПАРЦИАЛЬНЫЕ ДАВЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

Состав газовых смесей, состоящих из различных компонентов, можно также выразить через парциальные давления.

Согласно закону Дальтона о парциальных давлениях смеси газов (открыт в 1801 г.), суммарное давление идеальных газов равно сумме их парциальных давлений компонентов, из которых состоит газовая смесь.

$$P_{\text{смеси}} = P_A + P_B + P_C + P_D + \dots,$$

то есть отношение парциального давления каждого компонента к общему давлению, равно объемной доле каждого компонента в смеси газа. Отсюда выходит:

$$P_i \cdot V = P \cdot V_i,$$

откуда находим объемную долю компонента в газовой смеси

$$V_i = \frac{P_i}{P} \cdot V. \quad (1.10)$$

Учитывая то, что 1 кмоль любого газа (при нормальных условиях) занимает одинаковый объем, объемная доля  $V_i$   $i$ -го газа равна молярной доле  $Y_i$  компонента в смеси газа:

$$y_i = \frac{P_i}{P} \text{ или } P_i = P \cdot y_i. \quad (1.11)$$

Учитывая уравнение состояния для идеального газа (уравнение Менделеева–Клапейрона  $PV = RTM_i$ ), которое установило зависимость между давлением, молярным объемом и абсолютной температурой, для 1 кг каждого компонента газа в смеси получим:

$$P_i \cdot V = \frac{RT}{M_i}, \quad (1.12)$$

где  $R$  — газовая постоянная (8314 Дж/кмоль);  $P_i$  — парциальное давление  $i$ -го компонента, Н/м<sup>2</sup>;  $M_i$  — молекулярная масса  $i$ -го компонента.

Определим объем  $V$  смеси газа, в котором находится 1 кг  $i$ -го компонента:

$$V = \frac{RT}{M_i \cdot P_i}. \quad (1.13)$$

Если выразить объемную концентрацию  $i$ -го компонента  $C_i = \frac{1}{V}$ , получаем:

$$C_i = \frac{M_i \cdot P_i}{R \cdot T}. \quad (1.14)$$

### Задача 1.3

Смесь газа, состоящая из углекислого газа ( $\text{CO}_2$ ) и воздуха, содержит 15 объемных процентов углекислого газа. Определить концентрацию углекислого газа в смеси в весовых процентах, парциальное давление  $\text{CO}_2$  в смеси, объемную концентрацию  $\text{CO}_2$  при 298 К и давлении  $P = 19,6$  бар.

**Решение:**

Ранее было определено, что в газовых смесях объемная доля  $i$ -го компонента равна его молярной доле, то есть молярная доля углекислого газа для  $Y_{(\text{CO}_2)} = 0,15$ .

Учитывая, что молекулярные массы углекислого газа и воздуха составляют  $M_1 = 44$  и  $M_2 = 29$  соответственно, весовую долю углекислого газа находим по формуле (1.7):

$$a = \frac{44 \cdot 0,15}{44 \cdot 0,15 + 29(1 - 0,15)} = 0,212,$$

то есть имеем 21,2 % долю углекислого газа.

Определим парциальное давление углекислого газа по формуле (1.11):

$$P = 19,6 \cdot 0,15 = 2,94 \text{ бар.}$$

Объемная концентрация углекислого газа находим по формуле (1.14), то есть:

$$C = \frac{44 \cdot 2,94 \cdot 10^5}{8314 \cdot 298} = 5,23 \text{ кг/м}^3.$$

### Задача 1.4

Имеем один килограмм кислорода в баллоне объемом 1 м<sup>3</sup>. Необходимо рассчитать, какое давление кислорода в баллоне будет при температуре 300 К.

**Решение:**

Из уравнения Менделеева–Клапейрона ( $PV = \nu RT$ ) получаем

$$P = \frac{SRT}{V}.$$

Учитывая, что число молей равно  $\nu = m/M$ , а молярная масса кислорода  $M = 32 \text{ г/м}^3$ , получаем

$$P = \frac{\nu RT}{V} = \frac{1 \cdot 8,31 \cdot 300}{32 \cdot 10^{-3}} = 78\,000 \text{ Па}.$$

Ответ: 78 кПа.

**В относительных концентрациях** — это отношение массы (в килограммах, в киломолях) компонента (распределяемого вещества) к массе носителя (в кг, в киломолях), которая является постоянной величиной. Связь между относительным весовым составом  $X$  и весовой долей данного компонента  $a$  определяется по формуле

$$X = \frac{a}{1-a} \text{ или } a = \frac{X}{1+X}. \quad (1.15)$$

Для расчета состава газовой смеси через парциальное давление данного компонента учитывают, что парциальное давление носителя компонента будет равно  $(P - P_K)$  и уравнение Менделеева–Клапейрона для компонента принимает вид:

$$PV = G_K \cdot \frac{R \cdot T}{M_K},$$

$$\text{а для носителя: } (P - P_K) = G_H \cdot \frac{R \cdot T}{M_H}.$$

Разделив первую формулу на второе, получим

$$\frac{P_K}{P - P_K} = \frac{M_H}{M_K} \cdot \frac{G_K}{G_H}. \quad (1.15a)$$

Определим относительный весовой состав смеси газа:

$$y = \frac{G_K}{G_H} = \frac{M_K}{M_H} \cdot \frac{P_K}{P - P_K}. \quad (1.16)$$

### Задача 1.5

Дана задача, и в ней надо найти относительный весовой состав смеси газа.

**Решение:**

По уравнению (1.13), находим

$$x = \frac{a}{1-a} = \frac{0,212}{1-0,212} = 0,27 \text{ кг углекислого газа на один килограмм воздуха.}$$

Эту же задачу можно было решить и по формуле (1.14):

$$y = \frac{M_{\kappa}}{M_{\text{н}}} \cdot \frac{P_{\kappa}}{P - P_{\kappa}} = \frac{44}{29} \cdot \frac{2,94}{19,6 - 2,94} = 0,27 \text{ кг углекислого газа на один килограмм воздуха.}$$

### 1.5. ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ. РАБОЧАЯ ЛИНИЯ

Для примера рассмотрим процесс массопередачи (абсорбции) поглощения аммиака из воздуха водой. Из-за отсутствия равновесия с водой поглощается аммиак из воздуха (газовая фаза  $\Phi_y$ ), где содержание аммиака равно  $Y$ , которое переходит в жидкую фазу  $\Phi_x$ , где концентрация аммиака равна 0 ( $x = 0$ ). Через некоторое время скорость перехода аммиака из газообразной фазы в жидкую фазу будет замедляться. И в это же время возможны варианты перехода аммиака из водной фазы в газообразную фазу. Этот процесс будет происходить все время, пока не установится равновесие скоростей поглощения водой и обратного перехода аммиака в газовую фазу. При этом установится динамическое равновесие, когда не будут происходить заметные переходы из фазы в другую фазу. При достижении динамического равновесия (скоростей) устанавливается и зависимость этого равновесия от температуры и давления при массопередаче. В условиях установившегося равновесия каждому значению  $x^*$  в жидкой фазе соответствует некоторое значение  $y^*$  в газовой фазе, которое можно выразить зависимостью:

$$y^* = f(x) \quad (1.17)$$

или

$$x^* = f(y). \quad (1.18)$$

Эти зависимости можно изобразить графически линией равновесия (рис. 1.1, 1.2).

Формула, которая определяет  $y^* = f(x)$ , зависимость распределения распределяемого вещества в фазах, можно изобразить линией (рис. 1.1, 1.2), которую еще называют рабочей линией массообмена.

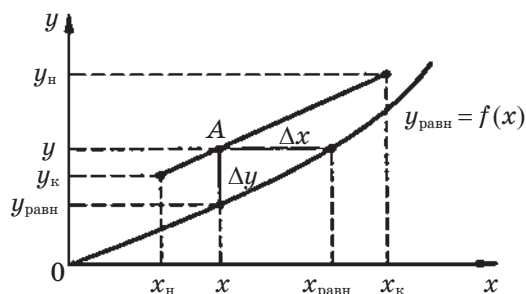


Рис. 1.1. Рабочие линии процесса массопередачи при противотоке при  $P = \text{const}$  и  $t = \text{const}$

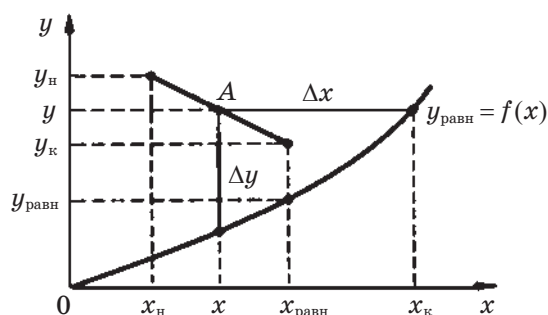


Рис. 1.2. Рабочие линии процесса массопередачи при прямотоке при  $P = \text{const}$  и  $t = \text{const}$

Отношение концентрации фаз (например, концентрации аммиака в газе к отношению аммиака в воде) при равновесии, называется коэффициентом распределения:

$$m = \frac{Y^*}{X}. \quad (1.19)$$

Равновесное распределение по зависимостям 1.17 и 1.18 для разных массообменных процессов различно зависит от различных факторов (от концентрации распределяемого вещества, давления, температуры, направления подачи фаз).

Зная линию равновесия при массопередаче и соответственно неравновесные концентрации вещества в данной фазе, можно рассчитать движущую силу массопередачи в любой точке массообменного аппарата, соответственно и рассчитать среднюю движущую силу и скорость массопередачи.

На самом деле в реально действующих производствах в технологических массообменных аппаратах (абсорберах, ректификационных ко-



лоннах и т. п.) рабочие концентрации распределяемого вещества между фазами не равны равновесным.

Как видно из рис. 1.1 и 1.2, процесс массопередачи может протекать при прямотоке, противотоке, а также возможны варианты перекрестной массопередачи в зависимости от взаимного направления потоков фаз и соответственно взаимного перемешивания этих потоков и распределения распределяемого вещества. Поэтому *средняя* движущая силой массопередачи зависит от взаимного направления потоков фаз, площади их взаимного контакта, так как именно благодаря их взаимному перемещению по высоте аппарата (колонны) на поверхностях раздела фаз меняется концентрация распределяемого вещества в фазах.

## 1.6. УРАВНЕНИЕ МАССОПЕРЕДАЧИ

Для примера возьмем схему абсорбера, работающего в режиме противотока (рис. 1.3).

С верха аппарата подается жидкость с расходом  $L_H$  (кг/с), в котором находится  $x_H$  весовой доли распределяемого компонента, а с низа аппарата мы получаем  $L_K$  (кг/с) этой же жидкой фазы с концентрацией  $x_K$  весовой доли распределяемого компонента.

В низ аппарата подаем, например, газовую смесь с расходом  $G_H$  (кг/с), в котором находится  $y_H$  весовой доли распределяемого компонента, а с верха аппарата мы получаем  $G_K$  (кг/с) этой же жидкой фазы с концентрацией  $y_K$  весовой доли распределяемого компонента.

Получаем уравнение материального баланса:

$$G_H + L_H = G_K + L_K.$$

Если выразить это уравнение через распределенный компонент между фазами, то уравнение примет вид:

$$G_H Y_H + L_H X_H = G_K Y_K + L_K X_K.$$

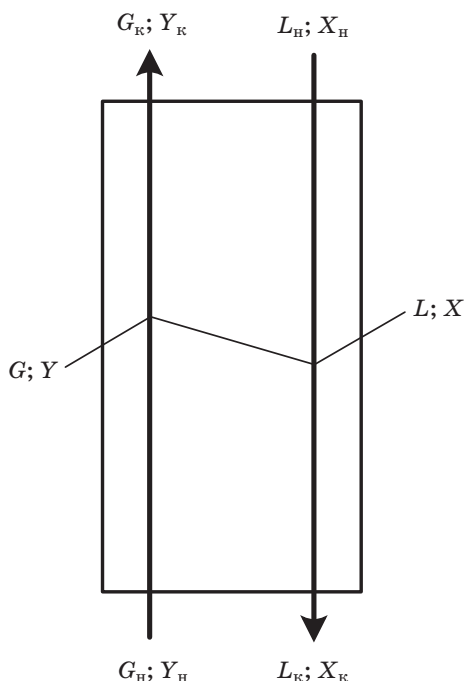


Рис. 1.3. Для вывода формулы материального баланса в случае противотока

Учитывая, что расходы поглотителя и газа по высоте колонны (аппарата) постоянны, то есть  $L_H = L_K$  и  $G_H = G_K$ , получаем уравнение материального баланса при массопередаче, которое имеет вид:

$$G(Y_H - Y_K) = L(X_K - X_H). \quad (1.20)$$

То есть для произвольного сечения аппарата расходы фаз будут  $G$  и  $L$ , а концентрации распределяемого компонента в данный момент будут равны  $Y$  и  $X$ , поэтому материальный баланс будет иметь вид:

$$G_H + L = G + L_K,$$

а по распределяемому компоненту материальный баланс будет иметь вид:

$$G_H Y_H + L X = G Y + L_K X_K.$$

Находим значение  $Y$ :

$$Y = \frac{L}{G} \cdot X + \frac{G_H \cdot Y_H - L_K \cdot X_K}{G}. \quad (1.21)$$

Формула (1.21) и является *рабочей линией* для произвольного сечения аппарата, показывающей связь между содержанием распределяемого компонента между фазами.

В случае, когда концентрации фаз по высоте аппарата не сильно меняются и учитывая, что на производстве мало меняются расходы фаз по высоте аппарата, то есть можно принять  $L = \text{const}$ ,  $G = \text{const}$ . При  $L_K = L$ , а  $G_H = G$  формула (1.21) примет вид:

$$Y = \frac{L}{G} \cdot X + \left( Y_H - X_K \cdot \frac{L}{G} \right). \quad (1.22a)$$

Введя обозначения в формулу (1.21a):

$$A = \frac{L}{G} \text{ и } B = \left( Y_H - X_K \cdot \frac{L}{G} \right).$$

Получаем:

$$Y = A \cdot X + B. \quad (1.22б)$$

Формулы (1.22a) и (1.22б) являются уравнениями *рабочей линии*, которые применяются при расчетах массообменных процессов.

То есть *рабочая линия* в массообменных процессах выглядит как прямая, которая наклонена под углом к горизонту, тангенс угла которого равен «А» и отсекает на оси ординат отрезок, равный «В».

Любая система стремится к равновесию, и существует зависимость между отклонением от равновесия и скоростью перехода избыточного вещества в данной фазе. Движущей силой массопередачи при смещении равновесия выступает разность концентраций в фазах, которая стремится к равновесию. Скорость перехода из одной фазы в другую также зависит от площади соприкосновения, то есть скорость перехода «избыточного» вещества к состоянию равновесия пропорциональна площади (поверхности) контакта фаз и скорость массопередачи можно выразить формулой:

$$M = K_y F (y - y^*); \quad (1.23)$$

$$M = K_x F (x^* - x), \quad (1.23a)$$

где  $M$  — количество абсорбированного вещества, поглощенного из газовой фазы в жидкую (поглотитель), кг/с;  $F$  — площадь контакта фаз, м<sup>2</sup>;  $x^*$ ,  $y^*$  — равновесные концентрации распределяемого вещества в фазах;  $K_x$ ,  $K_y$  — это коэффициенты массопередачи в фазах  $\Phi_x$  и  $\Phi_y$ . Коэффициенты массопередачи указывает то количество вещества, которое переходит из одной фазы в другую за единицу времени при движущей силе массопередачи, равной единице, когда поверхность контакта равна единице.

Учитывая, что в уравнениях (1.23) и (X, 46) выступает разность концентраций  $(y - y^*)$  и  $(x^* - x)$ , как движущая сила процесса массопередачи и обозначив в формулах (1.23) и (1.24)  $\Delta Y_{cp} = (y - y^*)$  и  $\Delta x_{cp} = (x^* - x)$ , получим уравнения:

$$M = K_y F \Delta y_{cp}; \quad (1.24)$$

$$M = K_x F \Delta x_{cp}. \quad (1.24a)$$

Используя формулы (1.24) и (1.24a), определяют поверхность контакта фаз  $F$  в аппарате, а потом, соответственно основные размеры технологического аппарата для массопередачи.

## 1.7. СУЩЕСТВУЮЩИЕ СПОСОБЫ МАССОПЕРЕДАЧИ

В технологических процессах скорость массопередачи непосредственно, зависит от механизма переноса вещества.

## 1.8. МАССООБМЕННЫЙ ПРОЦЕСС МЕЖДУ ФАЗАМИ

Известны два вида основных процессов массопередачи:

1. Массообмен между поглотительной жидкостью и газом или между двумя взаимно несмешивающимися жидкостями.
2. Массообмен между твердым телом и газом, жидкостью.

Процесс переноса вещества из одной фазы в другую осуществляется, как представлено на рис. 1.3.

Рассмотрим случай, когда концентрация вещества в фазе  $G$  выше равновесной и вещество через поверхности контакта фаз переходит из фазы  $G$  в фазу  $L$ . Перенос вещества происходит за счет молекулярной и конвективной диффузии в пограничном слое. Концентрация распределяемого вещества в фазе  $G$  изменится (снизится) от значения  $Y$  в ядре потока до значения  $Y_p$  на границе соприкосновения фаз. В фазе  $L$  содержание (концентрация) распределяемого вещества увеличится от значения  $X_p$  на границе соприкосновения фаз до значения  $X$  в ядре потока. При условии равновесия фаз концентрации  $Y_p$  и  $X_p$  будут равновесными.

## 1.9. МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИФФУЗИЯ

Согласно закону немецкого ученого А. Фика, при молекулярной диффузии количество вещества, диффундирующего через поверхностный слой вещества пропорционально площади поверхностного слоя  $F$  ( $\text{м}^2$ ), изменению концентрации по толщине поверхностного слоя  $\Delta_{\text{сл.}}$  ( $\text{кг}/\text{м}^3$ ), времени соприкосновения ( $\Phi$ ) фаз (с) и обратно пропорционально толщине слоя  $\delta$  (м), и уравнение диффузии принимает вид:

$$M = \frac{D \cdot F \cdot \tau \cdot \Delta_{\text{сл.}}}{\delta}, \quad (1.25)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии (коэффициент пропорциональности),  $\text{м}^2/\text{с}$ .

Процесс диффузии зависит от:

- а) молекулярной массы вещества (чем ниже молекулярная масса, тем выше скорость диффузии) и от ее свойств и свойств среды;
- б) давления (чем толще упаковка частиц, тем сложнее ее пройти);
- в) температуры (с увеличением температуры увеличивается скорость диффузии).

$D$  в газах находят по справочникам при  $T_0 = 273 \text{ К}$  и  $P_0 = 1 \text{ атм.}$  (абсолютное давление), а при других значениях температуры и давления  $D$  определяют по формуле (16.24):

$$D = D_0 \cdot \frac{P_0}{P} \cdot \left( \frac{T}{T_0} \right)^{\frac{2}{3}}. \quad (1.26)$$

### 1.10. КОНВЕКТИВНАЯ ДИФФУЗИЯ

Это основной вид диффузии в газообразной и жидкой среде, обусловленный турбулентностью, беспорядочным движением молекул в потоке, несущих диффундирующее вещество. При этом количество вещества, переносимого к поверхности раздела фаз, пропорционально поверхности  $F$  и разности концентраций  $\Delta_{\text{част.}}$  распределяемого вещества в фазе и у поверхности раздела:

$$M = \beta \cdot F \cdot \Delta_{\text{част.}}, \left[ \frac{\text{кг}}{\text{с}} \right], \quad (1.27)$$

где  $\Delta_{\text{част.}}$  — разность концентраций;  $\beta$  — коэффициент массоотдачи (пропорциональности).

Коэффициент массоотдачи ( $\beta$ ) зависит от физических, гидродинамических и геометрических факторов и определяется в ходе экспериментов с обработкой экспериментальных данных с помощью теории подобия. Приложение теории подобия к процессам массопередачи выявило, что эти процессы определяются кинематическим критерием Рейнольдса ( $Re$ ) и диффузионными критериями  $Nu^*$  и  $Pr^*$ , которые являются аналогами тепловых критериев  $Nu$  и  $Pr$ . В табл. 1.2 приведены значения диффузионных критериев.

Таблица 1.2

Критерии подобия диффузионных процессов

№	Критерий	Формула. №	Физический смысл критерия
1	Диффузионный критерий Нуссельта	$Nu^* = \frac{\beta_c l}{D} \quad (1.28)$	Характеризует процесс массопередачи у поверхности раздела фаз
2	Диффузионный критерий Прандтля	$Pr^* = \frac{\mu}{\rho \cdot D} \quad (1.29)$	Характеризует физические свойства среды

где  $D$  — коэффициент диффузии,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  $\beta_c$  — коэффициент массоотдачи,  $\text{м}/\text{с}$ ;  $\mu$  — вязкость,  $\text{Н} \cdot \text{с}/\text{м}^2$ ;  $\rho$  — плотность,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $l$  — определяющий геометрический размер,  $\text{м}$ .

В системе МКГСС  $\mu$  измеряют в  $[\text{кгс} \cdot \text{с}/\text{м}^2]$ , а  $\rho$  в  $[\text{кгс} \cdot \text{с}/\text{м}^4]$  и в случае, когда за единицу времени в  $\beta_c$  и  $D$  принимают  $[\text{ч}]$ , формула (1.29) предстает в следующем виде:

$$P^* = \frac{3600 \cdot \mu}{\rho \cdot D}. \quad (1.30)$$

Критерий  $Re$  и  $Pr^*$  становится определяющими, критерий  $Nu^*$  — определяемым.

Зависимость между данными критериями можно записать в виде формулы:

$$Nu^* = f(Re, Pr^*). \quad (1.31)$$

По известному значению  $Nu^*$  находят коэффициент массоотдачи с помощью формулы:

$$\beta_c = \frac{D \cdot Nu^*}{l}. \quad (1.32)$$

### 1.11. СРЕДНЯЯ ДВИЖУЩАЯ СИЛА И СУЩЕСТВУЮЩИЕ СПОСОБЫ РАСЧЕТА ПРОЦЕССОВ МАССОПЕРЕДАЧИ

По высоте абсорбционной (или ректификационной) колонны меняется движущая сила массопередачи. Существующие методы определения средней движущей силы в процессах массопередачи.

#### Средне-логарифмическая движущая сила массопередачи

Средне-логарифмическую движущую силу массопередачи находим по формуле, в случае, когда  $\frac{\Delta Y_{\max}}{\Delta Y_{\min}} > 2$ , среднюю движущую силу процесса массопередачи определяют как среднее значение логарифмических конечных движущих сил:

$$\Delta_{\text{ср}} = \frac{\Delta Y_{\text{н}} - \Delta Y_{\text{к}}}{\ln \frac{\Delta Y_{\text{н}}}{\Delta Y_{\text{к}}}}, \quad (1.33)$$

где  $\Delta Y_{\max}$  и  $\Delta Y_{\min}$  — это значения движущей силы в начале и в конце абсорбции.

В случаях, когда  $2 > \frac{\Delta Y_{\max}}{\Delta Y_{\min}} > 0,5$ , средняя движущая сила массопередачи рассчитывается как среднеарифметическое полученных на в конце массопередачи:

$$\Delta Y_{\text{ср.}} = \frac{\Delta Y_{\text{н}} + \Delta Y_{\text{к}}}{2}.$$

Значение средне-логарифмической движущей силы истинно в том случае, когда рабочая линия и линия равновесия являются прямыми

и значение коэффициента массопередачи не меняется по высоте колонны. Однако линия равновесия чаще отклоняется от прямой, и в таких случаях используют другие методы расчета, как метод определения числа единиц переноса.

## 1.12. ОСНОВЫ РАСЧЕТА МАССООБМЕННЫХ АППАРАТОВ

Для нормального ведения технологического процесса на массообменных аппаратах необходимо знать основы расчета массообменных аппаратов для расчета и подбора аппарата (по диаметру и высоте аппарата) с соответствующими размерами по производительности.

## 1.13. РАСЧЕТ ДИАМЕТРА МАССООБМЕННОГО АППАРАТА

Диаметр аппарата определяют по формуле расхода:

$$V_c = S \cdot \omega_0,$$

где  $V_c$  — это объемный расход фазы (например, газа) при фиктивной или приведенной скорости потока фазы;  $S$  — площадь поперечного сечения  $S = \pi D^2/4$ , и тогда формула примет вид:  $V_c = \frac{\pi \cdot D^2}{4} \cdot \omega_0$ , откуда получаем диаметр аппарата:

$$D = \sqrt{\frac{4V_c}{\pi \cdot \omega_0}}. \quad (1.34)$$

Выбор скорости в аппарате производят исходя из условий:

- при увеличении скорости потока увеличиваются и коэффициенты массопередачи;
- увеличение скорости потока в аппарате приводит к увеличению гидравлического сопротивления внутри аппарата, следствием чего может быть и увеличение расхода энергии при массопередаче. Поэтому используют технико-экономическое обоснование (ТЭО) для определения оптимальной скорости и соответственно оптимальный (наименьший) диаметр аппарата (минимальные затраты на изготовление аппарата).

Для массообменных процессов (таких, как ректификация или абсорбция), где увеличение гидравлического сопротивления не играет существенной роли в массопередаче, оптимальная скорость потока фаз близка к предельной, и можно принять на 10–20 % ниже скорости захлебывания. Для остальных случаев фиктивная скорость будет определена из конкретных условий по методическим указаниям в соответствующих главах.

### 1.14. РАСЧЕТ ВЫСОТЫ МАССООБМЕННОГО АППАРАТА

При расчете высоты массообменного аппарата исходят из условий, является ли контакт фаз в аппарате ступенчатым или непрерывным.

*Определение высоты массообменного аппарата с непрерывным контактом фаз (при условии, что поперечное сечение по всей высоте аппарата одинаково)* — в этом случае высоту аппарата определяют на основе формулы массопередачи, определенной через объемный коэффициент массопередачи. Уравнение массопередачи можно записать в виде:

$$M = K_y \cdot a \cdot V \cdot \Delta Y_{\text{cp}} \quad (1.35)$$

или

$$M = K_x \cdot a \cdot V \cdot \Delta X_{\text{cp}}, \quad (1.35a)$$

где  $F = a \cdot V$  — это поверхность контакта фаз ( $a$  — удельная поверхность контакта,  $V = SH$  — рабочий объем массообменного аппарата), откуда получаем

$$V = SH = \frac{F}{a}. \quad (1.36)$$

$$F = SHa. \quad (1.37)$$

Подставляя значения в формулы (X,76) и (X,76a), находим высоту аппарата:

$$H = \frac{M}{K_y \cdot a \cdot S \cdot \Delta Y_{\text{cp}}} \quad (1.38)$$

или

$$H = \frac{M}{K_x \cdot a \cdot S \cdot \Delta X_{\text{cp}}}. \quad (1.38a)$$

При расчетах высоты аппарата по формулам (1.35) и (1.35a) необходимо заранее знать величину удельной поверхности  $a$  или поверхностный коэффициент массопередачи ( $K_y$ ,  $K_x$ ), или их произведение — коэффициент массопередачи  $K_V$ .

Расчет высоты массообменного аппарата, когда контакт фаз в аппарате является ступенчатым, определяют по формуле:

$$H = hN, \quad (1.39)$$

где  $N$  — количество ступеней контакта фаз;  $h$  — высота между ступенями контакта фаз.



Если обозначить поверхность контакта фаз на каждой ступени массообменного аппарата  $F_{\text{ст}}$  ( $\text{м}^2$ ), то всю поверхность контакта фаз в аппарате можно выразить формулой:

$$F = NF_{\text{ст}}. \quad (1.40)$$

Из уравнений (1.24) и (1.39), (1.40) определим высоту контактной части аппарата:

$$H = \frac{Mh}{F_{\text{ст}}K_y\Delta Y_{\text{ср}}}. \quad (1.41)$$

Поверхность контакта фаз на каждой ступени определяют по формуле:

$$F = Sha_o; \quad (1.42)$$

$$F = Sa_s, \quad (1.43)$$

где  $a_o$  — удельная поверхность контакта фаз в единице объема на каждой ступени массообменного аппарата;  $a_s$  — удельная поверхность контакта фаз на площади каждой ступени массообменного аппарата.

С учетом формул (1.42 и 1.43) высоту массообменного аппарата определим формулой:

$$H = \frac{M}{Sa_oK_y\Delta Y_{\text{ср}}}; \quad (1.44)$$

$$H = \frac{M \cdot h}{Sa_sK_y\Delta Y_{\text{ср}}}. \quad (1.45)$$

Учитывая, что поверхность контакта фаз в массообменных аппаратах подвижна и достаточно сложно определить ее числовое значение, высоту массообменного аппарата определяют через число единиц переноса (ЧЕП) и высоту единиц переноса (ВЕП). В таком случае для расчета берут высоту контактной части массообменного аппарата  $H$ .

Согласно формуле (1.37) площадь контакта фаз определяли по формуле:

$$F = SHa. \quad (1.46)$$

Подставляя это выражение в основное уравнение массопередачи, получим:

$$M = K_y SHa \cdot \frac{Y_{\text{н}} - Y_{\text{к}}}{\int_{\text{к}}^{\text{н}} \frac{dY}{Y - Y^*}}. \quad (1.47)$$

Зная, что в массообменном аппарате, при контакте фаз, например, расход газа практически const, имеем:

$$M = G(y_{\text{н}} - y_{\text{к}}). \quad (1.48)$$

Заменив в формуле (1.47)  $M$  на правую часть в формуле (1.48), получим формулу:

$$M = K_y S H a \cdot \frac{1}{\int_{\text{к}}^{\text{н}} \frac{dY}{Y - Y^*}}. \quad (1.49)$$

Из формулы (1.49) находим высоту контакта фаз массообменного аппарата:

$$H = \frac{G}{K_y \cdot S \cdot a} \int_{\text{к}}^{\text{н}} \frac{dy}{y - y^*} = \frac{G}{K_y S a} \cdot \frac{y_{\text{н}} - y_{\text{к}}}{\Delta y_{\text{ср}}}. \quad (1.50)$$

Выражение  $\frac{y_{\text{н}} - y_{\text{к}}}{\Delta y_{\text{ср}}} = n_{\text{oy}}$  в уравнении (1.50) называется числом единиц переноса (ЧЕП) в газовой фазе и является безразмерной величиной; выражение  $\frac{G}{K_y S a} = h_{\text{oy}}$  называется высотой единицы переноса (БЕП) и измеряется в метрах в газовой фазе.

Выходит, что на каждом участке массообменного аппарата с высотой, равной БЕП, содержание распределяемого компонента в фазе меняется на числовое значение, равное средней движущей силе в данной же фазе. То есть единица переноса распределяемого компонента — это участок массообменного аппарата, где содержание распределяемого компонента в данной фазе меняется на числовое значение средней движущей силы в данной фазе. В таком случае высоту контактной части массообменного аппарата можно выразить через ЧЕП и БЕП:

$$H = h_{\text{oy}} \cdot n_{\text{oy}} \quad (1.51)$$

или

$$n_{\text{oy}} = \int_{\text{к}}^{\text{н}} \frac{dy}{y - y^*}. \quad (1.52)$$

Это означает, что величина интеграла  $\int_{\text{к}}^{\text{н}} \frac{dy}{y - y^*}$ , определенного графически, и является определением ЧЕП графически.

При необходимости подобные зависимости, как (1.47–1.52) для массообменного аппарата, можем получить для жидкой фазы при расходе  $L$  и содержании распределяемого компонента в ней:

$$H = \frac{L}{K_x \cdot S \cdot a} \int_{x_H}^{x_K} \frac{dx}{x^* - x} = \frac{G}{K_x Sa} \cdot \frac{x_K - x_H}{\Delta x_{cp}} \quad (1.53)$$

$$n_{ox} = \frac{L}{K_x \cdot S \cdot a} \quad (1.54)$$

$$n_{ox} = \int_{x_H}^{x_K} \frac{dx}{x^* - x} = \frac{G}{K_x Sa} \cdot \frac{x_K - x_H}{\Delta x_{cp}}, \quad (1.55)$$

откуда получаем:

$$H = h_{ox} \cdot n_{ox}, \quad (1.56)$$

где  $n_{ox}$  — число переноса в жидкой фазе.

При расчете процессов ЧЕП и ВЕП в массообменных аппаратах с двумя компонентами-носителями в формулы расставляют не расходы фаз, а расходы компонентов-носителей. То есть состав фаз определяют с применением относительного содержания (долей) распределяемого компонента.

### 1.15. ОСОБЕННОСТИ РАСЧЕТА МАССООБМЕННЫХ АППАРАТОВ СО СТУПЕНЧАТЫМ КОНТАКТОМ ФАЗ

Обычно массообменные аппараты со ступенчатым контактом фаз (тарелки в ректификационной колонне, абсорберы и т. п.) — это аппараты с противоточной подачей фаз. Фазы в этих аппаратах контактируют последовательно по всей высоте аппарата на контактных ступенях (тарелках).

После контакта, например, газовой фазы на ступени с жидкостью, газ поднимается вверх для последующего контакта и взаимодействия на вышерасположенной ступени (тарелке), а вторая фаза, жидкая, подаваемая сверху аппарата поступает на нижерасположенную ступень (тарелку).

Для оценки глубины процесса прохождения массообмена между фазами на каждой ступени существует такое понятие, как эффективность ее или КПД процесса. Эффективность массообмена на каждой ступени контакта  $E$  между фазами наиболее часто численно выражают по модели Мэрффри. Эффективность ступени по Мерффри — это отношение

изменения содержания распределяемого компонента в данной фазе на данной ступени массообмена к наиболее возможно высокому изменению содержания распределяемого компонента.

Для газа, являющегося отдающей фазой распределяемого компонента, эффективность ступени контакта (рис. 1.4) между фазами  $E_y$  определяется формуле

$$E_y = \frac{Y_n - Y_{n+1}}{Y_n - Y_n^*}, \quad (1.57)$$

где  $y_n, y_{n+1}$  — содержание распределяемого компонента в газовой фазе на вводе и выводе из ступени контакта фаз под номером  $n$  массообменного аппарата;  $Y_n^*$  — равновесное содержание распределяемого компонента на вводе в ступень  $n$  для контакта в газовой фазе.

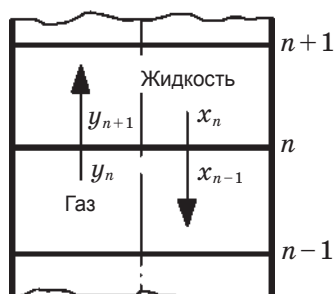


Рис. 1.4. К пояснению понятия «эффективность ступени контакта фаз»

Эффективность для жидкой фазы  $E_x$  также определяется аналогичными формулами:

$$E_x = \frac{Y_{n-1} - Y_n}{Y_n^* - Y_n}, \quad (1.58)$$

где  $x_n, x_{n-1}$  — содержание распределяемого компонента в жидкой фазе на вводе и выводе из ступени контакта фаз под номером  $n$  массообменного аппарата;  $x_n^*$  — равновесное содержание распределяемого компонента на вводе в ступень  $n$  для контакта в жидкой фазе.

Эффективность работы каждой ступени контакта фаз на массообменном аппарате применяется для определения (проведения расчета) количества действительных ступеней в аппарате. Для этого эффективность ступени связывают с коэффициентом извлечения (поглощения)  $\varphi$  для аппарата, который рассчитывается по формуле:

$$\varphi = \frac{y_n - y_k}{y_n - y_k^*}, \quad (1.59)$$

где  $y_n, y_k$  — содержание распределяемого компонента в газовой фазе на вводе и выводе газа из массообменного аппарата соответственно;  $y_k^*$  — равновесная концентрация распределяемого компонента в газовой фазе на выходе с аппарата.

Для массообменного аппарата с противотоком при условии  $y_k^* = mx_n$  формула примет вид:

$$\varphi = \frac{y_{\text{н}} - y_{\text{к}}}{y_{\text{н}} - mx_{\text{н}}}, \quad (1.60)$$

где  $m$  — коэффициент распределения компонента как по газовой, так и по жидкой фазе;  $x_{\text{н}}$  — содержание распределяемого компонента в жидкой фазе при вводе ее в массообменный аппарат.

Анализ содержания распределяемого компонента при выходе из ступеней контакта фаз показывает, что число ступеней определяется по зависимости:

$$N = \frac{\lg \frac{A(1-\varphi)}{A-\varphi}}{\lg \left[ 1 - E_y \left( 1 - \frac{1}{A} \right) \right]}, \quad (1.61)$$

где  $A = \frac{L}{mG}$  — фактор массопередачи.

Для проведения расчета числа ступеней контакта фаз в массообменном аппарате введено понятие теоретической ступени контакта фаз (теоретической тарелки). Теоретическая ступень контакта фаз — это предполагаемый гипотетически участок аппарата, где полностью происходит перемешивание фаз и на выходе из этого участка имеем равновесный состав. На этом участке принимаем, что эффективность теоретической тарелки равна единице ( $E_m = 1$ ).

Тогда при известной (или заданной) степени извлечения распределяемого компонента  $\varphi$  число теоретических ступеней контакта в массообменном аппарате  $N_m$  будет равно:

$$N_m = \frac{\lg \frac{A(1-\varphi)}{A-\varphi}}{m \cdot \lg \left[ 1 - E_y \left( 1 - \frac{1}{A} \right) \right]}. \quad (1.62)$$

Количество теоретических тарелок также можно определить графически с помощью  $x$ - $y$ -диаграммы.

Для этого в координатах  $x$ - $y$  строят равновесную диаграмму  $y^* = f(x)$  и рабочую  $y = f(x)$  линию (см. рис. 1.5).

Любая вертикальная линия между равновесной и рабочей линиями — это есть не что иное, как графическое отображение движущей силы в газовой фазе в одном определенном сечении массообменного аппарата.

Любая горизонтальная линия между равновесной и рабочей линиями — это графическое отображение движущей силы в жидкой фазе.

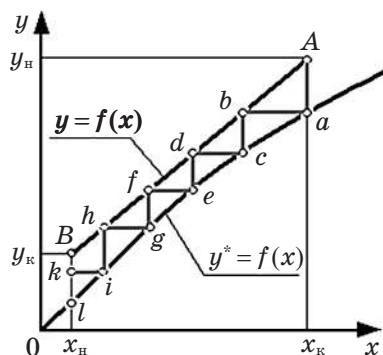


Рис. 1.5. Графическое отображение числа теоретических ступеней контакта фаз

Графическое отображение теоретических ступеней контакта фаз начинают с начальной концентрации в газовой фазе (когда количество распределяемого компонента максимальна) — с точки  $A$  с координатами  $x_k$  и  $y_n$ . Из точки  $A$  направим вертикальный отрезок до соприкосновения с линией равновесия и обозначим эту точку  $a$  ( $x_k$ ;  $y_n^*$ ). Потом из точки  $a$  направим горизонтальную линию до соприкосновения с рабочей линией. Точку соприкосновения обозначим буквой  $b$ . Ломаная линия  $Aab$  — это графическое отображение процесса изменения концентраций распределяемого компонента в обеих фазах на одной теоретической ступени кон-

такта фаз. Если продолжать рисовать от точек соприкосновения рабочей и равновесной линий аналогично такие же ломаные линии ( $bcd$ ,  $def$  и т. д.) до концентрации  $y_k$ , то получим число теоретических ступеней контакта фаз в массообменном аппарате  $N_m$ . Число действительных ступеней контакта в массообменном аппарате определяют по формуле:

$$N = \frac{N_m}{E}, \quad (1.63)$$

где  $E$  — это средняя эффективность ступени контакта фаз в массообменном аппарате.

Применяя диаграмму  $x$ – $y$ , графически также можно определить количество действительных ступеней контакта.

Однако для того, чтобы дополнительно построить кинетическую кривую, необходимо иметь данные по локальной эффективности ступеней контакта.

На практике для более точного расчета массообменных аппаратов используют трудоемкие итерационные способы, например, ступенчато для каждой ступени контакта фаз (для каждой тарелки массообменного аппарата). Сущность этого способа в том, что учитывают множество факторов, которые реально оказывают влияние на процессы массообмена, такие как:

- а) состав фаз на входе в 1-ю ступень контакта фаз (тарелку);
- б) условия равновесия фаз при данной температуре и давлении;
- в) поверхность контакта фаз;
- г) движущая сила процесса;

д) количество распределяемого компонента и перенесенного из фазы в фазу, а в конечном счете состав фаз на выходе их из ступени.

Исходные составы фаз на выходе из ступени с точками для расчетов последующих ступеней аппарата. Так от ступени до следующей ступени контакта фаз и ведут расчет до достижения заданных параметров для всего аппарата.

### 1.16. МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС ПРОЦЕССА МАССОПЕРЕДАЧИ

Для примера возьмем схему абсорбера, работающего в режиме противотока (см. рис. 1.3 на с. 17).

С верха аппарата подается жидкость с расходом  $L_n$  (кг/с), в котором находится  $X_n$  весовой доли распределяемого компонента, а с низа аппарата мы получаем  $L_k$  (кг/с) этой же жидкой фазы с концентрацией  $X_k$  весовой доли распределяемого компонента.

В низ аппарата подаем, например, газовую смесь с расходом  $G_n$  (кг/с), в котором находится  $Y_n$  весовой доли распределяемого компонента, а с верха аппарата мы получаем  $G_k$  (кг/с) этой же жидкой фазы с концентрацией  $Y_k$  весовой доли распределяемого компонента.

Получаем уравнение материального баланса:

$$G_n + L_n = G_k + L_k$$

Если выразить это уравнение через распределенный компонент между фазами, то уравнение примет вид:

$$G_n Y_n + L_n X_n = G_k Y_k + L_k X_k.$$

Учитывая, что расходы поглотителя и газа по высоте колонны (аппарата) постоянны, т. е.  $L_n = L_k$  и  $G_n = G_k$ , получаем уравнение материального баланса при массопередаче, которое имеет вид:

$$G(Y_n - Y_k) = L(X_k - X_n). \quad (1.64)$$

То есть для произвольного сечения аппарата расходы фаз будут  $G$  и  $L$ , а концентрации распределяемого компонента в данный момент будут равны  $Y$  и  $X$ , поэтому материальный баланс будет иметь вид:

$$G_n + L = G + L_k,$$

а по распределяемому компоненту материальный баланс будет иметь вид:

$$G_n Y_n + L X = G Y + L_k X_k.$$

Находим значение  $y$ :

$$y = \frac{L}{G} \cdot X + \frac{G_H \cdot Y_H - L_K \cdot X_K}{G}. \quad (1.65)$$

Формула (1.65) является *рабочей линией* для произвольного сечения аппарата, показывающей связь между содержанием распределяемого компонента между фазами.

В случае, когда концентрации фаз по высоте аппарата не сильно меняются, и учитывая, что на производстве мало меняются расходы фаз по высоте аппарата, то есть можно принять  $L = \text{const}$ ,  $G = \text{const}$ . При  $L_K = L$ , а  $G_H = G$ , формула (1.65) примет вид:

$$y = \frac{L}{G} \cdot x + \left( y_H - x_K \cdot \frac{L}{G} \right). \quad (1.65a)$$

Введя обозначения в формулу (1.65a):

$$A = \frac{L}{G} \text{ и } B = \left( y_H - x_K \cdot \frac{L}{G} \right),$$

получаем:

$$Y = A \cdot X + B. \quad (1.65b)$$

Формулы (1.65a) и (1.65b) являются уравнениями рабочей линии, которые применяются при расчетах массообменных процессов.

То есть рабочая линия в массообменных процессах выглядит как прямая, которая наклонена под углом к горизонту, тангенс угла которого равен « $A$ » и отсекает на оси ординат отрезок равный, « $B$ ».



## АБСОРБЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АППАРАТЫ

Абсорбцией называют процесс селективного поглощения определенного «вредного газа» (или нескольких вредных нежелательных газов) из смеси подаваемых в абсорбер газов жидкими поглотителями (абсорбентами).

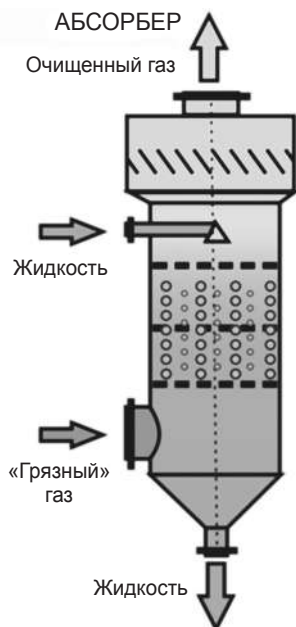
В случае, когда поглощаемый газ не вступает в химическое взаимодействие с поглощающей жидкостью (абсорбентом), то такой процесс поглощения (абсорбция) называют физической абсорбцией. Если же поглощаемый газ вступает в химическое взаимодействие с поглощаемой жидкостью, образуя химическое соединение, то такой процесс называют хемосорбцией.

Абсорбцию используют в самых разных отраслях промышленности и в том числе для селективного поглощения «вредных газов» и осушки газов.

Для эффективного поглощения из смеси газов, *вредных газов* (в основном для селективного поглощения кислых газов  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$



Рис. 2.1. Основные типы абсорберов



**Рис. 2.2.**  
Принципиальная схема  
абсорбционной колонны

в нефтегазовой отрасли) жидкими поглотителями между исходным газом и жидкостью (поглотителем) должна быть создана развитая поверхность.

По способу создания в аппарате (абсорбере) этой развитой поверхности для непосредственного контакта между газом и поглотителем, в разное время были созданы множество различных абсорберов. Классификация абсорберов представлена на рис. 2.1.

Это прежде всего поверхностные, барботажные, насадочные, распыливающие абсорберы.

Десорбцией называют процесс выделения поглощенных газов из абсорбента (обратный процесс абсорбции).

**Абсорбер** — это аппарат, в котором происходит процесс избирательного поглощения газов (абсорбция) из смеси газов.

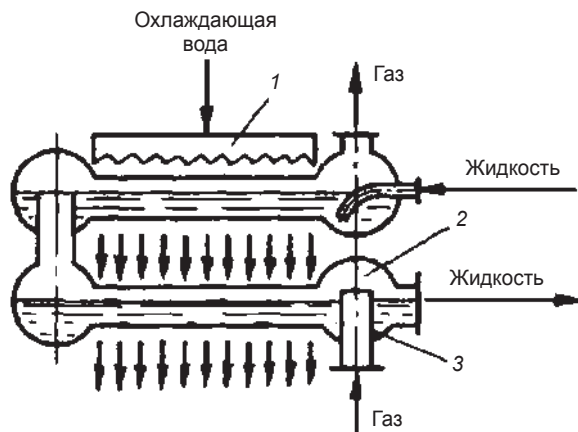
Принцип работы абсорберов основан на селективном поглощении определенных газов, пыли, влаги из исходной смеси, и один и тот же вне зависимости от того, вертикальный или горизонтальный у нас абсорбер. Для увеличения поверхности контакта между газом и жидким раствором в абсорбер подается жидкость в виде микропенки (в тарельчатых и насадочных) или в виде тумана (в Вентури).

## 2.1. ПОВЕРХНОСТНЫЕ АБСОРБЕРЫ

В абсорберах данного типа поверхностью контакта газа и жидкости может быть зеркало неподвижной жидкости (поглотителя), или движущиеся жидкости, или зеркало направленно движущейся жидкости в виде пленки.

## 2.2. АБСОРБЕРЫ С СОПРИКОСНОВЕНИЕМ ФАЗ НА ПОВЕРХНОСТИ ЗЕРКАЛА ЖИДКОСТИ

Поверхностные абсорберы применяются в случае, когда имеем дело с газом с высокой растворимостью в растворе (например, для поглощения водой газообразного хлористого водорода). В поверхностных абсорберах газ проходит над зеркалом медленно протекающей или неподвижной жидкости (рис. 2.3). В этих аппаратах жидкость и газ проходят противотоком, и для увеличения степени селективного поглощения газа



**Рис. 2.3.** Оросительный поверхностный абсорбер с водяным охлаждением: 1 — распределитель потока охлаждающей воды; 2 — трубопровод; 3 — порог

проектируют последовательное соединение (один над другим) между собой поверхностных абсорберов.

Процесс абсорбции сопровождается нагревом исходного раствора (экзотермические реакции), и для отвода избыточного тепла предусматривают систему охлаждения хладагентом (вода, этиленгликоль и т. п.).

## 2.3. ПЛЕНОЧНЫЕ АБСОРБЕРЫ

В этих абсорберах поверхностью контакта для поглощения газа жидкостью является зеркало жидкости, стекающей по твердой вертикальной стенке в виде тонкой пленки. Степень поглощения газов в пленочных абсорберах существенно выше (эффективнее), чем в поверхностных абсорберах и они более компактны (рис. 2.4–2.6).

Имеется несколько разновидностей пленочных абсорберов, и наиболее широкое распространение получили:

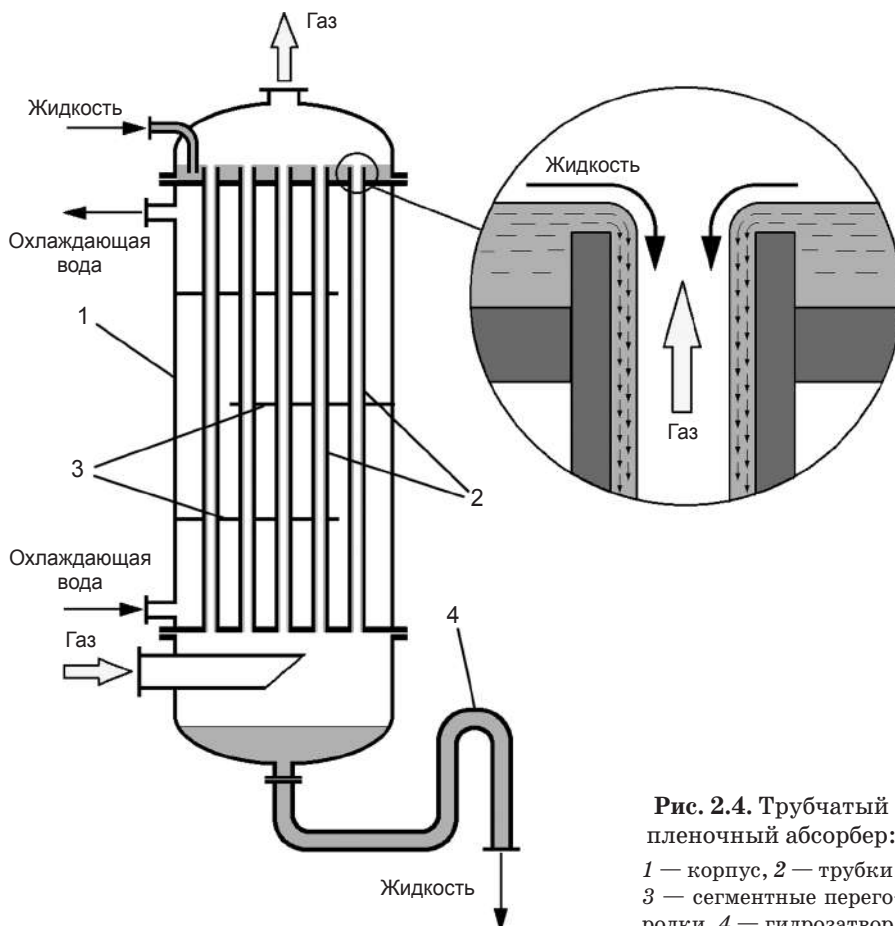
### 2.3.1. ТРУБЧАТЫЕ АБСОРБЕРЫ

Достоинства трубчатого абсорбера пленочного типа:

- а) низкое гидравлическое сопротивление, по сравнению к другими абсорберами (тарельчатыми, насадочными);
- б) высокая движущая сила процесса абсорбции за счет противотока;
- в) возможность удаления избыточного тепла из технологического процесса.

Недостатки трубчатого абсорбера пленочного типа:

- а) трудности осуществления процесса равномерной подачи жидкости в трубки в виде пленки;



**Рис. 2.4.** Трубчатый пленочный абсорбер:  
1 — корпус, 2 — трубки,  
3 — сегментные перегородки, 4 — гидрозатвор

б) относительно небольшая площадь поверхности контакта жидкости с газом, и поэтому для увеличения максимального извлечения газа из смеси газов, применяют несколько абсорберов (несколько ступеней).

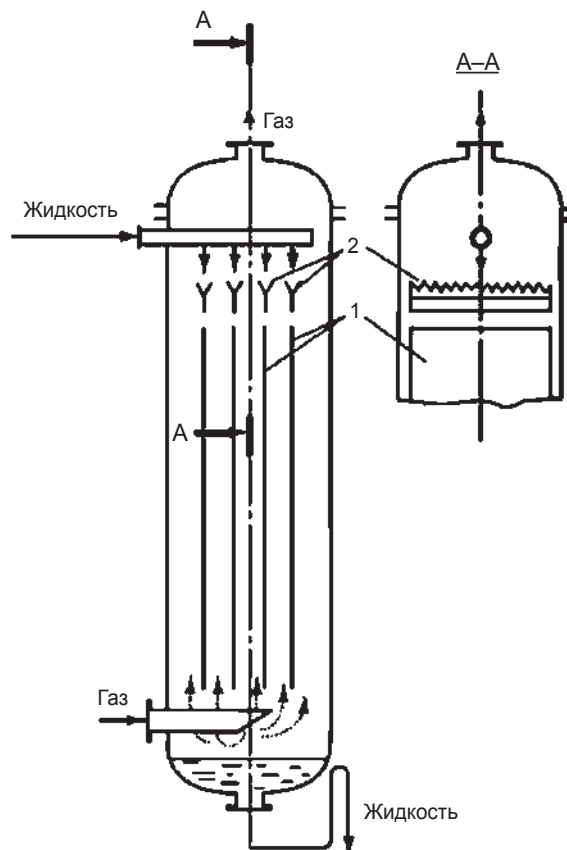
*Трубчатый абсорбер* (рис. 2.4) по конструктивному исполнению похож на одноходовой кожухотрубчатый теплообменник. Абсорбент (жидкость) подается сверху на трубную решетку и, равномерно распределенный по трубам 2 в виде тонкой пленки, стекает вниз, а снизу навстречу жидкости в абсорбер на нижнюю трубную решетку подается исходный газ. Для отвода избыточного тепла в межтрубную поверхность абсорбера (теплообменника) подается хладагент.

Пленочные противоточные абсорберы эксплуатируются при скоростях газа 3–6 м/с, чтобы не допустить начала захлебывания поглощающего раствора и выноса его с газом.

Для противоточных пленочных абсорберов характерно небольшое гидравлическое сопротивление, так как в пленочных аппаратах отсутствуют потери напора, связанные с преодолением местных сопротивлений. Это одна из причин почему пленочные противоточные абсорберы нашли применение для очистки газа с большой производительностью по газу при небольших гидравлических сопротивлениях.

### 2.3.2. АБСОРБЕРЫ С ПЛОСКОПАРАЛЛЕЛЬНОЙ ИЛИ ЛИСТОВОЙ НАСАДКОЙ

Абсорбер с плоскопараллельной (листовой) или волнистой насадкой представлен на рис. 2.5, где внутри абсорбера смонтирован пакет вертикальных листов (листовая насадка) 1, изготовленных из самых различных материалов: металл, пластмасса, различная ткань, натянутая на металлический каркас, и др.

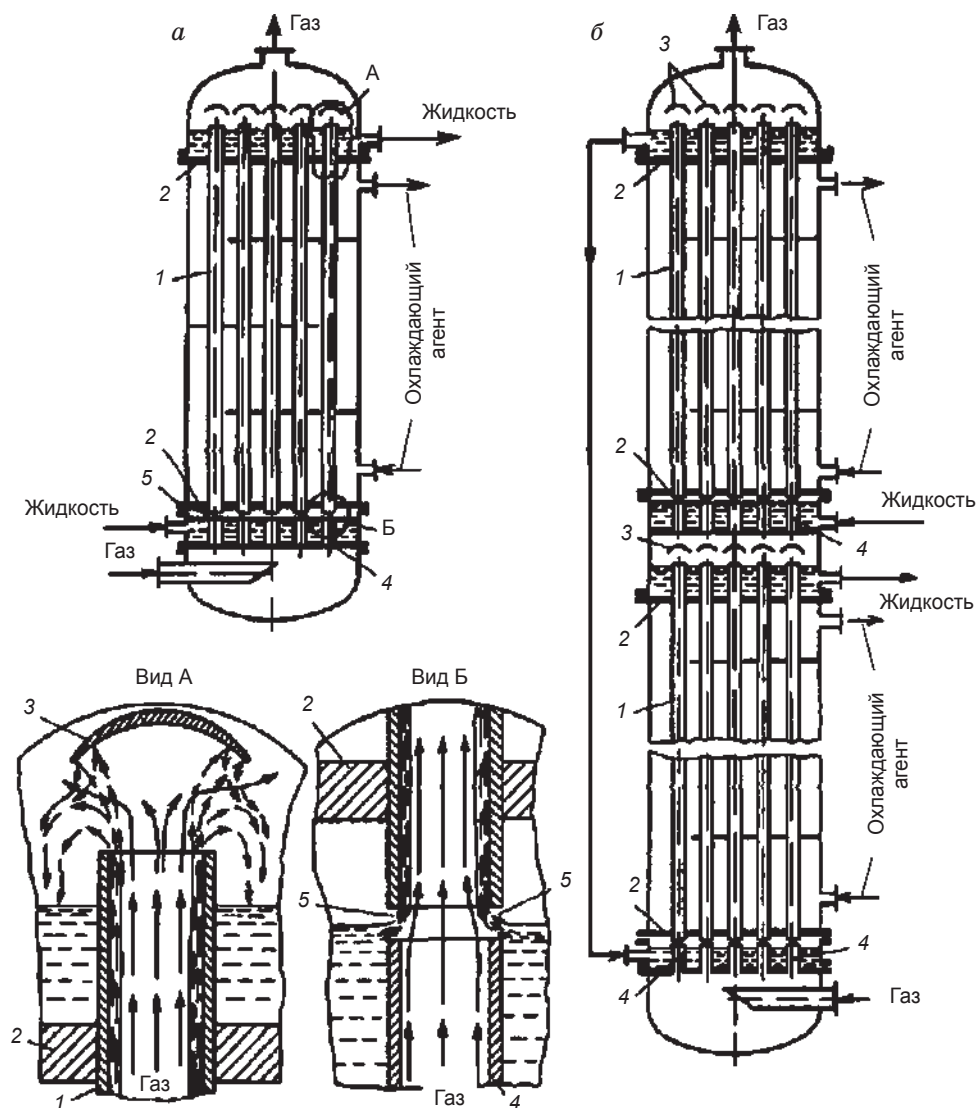


**Рис. 2.5.** Пленочный абсорбер с плоскопараллельной насадкой:

1 — листовая насадка; 2 — желобчатый распределитель жидкости

## 2.3.3. АБСОРБЕРЫ С ВОСХОДЯЩИМ ДВИЖЕНИЕМ ПЛЕНКИ ЖИДКОСТИ

Пленочный абсорбер с восходящим движением пленки жидкости представлен на рис. 2.6. Он состоит из пучка вертикальных труб *1* в трубной решетке *2*. Газ подается в абсорбер через распределительную трубу,



**Рис. 2.6.** Пленочные абсорберы с восходящим движением жидкости:

*а* — одноступенчатый абсорбер; *б* — двухступенчатый абсорбер; узел *А* — схема движения фаз на выходе из труб; узел *Б* — схема движения фаз на входе в трубы; *1* — трубки в абсорбере; *2* — трубные решетки абсорбера, где *3* — брызгоотбойники или сепарационные устройства; *4* — распределительные патрубки, *5* — щели для подачи абсорбента

а жидкость (абсорбент) тоже подается снизу через щели 5 (см. узел В). Газ и жидкость в абсорбер подается с такой скоростью, чтобы увлечь с собой вверх жидкость в виде пленки. Такой режим работы абсорбера называют режимом восходящего прямотока абсорбера. На выходе из трубок 1 жидкость отделяется от газа и попадает на верхнюю трубную решетку, откуда и выводится. Для снижения капельного уноса жидкости с отходящим газом в верхней части абсорбера проектируют систему сепарации или брызгоотбойники 3. Для отвода избыточного тепла и чтобы процесс абсорбции проходил в оптимальном режиме при низких температурах, предусматривается отвод тепла хладагентом, подавая в межтрубное пространство абсорбера хладагент. Для увеличения степени селективного извлечения газа (примесей) из исходного газа применяют многоступенчатую абсорбцию с восходящим движением пленки жидкости.

На рис. 2.7б представлен 2-ступенчатый пленочный абсорбер с восходящим движением абсорбента (жидкости), у которого каждая ступень работает в режиме прямотока, в то время как в целом в системе газ и жидкость движутся противотоком. Использование многоступенчатых абсорберов с восходящим потоком жидкости усложняет их конструкцию. Однако эти абсорберы можно эксплуатировать с очень высокими скоростями газа ( $\approx 10$  м/с), при высоких давлениях и соответственно с высокими коэффициентами массопередачи. Существенным недостатком при этих режимах является сильно возросшее гидравлическое сопротивление в системе. Это обстоятельство и является причиной не широкого использования этих абсорберов для проведения процесса абсорбции при небольших давлениях в системе.

## 2.4. НАСАДОЧНЫЕ АБСОРБЕРЫ

В нефтяной и газовой отрасли наиболее широкое распространение получили насадочные абсорберы (колонны).

Это вертикальные колонны, наполненные насадкой — различными твердыми элементами самой различной формы. Основное назначение насадки — это увеличение поверхности межфазового контакта газа с жидкостью в виде тонкой пленки по всему объему насадки.

К насадке, используемой в абсорберах, предъявляются ряд требований:

- а) иметь высокоразвитую поверхность в единице объема;
- б) хорошей смачиваемостью орошаемой жидкостью;
- в) иметь небольшое гидравлическое сопротивление газовому потоку;
- г) распределять орошаемую жидкость равномерно по всей поверхности насадки в виде пленки;

- д) обладать высокой механической и химической стойкостью к воздействию абсорбента и газа;
- е) иметь наименьший удельный вес и низкую стоимость.

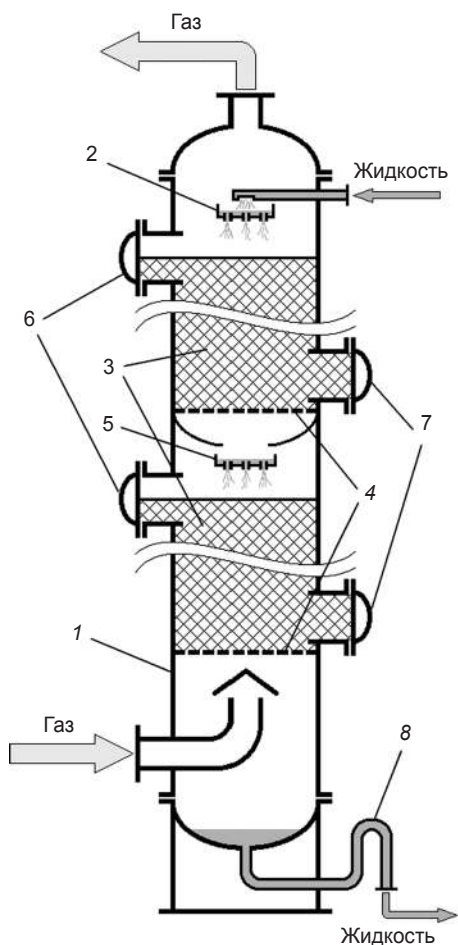
Совершенной насадки на все случаи не существует, поэтому выбор насадки каждый раз обусловлен конкретными условиями эксплуатации, исходного состава газа и т. п.

Насадка 3 в абсорбер (колонну) 1 (рис. 2.7) загружается на опорные решетки 4, изготовленные из цилиндрических прутьев. Также сверху насадка в абсорбере закрывается решеткой. Расстояния между прутьями проектируют с расчетом, чтобы была возможность для прохождения газа и слива абсорбента (жидкости), которая должна равномерно орошать насадку 3 по всему сечению аппарата в виде тонкой пленки по развитой поверхности насадки и стекать вниз. Поэтому насадочные аб-

сорберы можно рассматривать как одну из разновидностей пленочных абсорберов.

Опыт эксплуатации насадочных абсорбционных колонн показал, что равномерного распределения потока жидкости по всей высоте и по всему сечению абсорбера на поверхности насадки не достигается, и объясняется это пристеночным эффектом.

Пристеночный эффект заключается в том, что подаваемая сверху жидкость в центральную часть абсорбера от насадки к нижележащей насадке по всей высоте насадки направляется к периферии абсорбционной колонны и через определенную высоту насадки может течь вдоль стенки абсорбера, тогда как центральная часть насадки в абсорбере остается не орошаемой. Это объясняется тем,



**Рис. 2.7.** Насадочный пленочный абсорбер:

1 — корпус; 2 — распределительная тарелка; 3 — сегменты насадки; 4 — опорные решетки; 5 — перераспределительные тарелки; 6 — люки для загрузки насадки; 7 — люки для выгрузки насадки; 8 — гидрозатвор



что, когда загружается насадка в абсорбер, основная ее часть оказывается более плотно расположена в центральной части абсорбера.

Для исключения пристеночного эффекта в абсорберах насадочное пространство делят на секции (слои) через каждые 2–3 метра по высоте колонны и проектируют между секциями перераспределители жидкости по высоте абсорбера, в которых собирают жидкость и снова распределяют ее по сечению абсорбера.

При перетекании жидкости вниз с одного элемента насадки на другой пленочный режим срывается и может перейти на нижележащие слои насадки в виде брызг, капель или струй.

Основными характеристиками насадки в абсорбере является ее удельная поверхность  $\alpha$  ( $\text{м}^2/\text{м}^3$ ) и свободный объем  $\epsilon$  ( $\text{м}^3/\text{м}^3$ ) в объеме насадки. Свободный объем (порозность насадки) занимаемой насадкой определяется заполнением водой объема насадки. Отношение объема воды к объему, занимаемому насадкой, равно величине  $\epsilon$ . Эквивалентный диаметр пор (каналов) в насадке, как и для зернистого слоя, определяют по формуле

$$d_p = \frac{4S_{\text{св}}}{\alpha} = \frac{4\epsilon}{\alpha}. \quad (2.1)$$

Чем больше свободный объем насадки (порозность насадки), тем ниже гидравлическое сопротивление в абсорбционной колонне.

#### 2.4.1. ВОЗМОЖНЫЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ РЕЖИМЫ В НАСАДОЧНЫХ АБСОРБЕРАХ

Насадочные абсорберы могут работать в четырех гидродинамических режимах. Эти режимы представлены на графике (рис. 2.9), показывающем зависимость гидравлического сопротивления орошаемой насадки от фиктивной скорости газа в абсорбционной колонне.

1. *Пленочный* характерен при низких плотностях орошаемой жидкости (абсорбента) и небольших скоростях газа. При этом количество жидкости на поверхности насадки не зависит от скорости газа. Первый

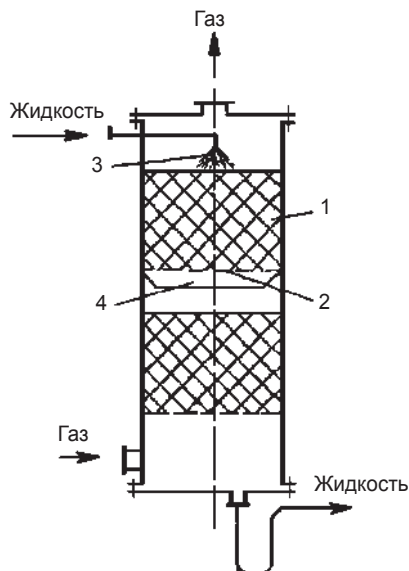
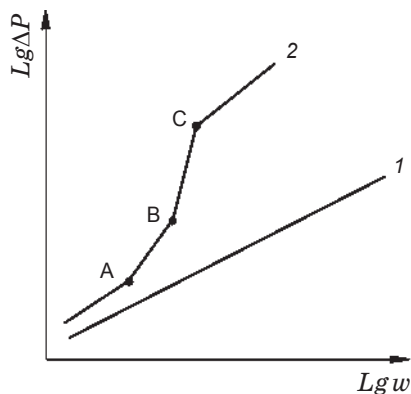
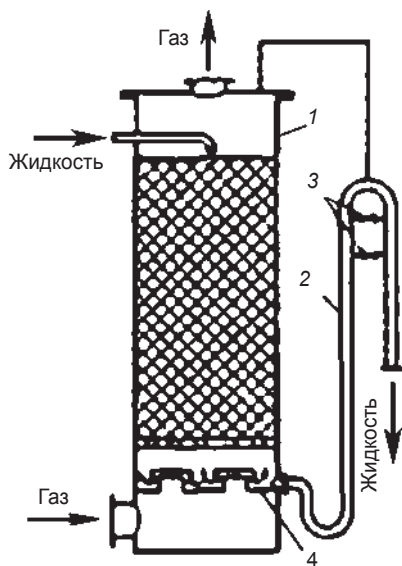


Рис. 2.8. Насадочный абсорбер:

1 — насадка, 2 — нижняя опорная решетка, на которую загружена насадка, 3 — распыляющее устройство, 4 — перераспределитель жидкости на нижнюю секцию насадки



**Рис. 2.9.** Зависимость гидравлического сопротивления слоя насадки от фиксированной скорости газа при различных гидродинамических режимах ( $L = \text{const}$ ):  
1 — при сухой насадке, 2 — при орошаемой насадке  $Lg\Delta P$



**Рис. 2.10.** Эмульгационный насадочный абсорбер:  
1 — абсорбер, 2 — гидравлический затвор, 3 — арматура, 4 — распределительное устройство (тарелка) жидкости

пленочный режим в абсорбере заканчивается в переходной точке (точка А, рис. 2.9) (точка подвисяния).

2. *Режим подвисяния*, который происходит из-за увеличения скорости газа и противотока фаз (жидкости и газа) в абсорбере, следствием чего является увеличение количества жидкости на поверхности насадки по высоте из-за торможения скорости истечения жидкости газовым потоком. Режим подвисяния — это уже не спокойное истечение жидкости по поверхности насадки, и в этом режиме характерны завихрения части жидкости. Подвисяние жидкости возникает при увеличении скорости газа, следствием чего является более увеличенная поверхность насадки, смоченная жидкостью, и более высокая интенсивность процесса массопередачи. Режим подвисяния заканчивается в точке В (2-я переходная точка на графике рис. 2.9).

3. *Режим эмульгирования* в абсорбере появляется в результате набора жидкости в свободном объеме насадки из-за более высокой скорости газа и схож с газо-жидкостной эмульсией (барботаж).

При этом в свободном объеме насадки будет накапливаться жидкость до той поры, пока сила трения между стекающей вниз жидкостью и поднимающимся снизу газом в абсорбере не уравнивает силу тяжести жидкости, находящейся в насадке, и в абсорбере появляется газо-жидкостная дисперсная система, напоминающая по внешнему виду барботажный слой (газожидкостную эмульсию). При режиме эмульгирования резко возрастает гидравлическое сопротивление абсорбционной колонны — линия ВС на рис. 2.9. Режим эмульгирования — это

режим максимальной массопередачи и высокой эффективности насадочных абсорбционных колонн. Эффект массопередачи увеличивается не столько благодаря развитой поверхности насадки, сколько из-за барботажа (перемешивания) газа в виде пузырьков сквозь жидкость. Однако при работе абсорбционной колонны в режиме *эмульгирования* значительно возрастает гидравлическое сопротивление.

4. *Режим уноса жидкости* из аппарата газовым потоком. На графике это точка С и выше этой точки. Этот режим не имеет практического применения и нежелательный процесс при абсорбции.

Наиболее рациональный гидродинамический режим подбирается для абсорбционной колонны, каждый раз исходя из конкретных условий, и определяется технико-экономическим расчетом.

Режим подвисяния и эмульгирования желательно использовать на абсорберах высокого давления, когда высокое гидравлическое сопротивление не имеет существенного значения.

Для насадочных абсорберов низкого давления, например, работающих при атмосферном давлении или чуть выше атмосферного, режим подвисяния и эмульгирования невозможен из-за высокого гидравлического сопротивления, и в таких абсорберах целесообразно работать в пленочном режиме.

Для повышения эффективности абсорберов применяют специальные конструкции насадочных колонн с затопленной жидкостью насадкой, называемых *эмульгационными* колоннами (рис. 2.11).

В абсорбционной колонне 1 режим эмульгирования поддерживают с помощью гидрозатвора 2. Высоту газожидкостной эмульсии в абсорбере поддерживают арматурой 3. Для более равномерной подачи газа по сечению насадки снизу предусматривается тарелка 4.

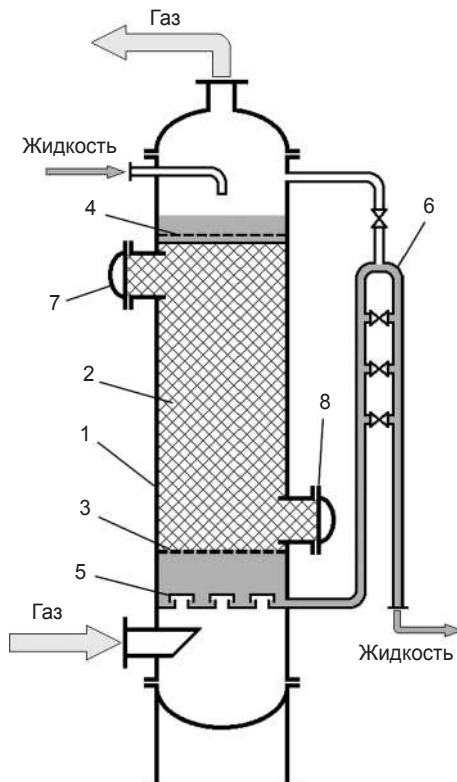


Рис. 2.11. Эмульгационный абсорбер с затопленной насадкой:

1 — корпус; 2 — насадка; 3 — опорная решетка; 4 — сетка, фиксирующая насадку; 5 — газораспределительная тарелка; 6 — гидрозатвор; 7 — люк для загрузки насадки; 8 — люк для выгрузки насадки

Максимальная производительность на насадочных абсорберах, работающих в режиме пленки, — это точка эмульгирования (инверсии).

Фиктивная скорость  $W_3$  газа при максимальной производительности насадочного абсорбера по газу определяется по формуле

$$L_g = \left( \frac{W_3^2 \cdot \alpha}{g \cdot S_{св}^3} \cdot \frac{\rho_r}{\rho_{ж}} \cdot \mu_{ж}^{0,16} \right) = 0,079 - 1,75 \left( \frac{L^*}{G^*} \right)^{\frac{1}{4}} \left( \frac{\rho_r}{\rho_{ж}} \right)^{\frac{1}{8}}, \quad (2.2)$$

где  $S_{св}$  — свободное сечение насадки в абсорбционной колонне,  $\text{м}^2/\text{м}^2$ ;  $\alpha$  — удельная поверхность насадки,  $\text{м}^2/\text{м}^3$ ;  $L^*$  и  $G^*$  — расходы жидкости и газа,  $\text{кг}/\text{с}$ .

Из формулы (2.2) можно сделать вывод, что с увеличением расхода жидкости (плотности орошения), увеличением вязкости жидкости — уменьшается скорость газа.

Механизм процесса подвисяния и захлебывания жидкости к абсорбционной колонне на насадке происходит из-за относительно высокой скорости потока газа, которая поступает в колонну противотоком жидкости, которая подается сверху абсорбционной колонны.

В начале постепенно происходит увеличение толщины жидкости на поверхности насадки, а потом наступает такой режим, что каналы поступления газа в жидкости постепенно закрываются.

Установлено, что:

а) при снижении расхода газа и увеличении количества жидкости для орошения наступает захлебывание жидкости в абсорбционной колонне;  
б) порог захлебывания жидкости у более крупной насадки выше, чем у мелкой насадки, при одинаковом расходе орошения и количестве газа (скорость);

в) увеличение вязкости жидкости для орошения в абсорбционной колонне, как и уменьшение ее количества, приводит к снижению производительности по абсорбции газа.

Преимущества эмульгационного абсорбера:

1. Большая движущая сила процесса селективного поглощения «вредных газов» в слое жидкости при наличии насадки.

2. Возможность работы при различных расходах газа — возможность регулирования расхода газа или жидкости в зависимости от конкретных условий.

Недостатки эмульгационного абсорбера с затопленной насадкой:

1. Большое гидравлическое сопротивление в колонне;  
2. Невозможность отвода избыточного количества теплоты при экзотермических реакциях поглощения «вредных газов» (хемосорбции).

#### 2.4.2. СУЩЕСТВУЮЩИЕ ВИДЫ НАСАДОК, ИХ ПРЕИМУЩЕСТВА И НЕДОСТАТКИ

Выбор насадки зависит от ряда технических требований, которым она должна отвечать:

- 1) обладать большой развитой поверхностью в единице объема;
- 2) хорошей смачиваемостью орошаемой жидкостью;
- 3) иметь минимальное гидравлическое сопротивление газовому потоку;
- 4) распределять равномерно по площади насадки орошаемую жидкость;
- 5) быть химически стойкой и механически прочным к воздействию среды (орошаемой жидкости и газа);
- 6) иметь небольшой удельный вес;
- 7) невысокая цена.

Найти насадки, отвечающие всем вышеперечисленным техническим характеристикам достаточно проблематично, так как мы при этом сталкиваемся с рядом противоречий, например, увеличение удельной поверхности насадки повлечет за собой увеличение гидравлического сопротивления в абсорбере и снижение ее производительности по абсорбции.

В промышленности (химической, нефтехимической, нефтегазовой и т. д.) наиболее широкое распространение получили насадки в виде тонкостенных колец (кольца Рашига), у которых высота и диаметр равны и находятся в пределах 15–50 мм. Для изготовления насадки используют фарфор, керамику, сталь, пластмассы, дробленый кварц, кокс, дерево в виде кусков (25–100 мм), стеклянное волокно и т. д.

В случае использования колец размером более 75 мм рекомендуется держать расход жидкости для орошения не менее  $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с}$ , при других случаях держать расход жидкости орошения на насадку —  $2,2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с}$ .

Кольца большого диаметра (более 50 мм) для максимальной эффективности укладывают в абсорбере сдвинутыми относительно друг друга рядами. Такую насадку в аппарате называют *регулярной*.

Насадка, загружаемая навалом в абсорбер, называется *нерегулярной*.

Преимущества регулярной насадки по сравнению с *нерегулярной*:

1. Более высокие скорости газа, соответственно более высокая производительность абсорбера.
2. Небольшое гидравлическое сопротивление.

Недостатки регулярной насадки:

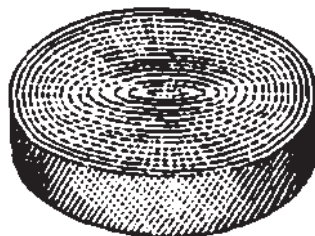
1. Требуются более сложные оросители.
2. Большие трудозатраты внутри абсорбера по укладке насадки.



Кольца Рашига навалом



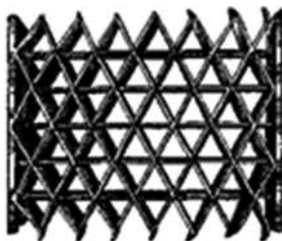
Правильно уложенные  
кольца с перегородками



Насадка Гудлое



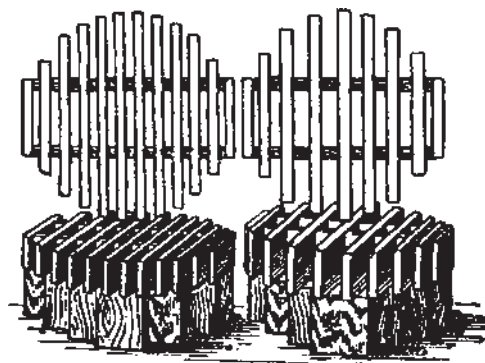
Кольца Палля



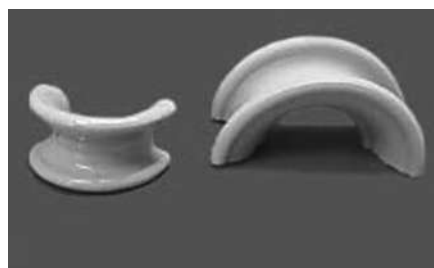
Насадка «Спрейпак»



Седла Берля



Хордовая насадка



Седла «Инталлокс»

**Рис. 2.12.** Внешний вид насадок

Характеристика некоторых типов насадок приведена в табл. 2.1.

Кольца Палля — это кольца с вырезами и внутренними выступами (рис. 2.14) с более развитой поверхностью, которые делают кольца Палля более эффективными относительно колец Рашига и обладают



меньшим гидравлическим сопротивлением. Их применяют, засыпая в абсорбер в навал.

Таблица 2.1

Характеристика некоторых типов насадок

Насадка	Размеры элемента*, мм	Удельная поверхность (f), м <sup>2</sup> /м <sup>3</sup>	Свободный объем (ε), м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>	Вес 1, м <sup>3</sup> насадки, кгс
Кольца Рашига керамические (навалом)	10×10×1,5	440	0,07	—
	15×15×2	330	0,7	690
	25×25×3	200	0,74	530
	50×50×5	90	0,785	530
Кольца Рашига керамические (правильно уложенные)	50×50×5	110	0,735	650
	80×80×8	80	0,72	670
	100×100×10	60	0,72	670
Кольца Рашига стальные (навалом)	15×15×0,5	350	0,92	660
	25×25×0,8	220	0,92	640
	50×50×1	110	0,95	430
Кольца Палля керамические стальные	25×25×3	220	0,74	610
	25×25×0,6	170	0,9	455
Седла Берля (керамические)	20	310	0,69	800
	25	250	0,70	720
Хордовая (деревянная)	10×100 (шаг в свету — 10)	100	0,55	210

\* Размеры колец: наружный диаметр × высота × толщина стенки.

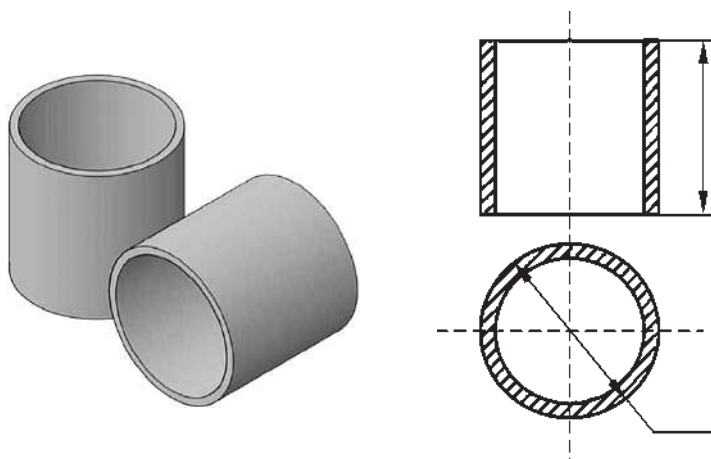


Рис. 2.13. Кольца Рашига, у которых диаметр равен высоте насадки

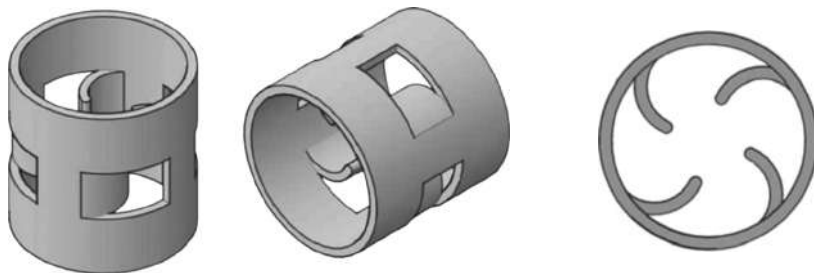


Рис. 2.14. Кольца Палля



Рис. 2.15. Кольца Лессинга

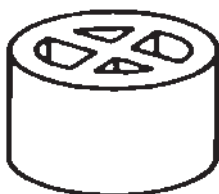


Рис. 2.15б. Кольца с крестообразной перегородкой

Кольца Лессинга — это те же кольца Рашига, но с внутренней перегородкой (см. рис. 2.15) — это увеличивает площадь контакта фаз.

Кольца с крестообразной перегородкой (рис. 2.15б) имеют существенно большую площадь контакта фаз с кольцами Рашига, но достаточно сложны в изготовлении и имеют меньший свободный объем.

### Седлообразные насадки

Седлообразные насадки имеют более развитую поверхность, например, седла Берля имеют на 25 % большую удельную поверхность по сравнению с кольцами Рашига и более равномерно распределяют орошаемую жидкость по сечению абсорбционной колонны. Седлообразные

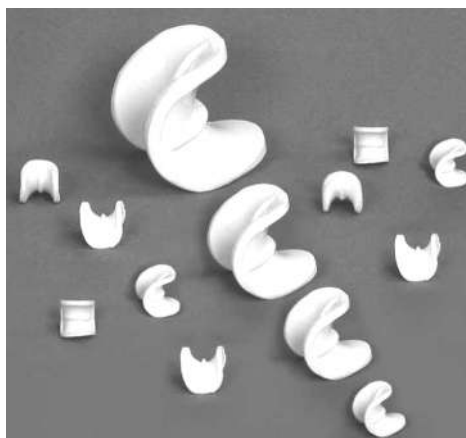


Рис. 2.16. Седла Берля





Рис. 2.17. Седла Инталокс

насадки изготавливаются из керамики и пластмассы и имеют более высокое гидравлическое сопротивление по колонне, и чем меньше они по размеру, тем выше гидравлическое сопротивление в колонне.

### Блочные насадки

Блочные насадки представляют собой пустотелые блоки больших размеров, изготовленные из керамики. Блоки имеют прямоугольную форму; в колонну их укладывают упорядоченно; являются регулярными насадками. В абсорбере блочную насадку укладывают упорядоченно рядами. Применяют блочную насадку при больших скоростях газа и когда не требуется высокая степень очистки газовой смеси. Блочную насадку изготавливают из металла, керамики, пластмассы (рис. 2.18).

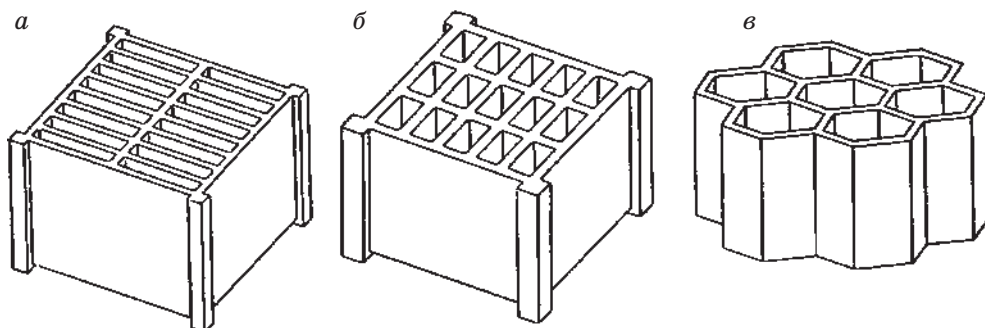


Рис. 2.18. Блочные насадки:

*a* — щелевые блоки; *б* — решетчатые блоки; *в* — сотовые блоки

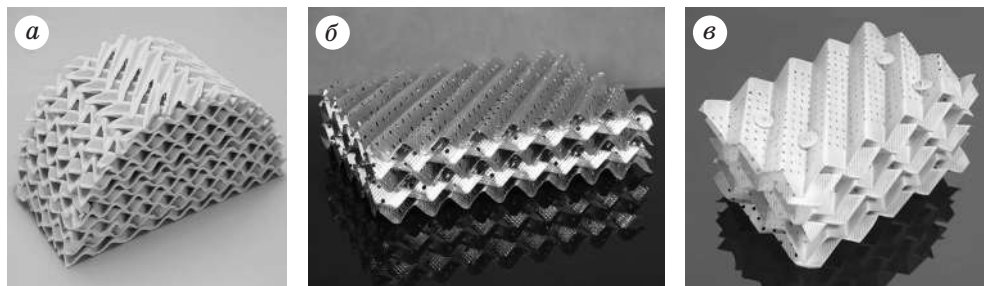


Рис. 2.19. Внешний вид блочных насадок:

*а* — керамической; *б* — металлической; *в* — пластмассовой

Преимущество блочной насадки — это меньшие трудозатраты по укладке внутри абсорбера, по сравнению с кольцами Рашига и по стоимости блочные насадки гораздо дешевле колец Рашига и является одним из перспективных видов насадок.

Типоразмеры блочных насадок: 50, 60, 80, 100, 120, 150.

Перспективной является металлическая сетчатая насадка «Спрей-пак», которая работает при скорости газа в абсорбере 2,5–3 м/с при низком гидравлическом сопротивлении 500–750 Па на 1 м высоты насадки.

Хордовая насадка (см. рис. 2.12) нашла применение в абсорберах большого диаметра и широко применяется в градирнях. Хордовая насадка — это решетка, изготавливаемая из деревянных досок толщиной

10–15 мм, высотой 100–150 мм, смонтированных на ребро, при этом расстояние между досками (в свету) должно быть не более 20 мм.

Деревянные решетки укладываются друг на друга крест-накрест. Основным недостатком хордовой насадки является небольшая удельная поверхность ( $100 \text{ м}^2/\text{м}^3$ ) контакта с газом.

При проектировании абсорбционных аппаратов и выборе того или иного размера насадки приходится учитывать, что чем больше имеют габариты элементы насадки, тем выше производительность абсорбера (скорость газа) и ниже его гидравлическое сопротивление.

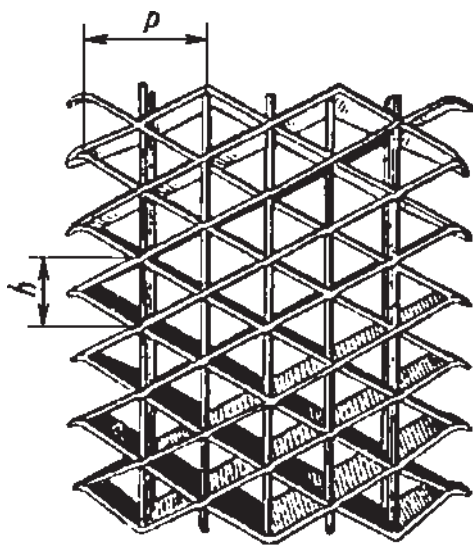


Рис. 2.20. Насадка «Спрейпак»

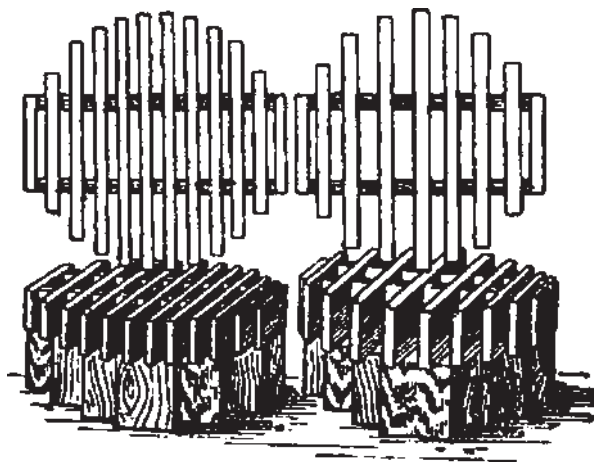


Рис. 2.21. Хордовая насадка

Цена абсорбера с насадкой из элементов с большими габаритами будет ниже по сравнению с абсорбером с мелкими элементами.

Мелкую насадку рекомендуется использовать при проведении процесса абсорбции в колонне высокого давления, где уже не будет играть какую-то роль увеличение гидравлического сопротивления в абсорбере.

Достоинства насадочных абсорбционных колонн — это простота устройства и низкое гидравлическое сопротивление.

Недостатки насадочных абсорбционных колонн:

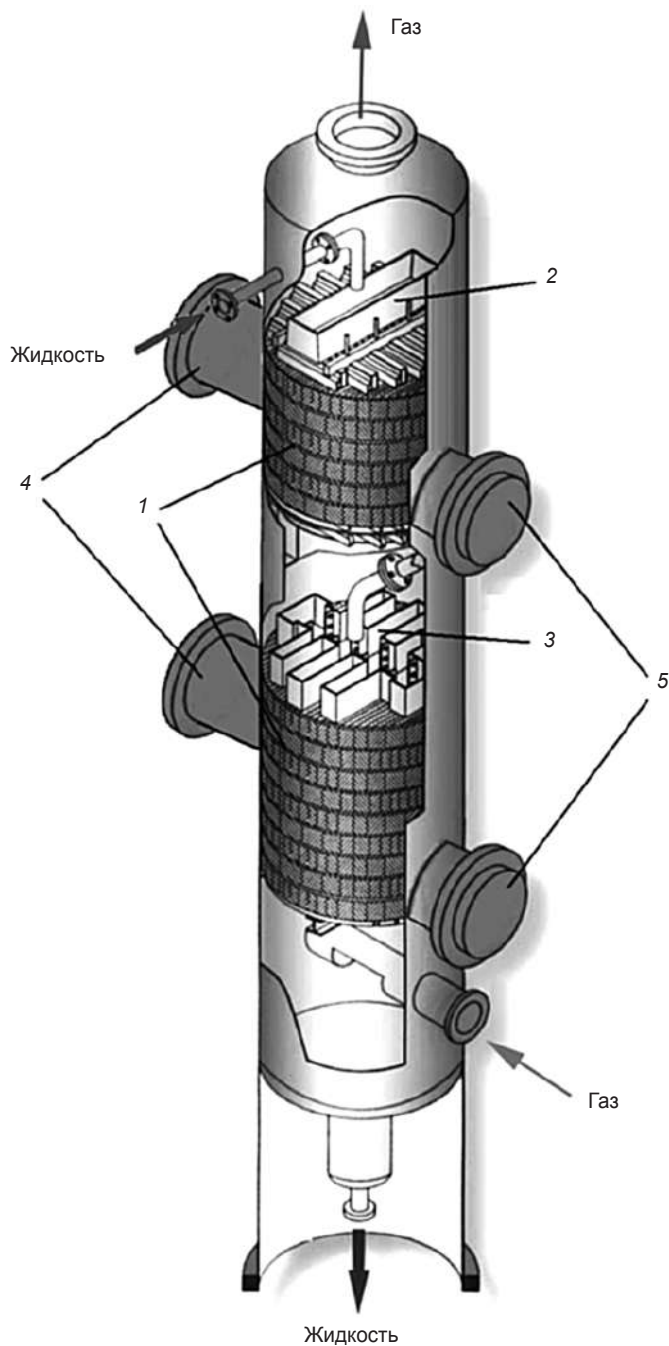
1. Сложности отвода тепла при экзотермических реакциях, сопровождающих абсорбцию;
2. Неравномерное распределение орошения по сечению абсорбера;
3. Плохая смачиваемость насадки при небольших расходах жидкости орошения.

#### 2.4.3. РАСПОЛОЖЕНИЕ НАСАДОК В КОЛОННАХ

В абсорбционной колонне (рис. 2.22) для укладки внутри абсорбера насадки предусмотрены специальные люки для технического обслуживания колонны (внутренний осмотр, ремонт внутренних устройств колонны и в том числе погрузка, разгрузка насадки).

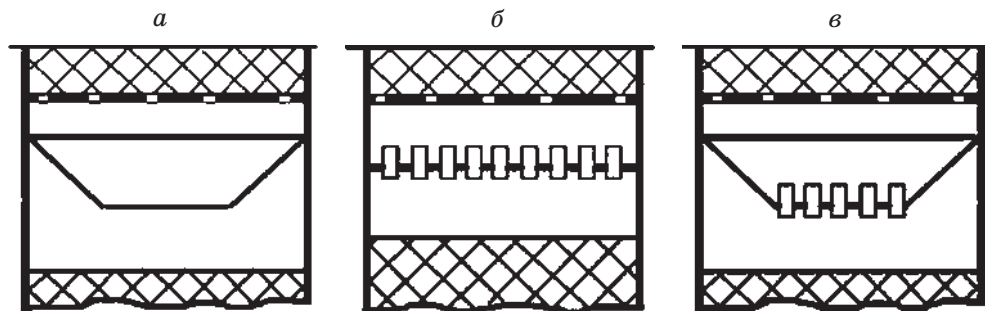
Расчетная высота слоя насадки в абсорбционной колонне определяется следующими факторами:

1. Возможностью равномерного орошения насадки по всей высоте и сечению. Поэтому высота слоя насадки в абсорбционной колонне не превышает 3–5 м, и после каждого слоя насадки предусматривают перераспределительное устройство (рис. 2.23) орошаемой жидкости.



**Рис. 2.22.** Схема абсорбционной насадочной колонны:

1 — слой насадки; 2 — распределительное устройство; 3 — перераспределительное устройство;  
4 — люки для загрузки насадки; 5 — люки для выгрузки насадки



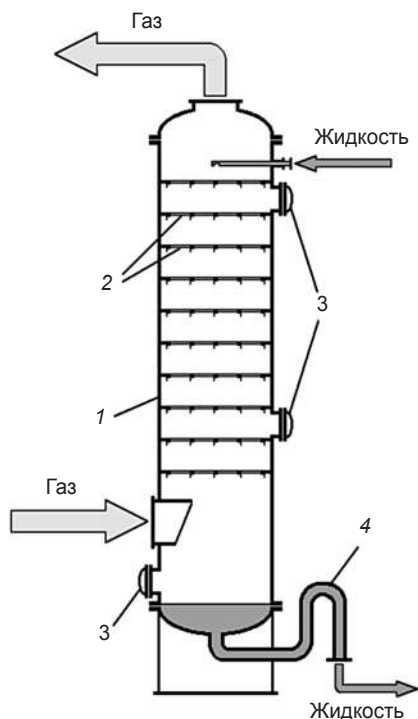
**Рис. 2.23.** Схемы перераспределительных устройств:  
*а* — конический; *б* — патрубковый; *в* — коническо-патрубковый

2. Техническими характеристиками материалов (механической прочностью), из которых изготовлена насадка. Нижние слои насадки не должны крошиться или не должны быть раздавлены весом верхних слоев насадки.

## 2.5. ТАРЕЛЬЧАТЫЕ КОНТАКТНЫЕ УСТРОЙСТВА (БАРБОТАЖНЫЕ АБСОРБЕРЫ)

Этот вид массообменных аппаратов является наиболее распространенным в промышленности — абсорберы, в которых контакт между огромным количеством мелких пузырей газа, подаваемых в аппарат (через специальные устройства), и орошаемой жидкостью происходит на границе каждого отдельно взятого пузырька газа, который проходит вверх через толщу орошаемой жидкости.

Исследования показали преимущества абсорбции в барботажных абсорберах по сравнению с абсорбционными насадочными колоннами.

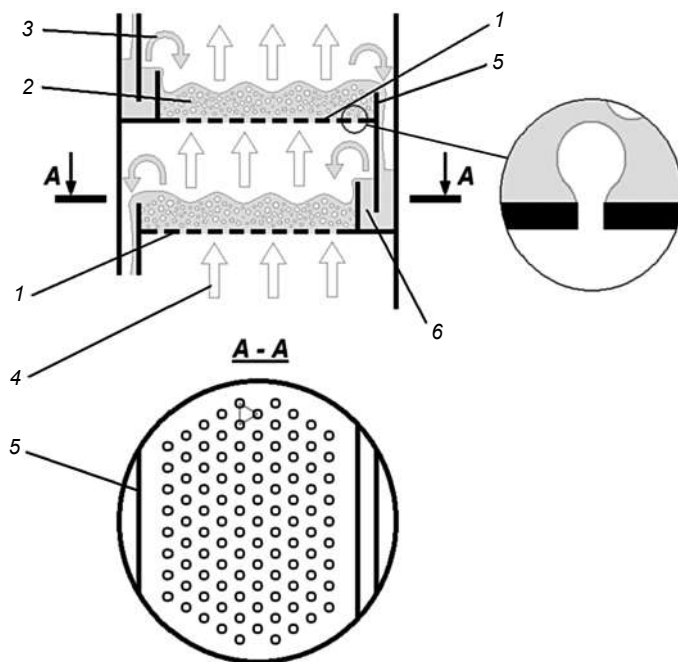


**Рис. 2.24.** Абсорбционная колонна  
с решетчатыми тарелками:

*1* — корпус; *2* — тарелки; *3* — люки для обслуживания; *4* — гидрозатвор

Наиболее распространенным видом массообменных аппаратов в промышленности являются тарельчатые абсорбционные колонны (вертикальные цилиндры), в которых происходит многократный ступенчатый, противоточный контакт орошаемой жидкости и газа на всех тарелках по всей высоте колонны. Тарелки в абсорбционной колонне проектируются на некотором расчетном расстоянии друг от друга по всей высоте колонны. При этом газ подается в нижнюю часть колонны через распределительное устройство и выходит сверху, а орошаемая жидкость подается сверху колонны и, контактируя на всех тарелках с газом, выходит снизу.

Тарелкой в аппарате служит перфорированная горизонтальная перегородка для прохода фаз (см. рис. 2.24–2.25).



**Рис. 2.25.** Схема работы ситчатой переливной тарелки:

1 — тарелки; 2 — зона пены, поток орошаемой жидкости с верхней тарелки; 3 — поток орошаемой жидкости с гидрозатвора; 4 — поток газа; 5 — переливной порог; 6 — гидрозатвор

На каждой тарелке абсорбционной колонны происходят различные движения фаз (перекрестное, полное перемешивание газа с орошаемой жидкостью) для увеличения контакта фаз.

В промышленности нашли применение различные конструкции тарельчатых абсорбционных аппаратов:

**1. Тарелки со сливными устройствами**, в которых слив орошаемой жидкости с верхней тарелки на нижнюю тарелку происходит по специальным патрубкам (карманам), нижняя часть которых погружена в орошаемую жидкость в стакане на нижерасположенной тарелке, — этим создают гидравлический затвор для исключения проскока газа, минуя барботаж в слое жидкости на каждой тарелке.

К тарелкам со сливными устройствами относятся:

1. Ситчатые.
2. Клапанные.
3. Колпачковые.
4. Балластные.
5. Пластинчатые.

**2. Ситчатые тарелки со сливом орошаемой жидкости на нижележащую тарелку по патрубку (карману)** нашли применение в абсорбционных (массообменных) колоннах  $D = 400\text{--}4000$  мм. Внутри абсорбционной колонны расстояние между тарелками проектируют выше 200 мм. Тарелка представляет собой металлический диск с отверстиями  $D = 2\text{--}6$  мм, которые спроектированы по вершинам равносторонних треугольников (см. рис. 2.26).

В абсорбционной колонне на тарелках орошаемая жидкость, стекая по патрубкам (карманам), попадает на нижележащую тарелку и несколько задерживается, так как поднимающийся снизу по колонне газ препятствует свободному течению жидкости через отверстия. Газ, проходя через отверстия тарелки, попадает в виде пузырьков в слой (уровень) орошаемой жидкости и, контактируя с орошаемой жидкостью на тарелке, устремляется к следующей тарелке со слоем орошаемой жидкости, и так по всей высоте колонны.

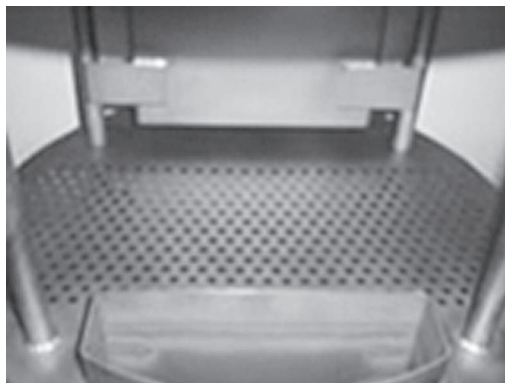


Рис. 2.26. Внешний вид ситчатых тарелок



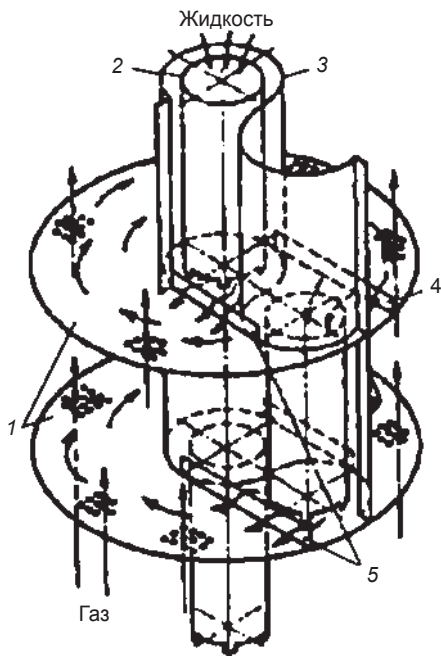


Рис. 2.27. Ситчатая тарелка с S-образной перегородкой

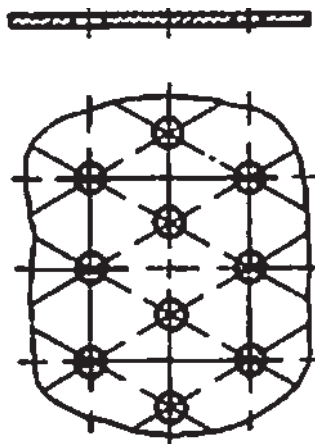


Рис. 2.28. Элемент ситчатой тарелки

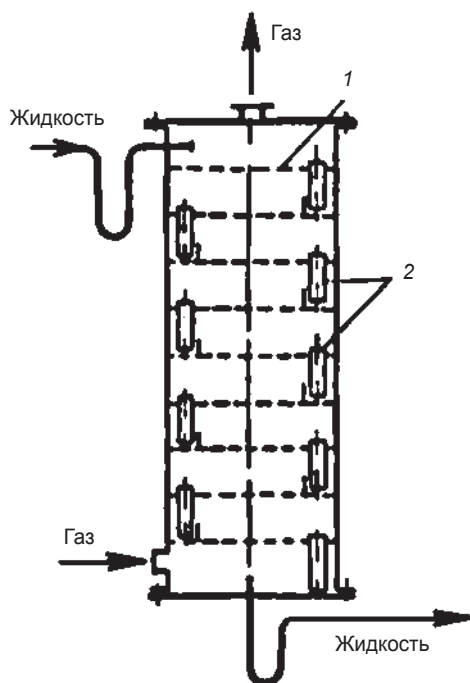


Рис. 2.29. Тарельчатая колонна со сливными устройствами:  
1 — тарелка; 2 — сливные устройства



**3. Тарелки без сливных устройств** — это провальные тарелки, которые имеют разновидности: дырчатые, трубчатые, решетчатые и волнистые тарелки (рис. 2.30). Отличие в том, что жидкость на нижележащую тарелку попадает через те же перфорированные отверстия (щели) в тарелке («проваливание» жидкости), что и газ вверх в виде струй или пузырьков, попадающий затем в слой орошаемой жидкости на тарелке. При выборе диаметра отверстий провальных тарелок исходят из состава и свойств орошаемой жидкости.

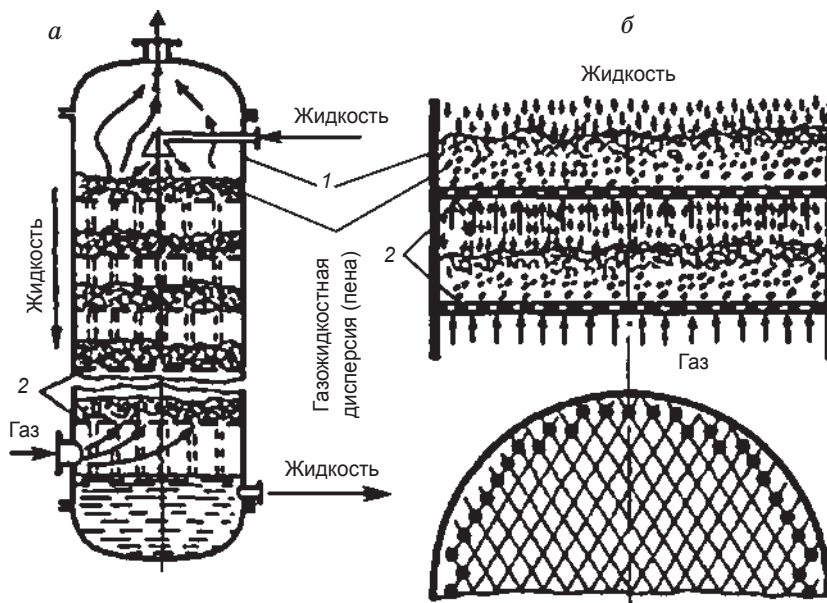


Рис. 2.30. Схема работы провальной тарелки в абсорбционной колонне

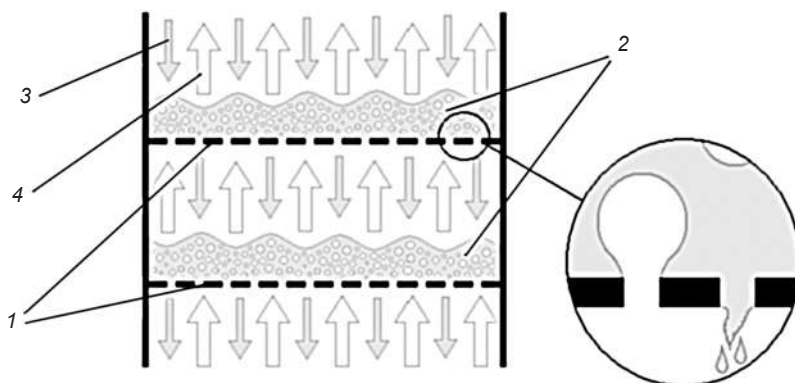


Рис. 2.31. Схема работы провальной тарелки:

1 — тарелки; 2 — барботажный слой (пена); 3 — поток жидкости; 4 — поток газа

**4. Дырчатые тарелки** конструктивно схожи с ситчатыми тарелками и различие между ними в том, что в дырчатых тарелках отсутствует сливное устройство (патрубок, карман) на нижележащую тарелку.

Диаметр отверстий в ситчатых тарелках  $D = 4\text{--}10$  мм, а общая площадь этих отверстий находится в пределах 10–25 % по отношению к сечению абсорбционной колонны.

**5. Решетчатые провальные тарелки** — в них отверстия шириной 3–8 мм.

Они устойчиво работают, когда изменения нагрузки (производительности) не превышают 25 %.

Преимущества этих тарелок:

1. Простая конструкция и большая развитая поверхность контакта фаз.

2. Небольшая металлоемкость.

3. Возможность отвода избыточного тепла из аппарата путем монтажа змеевика с хладоносителем.

4. Возможность применения этих абсорберов для обработки загрязненных жидкостей при увеличении ширины щели.

5. Сравнимость этих простых тарелок по эффективности наряду с тарелками с сливом орошаемой жидкости по карманам.

Недостатки абсорбера с провальными решетчатыми тарелками:

1. Большое гидравлическое сопротивление по сравнению с насадкой, работающей в пленочном режиме.

2. Невозможность создания барботажного слоя на тарелке; при низких расходах газа жидкость стекает вниз через отверстия.

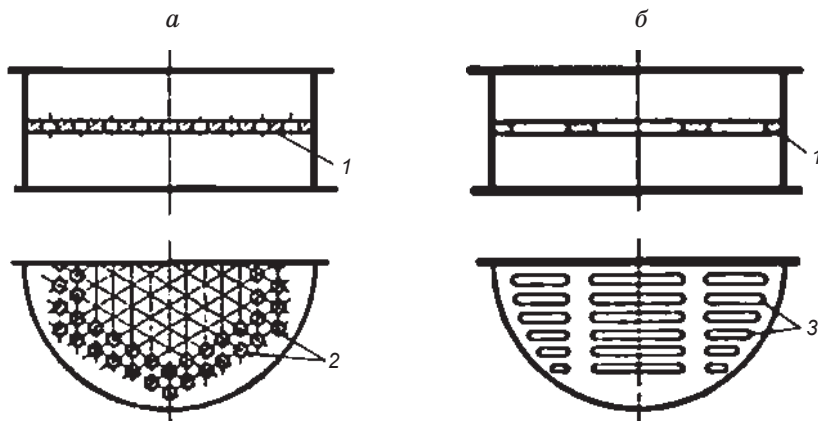


Рис. 2.32. Провальные тарелки:

а — дырчатая; б — решетчатая; 1 — тарелка; 2 — отверстия; 3 — щели

**6. Провальные трубчатые тарелки** — это решетки, смонтированные из ряда параллельных труб, присоединенных к коллектору (рис. 2.33).

Их применяют в случаях, когда есть необходимость отвода или подвода хладагента или теплоносителя в системе абсорбции. Тем не менее

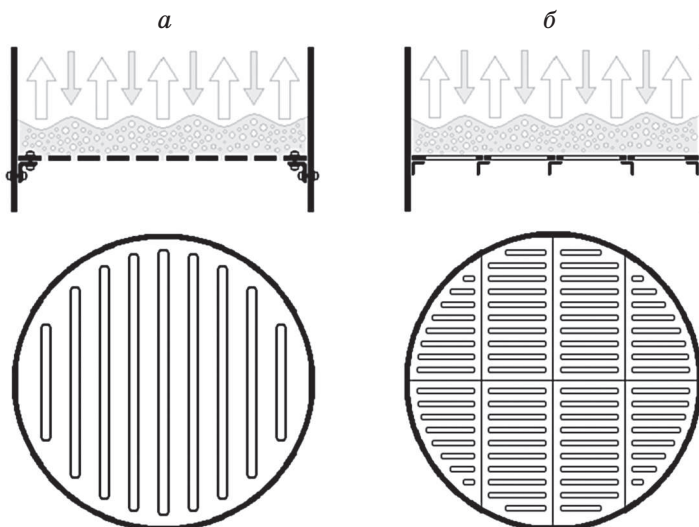


Рис. 2.33. Схема решетчатой провальной тарелки:

*a* — малого диаметра; *б* — большого диаметра

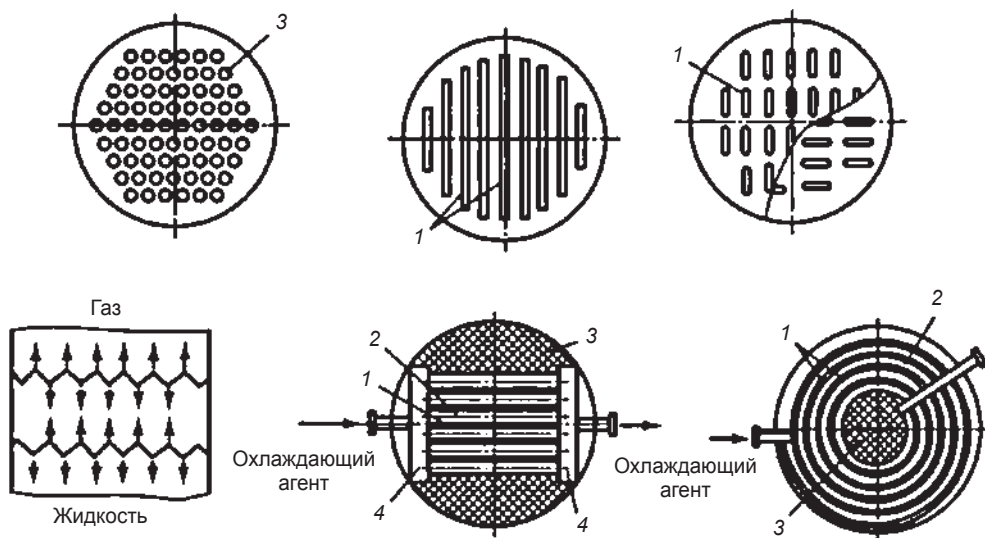


Рис. 2.34. Типы провальных тарелок:

*a* — дырчатая (в плане); *б* — решетчатые (в плане); *в* — волнистая (в продольном сечении); *г* — трубчатые (в плане); 1 — щели; 2 — трубы; 3 — перфорированный лист; 4 — коллекторы

трубчатые тарелки не получили столь большого распространения, как дырчатые или решетчатые тарелки, из-за сложности изготовления и расхода металла (высокой цены).

Достоинство трубчатых тарелок — возможность отвода избыточного тепла при экзотермических реакциях путем подачи хладагента по трубам, из которых смонтирована тарелка.

**7. Волнистые тарелки** — это металлические гофрированные листы с отверстиями 4–8 мм. В волнистых тарелках жидкость в основном стекает вниз через отверстия в нижних изгибах, а газ движется (основная масса) через ее верхние изгибы.

Преимущество волнистых тарелок: стабильная работа при совершенно разных нагрузках (производительности).

Недостаток волнистых тарелок: более высокая цена по сравнению с дырчатыми и решетчатыми.

В табл. 2.2 представлены сравнительные характеристики абсорберов.

Таблица 2.2

Сравнительные характеристики абсорберов

Показатель	Абсорберы							
	Пленочный трубчатый абсорбер	Полый распыляющий абсорбер	Абсорбер Вентури	Насадочный пленочный абсорбер	Абсорбер с затопленной насадкой	Абсорбер с решетчатыми тарелками	Абсорбер с ситчатыми тарелками	Абсорбер с колпачковыми тарелками
Возможность осуществления противотока в одной ступени	+	○	–	+	+	–	–	–
Возможность достижения в одном аппарате числа единиц переноса или числа теоретических тарелок:								
<2	+	+	+	+	+	+	+	+
2–5	+	○	○	+	+	+	+	+
5–10	–	–	–	+	+	+	+	+
>10	–	–	–	○	+	+	+	+
Возможность работы с соотношением объемного расхода жидкости к объемному расходу газа:								
$<10^{-3}$	–	–	+	–	+	+	+	+
$1 \cdot 10^{-3}$ – $5 \cdot 10^{-3}$	+	–	+	○	+	+	+	+
$5 \cdot 10^{-3}$ – $2 \cdot 10^{-2}$	+	+	+	+	+	+	+	+
$>2 \cdot 10^{-3}$	–	+	+	+	○	○	○	+

Показатель	Абсорберы							
	Пленочный трубчатый абсорбер	Полый распыляющий абсорбер	Абсорбер Вентури	Насадочный пленочный абсорбер	Абсорбер с затопленной насадкой	Абсорбер с решетчатыми тарелками	Абсорбер с ситчатыми тарелками	Абсорбер с колпачковыми тарелками
Возможность отвода тепла	+	–	–	–	–	+	+	+
Низкое гидравлическое сопротивление	+	+	+	+	–	–	–	–
Возможность широкого изменения нагрузок по газу и жидкости	+	+	+	+	○	–	○	○
Большое время пребывания жидкости	–	○	○	+	+	–	○	+
Возможность работы при наличии загрязнений	○	–	–	–	–	+	+	+
Количество перерабатываемого газа:								
< 1000 м³/ч	+	+	+	+	+	+	+	+
1000–10 000 м³/ч	+	+	+	+	○	+	+	+
10 000–100 000 м³/ч	○	○	○	+	–	+	+	+
Простота конструкции	○	–	–	+	○	+	○	–
Возможность работы в агрессивных средах	○	○	○	+	+	○	○	○

Примечание. «–» означает непригодна, «○» — сомнительно пригодна, «+» — пригодна.

## 2.6. АБСОРБЦИОННЫЕ КОЛОННЫ С КОЛПАЧКОВЫМИ ТАРЕЛКАМИ

Колпачковые тарелки наиболее широко внедрены как в абсорбционных, так и в ректификационных колоннах.

Эффективность работы барботажной тарелки, а в целом абсорбционной колонны, существенно увеличится, если спроектируем тарелки с клапанами, которые обеспечат регулирование скорости газа (производительности) и исключат слив орошаемой жидкости с тарелок.

Принцип работы, например, круглого клапана основан на том, что диск клапана, плотно лежащий над отверстием на тарелке под действием собственного веса, поднимается и опускается в зависимости от разности давления газа (скорости газа и соответственно производительности по газу) до и после тарелки, автоматически регулируя величину зазора

между тарелкой и клапаном. Максимальная высота подъема диска клапана регулируется ограничителями и не превышает 8 мм. Диск клапана на тарелке обычно имеет диаметр 45–50 мм. Ограничители клапанов крепятся 3–4 ножками к самому диску клапана (рис. 2.35–2.36) или к тарелке вокруг диска.

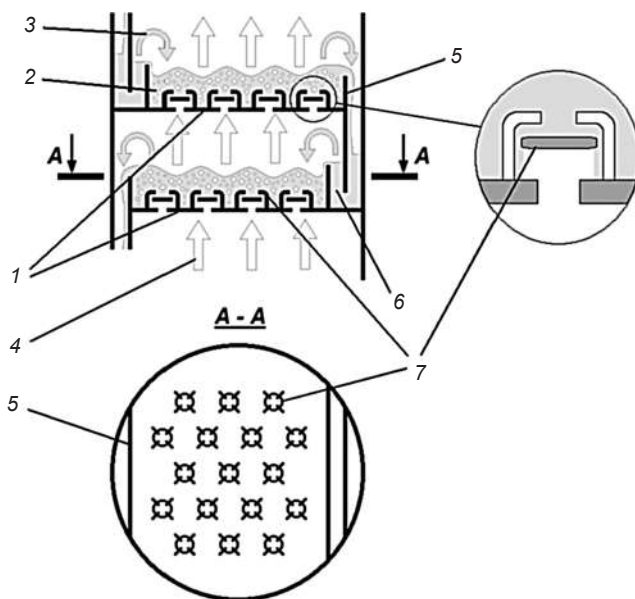


Рис. 2.35. Схема работы клапанной тарелки:

1 — тарелки; 2 — барботажный слой (пена); 3 — поток жидкости; 4 — поток газа; 5 — переливной порог; 6 — гидрозатвор; 7 — клапаны

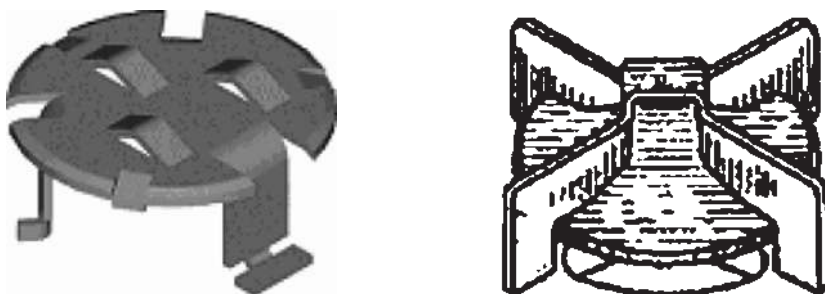


Рис. 2.36. Круглые клапаны:

а — с ограничителями на клапане; б — с ограничителями на тарелке

При необходимости увеличения производительности колонны и эффективного регулирования этой производительностью в широком диапазоне используют балластные клапаны (рис. 2.37).

Над отверстием тарелки смонтированы направляющие подъема 2, а внутри над отверстием расположен легкий клапан 1 и балласт 3. При небольших расходах газа тарелка работает как обычная с дисковыми клапанами, а при увеличении расхода газа (производительности по газу) клапан поднимается до балласта 3 и работает с ним как один утяжеленный клапан.

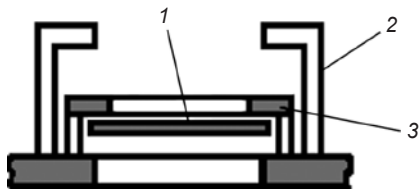


Рис. 2.37. Схема балластного клапана:

1 — клапан; 2 — балласт; 3 — направляющие

Наиболее широко внедренными клапанными тарелками в промышленности являются тарелки с прямооточными клапанами (рис. 2.38). Это объясняется их высокой эффективностью по сравнению с другими клапанными тарелками, так как в этих тарелках частично используется кинетическая энергия газа на каждом клапане для максимального контакта фаз.

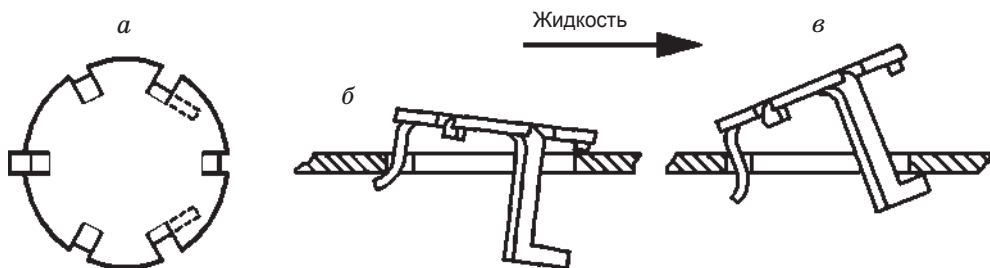


Рис. 2.38. Схема работы клапана прямооточной тарелки:

а — вид клапана сверху; б — работа при малых нагрузках по газу; в — работа при больших нагрузках по газу

На рис. 2.41 представлена принципиальная схема работы колонны с колпачковыми тарелками 1, с одним колпачком 2 круглого сечения и штуцер 3 для прохода газа под колпачок, края которого погружены в орошаемую жидкость (создается гидрозатвор). При повышении давления под колпачком колпачок чуть-чуть приподнимается и газ в виде пузырьков, струи проходит сквозь слой жидкости, находящийся на тарелке, с образованием слоя пены и брызг. При этом имеет место, когда часть сечения прорезей обнажается с образованием узких каналов для свободного прохода газа. Поэтому основная фаза контакта газа с орошаемой жидкостью находится в зоне пены и брызг над жидкостью.

Для лучшего смешивания и получения наибольшего контакта фаз в колпачках предусматривают небольшие отверстия или зубчатые прорези.

На тарелке поддерживается определенный уровень, а избыточное количество орошаемой жидкости перетекает через патрубки (карманы) 4, на нижележащие тарелки.

Для более эффективного массообмена на каждой тарелке патрубки (карманы) 4 проектируют так, чтобы они были смонтированы на противоположных концах тарелки.

Абсорбционные колонны (как и ректификационные) могут работать в различных режимах. При небольшой скорости газа появляется пузырьковый режим. Газ через прорези в колпачке в виде пузырьков



Рис. 2.39. Внешний вид колпачковой тарелки

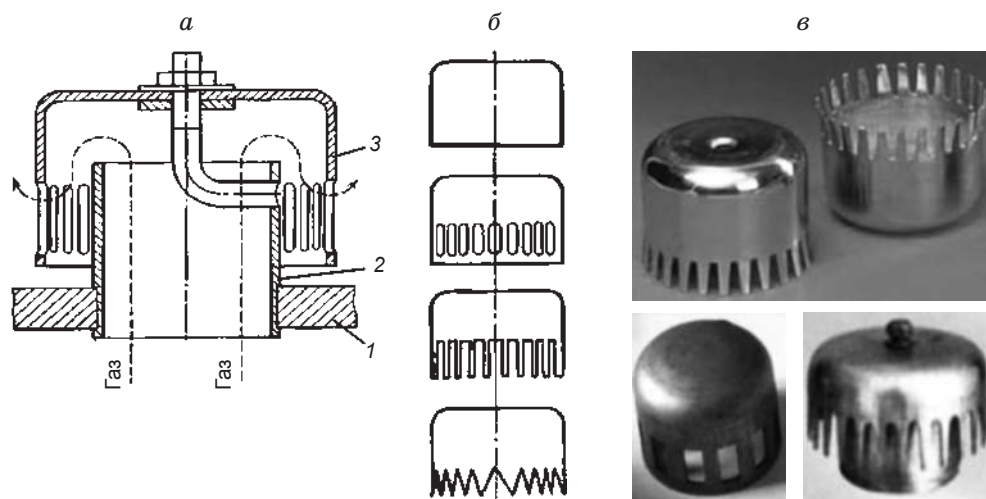


Рис. 2.40. Схема, формы и внешний вид капсульных колпачков:

1 — тарелка; 2 — газовые патрубки; 3 — круглые колпачки



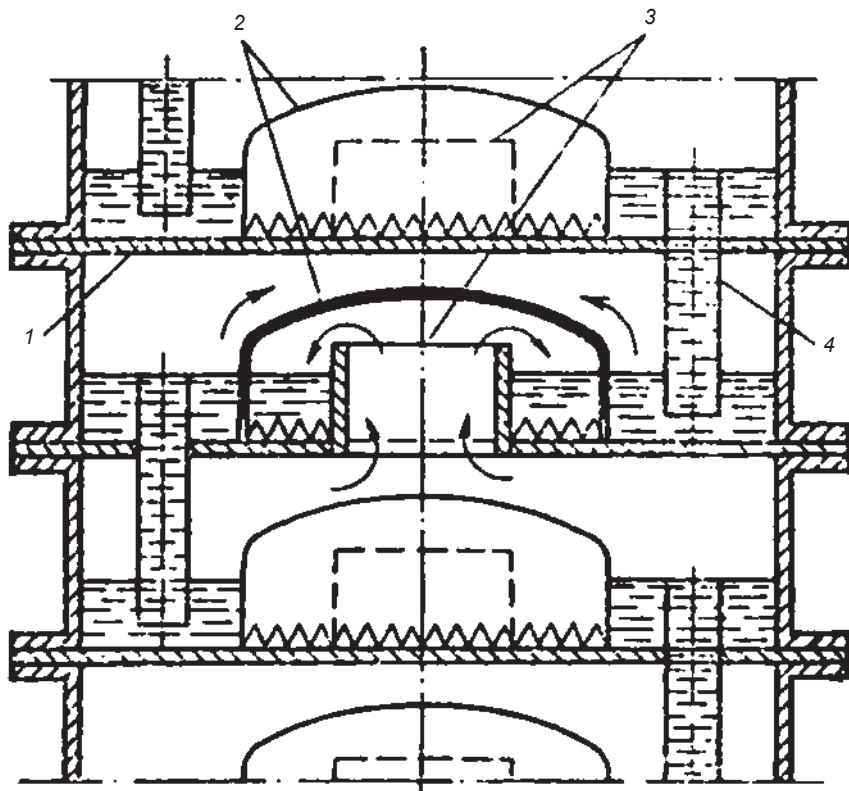


Рис. 2.41. Колонна с колпачковыми тарелками:

1 — тарелка; 2 — колпачок; 3 — штуцер для подачи газа под колпачок; 4 — патрубок (карман) для вывода избыточного количества орошаемой жидкости с тарелки

стремится вверх через слой орошаемой жидкости. Для этого режима характерна невысокая степень (минимальная) контакта фаз. При увеличении скорости газа (расхода газа) по колонне увеличивается скорость пузырьков на выходе из прорезей и, сливаясь в сплошную струю, стремится вверх, преодолевая сопротивление жидкости, и на самом верхнем слое в турбулентном режиме, захватывая жидкость, распадается на множество мелких пузырьков, образуя пенный слой над жидкостью. Это зона максимального контакта фаз — пенный режим.

Если продолжить увеличение скорости газа (производительности), то длина струй газа из прорезей увеличивается, и газ существенно меньше захватывая орошаемую жидкость, выходит на поверхность жидкости в виде струи с брызгами. Это режим струйный, или инжекционный, и нежелательный.

Широкому распространению колпачковых тарелок способствует высокий КПД — 0,6–0,7.

При расчете колпачковых тарелок рекомендуется поддерживать следующие пропорции:

- площадь штуцеров для подачи газа под колпачок ~10% от сечения колонны;
- площадь прорезей в колпачках снизу ~70–80% от площади штуцеров, и рекомендуется проектировать прорези максимально узкими;
- площадь патрубков для перелива орошаемой жидкости на нижележащие тарелки ~1/3 от суммарной площади штуцеров подачи газа под колпачок (диаметр ~18–20% от диаметра сечения трубы);
- нижние тарелки абсорбционной (или ректификационной) колонны проектируют так, чтобы уровень орошаемой жидкости на них был выше, чем на верхних тарелках.

Достоинства колпачковых тарелок:

1. По эффективности колпачковые тарелки превосходят ситчатые или решетчатые тарелки по площади контакта фаз в барботажном слое и соответственно более производительные.
2. Большой диапазон регулирования производительности по газу.
3. Орошаемая жидкость не сливается на нижележащие тарелки через отверстия даже при небольших расходах газа;

Недостатки колпачковых тарелок:

1. Относительно высокая цена изготовления.
2. В колоннах с колпачковыми тарелками гидравлическое сопротивление гораздо выше по сравнению с ситчатыми и решетчатыми тарелками.

Многочисленные типы тарельчатых контактных устройств усложняют оптимальный выбор конструкции тарелки. Кроме таких требований к этим аппаратам, как высокая эффективность единицы объема аппарата, коррозионностойкость к среде, возможность регулирования в широких пределах нагрузки, работа с загрязненным газом или жидкостью, выдвигаются и такие требования, как цена изделия, эксплуатационные расходы и др.

Сравнительные характеристики различных тарелок представлены в табл. 2.3. Если тарелке по одному из показателей проставлен 0 — тарелка отвергается, а для остальных тарелок баллы суммируются. Самой оптимальной считается тарелка, набравшая наибольшую сумму баллов.

При проектировании и строительстве установок и принятии решения о выборе той или иной колонны с тарелками приходится учитывать и опыт эксплуатации, возможность изготовления в определенный срок и т. д. Для окончательного выбора необходимо каждый раз проводить технико-экономический анализ.

Таблица 2.3

## Сравнительные характеристики тарелок

Показатель	Тип тарелки				
	Решетчатая провальная	ситчатая переточная	колпач- ковая с круглыми колпачками	клапанная	клапанная с прямо- точными клапанами
Нагрузки по жидкости и газу:					
большие	4	4	2	4	4
малые	2	2	3	5	5
Большая область устойчивой работы	1	4	4	5	5
Малое гидравлическое сопротивление	4	3	0	3	2
Большая эффективность	4	4	4	4	5
Малые капитальные затраты	4	3	1	3	4
Возможность обработки взвесей	4	1	1	1	1
Возможность отвода тепла	3	3	1	2	2

*Примечание.* 0 — непригодна; 1 — сомнительно пригодна; 2 — пригодна; 3 — вполне пригодна; 4 — хорошо пригодна; 5 — отлично пригодна.

## 2.7. РАСПЫЛИВАЮЩИЕ АБСОРБЕРЫ

В этих аппаратах контакт между газом и жидкостью создается путем подачи поглощающей жидкости сверху через распыливающие устройства в поток газа, который подается снизу. Эти абсорберы изготавливаются в виде вертикальных колонн. Распыливающие абсорберы нашли применение для поглощения газов с хорошей растворимостью.

Поверхность капель орошаемой жидкости увеличивается с увеличением расхода жидкости и уменьшением диаметра капель, при низких температурах и высоком давлении. Распыление орошаемой жидкости можно производить пневматическими или механическими форсунками и центробежными распылителями.

**Распыливающие абсорберы подразделяют на группы:**

1. Полый распыливающий абсорбер — орошаемая жидкость распыляется в форсунках на множество мелких капель с диаметром ~ 50 мк, при давлении 2–200 атм.

2. Скоростной прямоточный распыливающий абсорбер — распыление происходит в верхней части абсорбционной колонны орошаемой жидкости за счет кинетической энергии газового потока.

3. Механические распыливающие абсорберы — орошаемая жидкость в верхней части абсорбционной колонны распыляется вращающимися деталями.

### Полый распыливающий абсорбер

Полый распыливающий абсорбер — это полая (пустая) колонна, где газ поступает снизу вверх, а жидкость поступает в верхнюю часть 2 абсорбционной колонны 1 и распыливается через форсунки вниз в виде мельчайших капель.

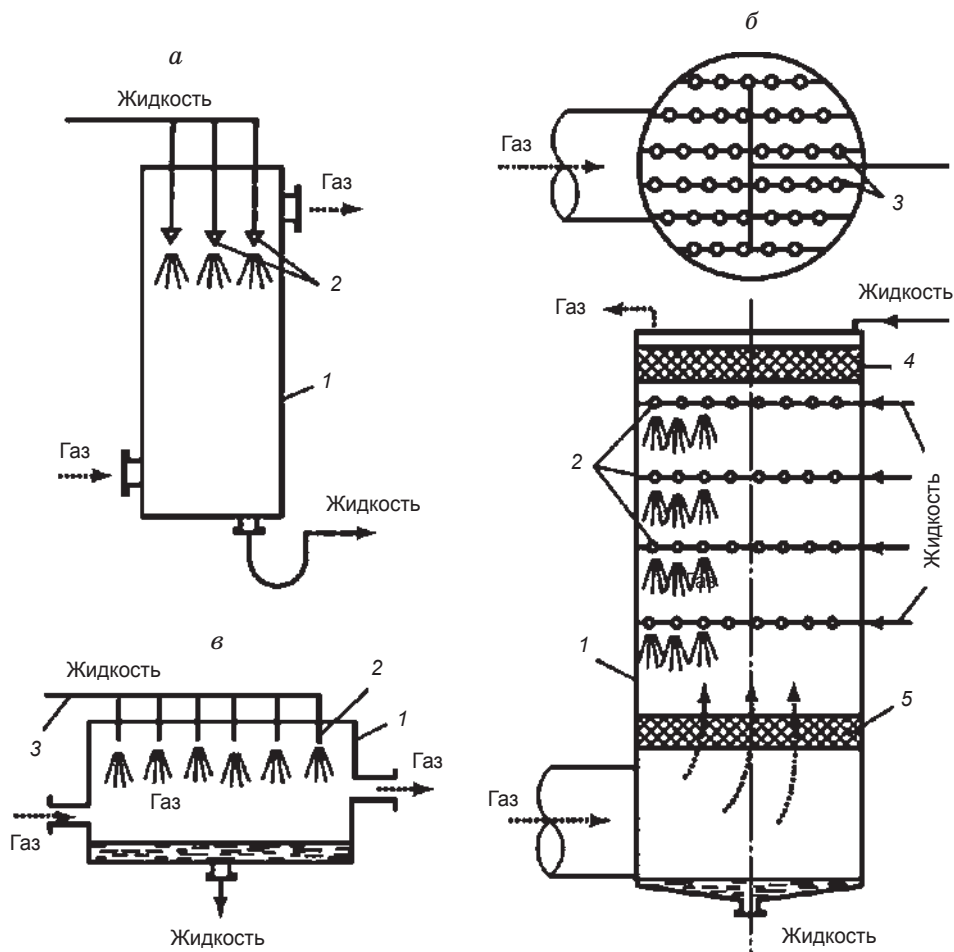


Рис. 2.42. Устройство полых распыливающих абсорберов:

*а* — вертикального с верхним распылом орошаемой жидкости; *б* — вертикального с распылом орошаемой жидкости по высоте аппарата; *в* — горизонтального с перекрестным током

Достоинства полых распыливающих абсорберов:

1. Низкая цена и простота устройства.
2. Практически отсутствует гидравлическое сопротивление по газовой фазе.

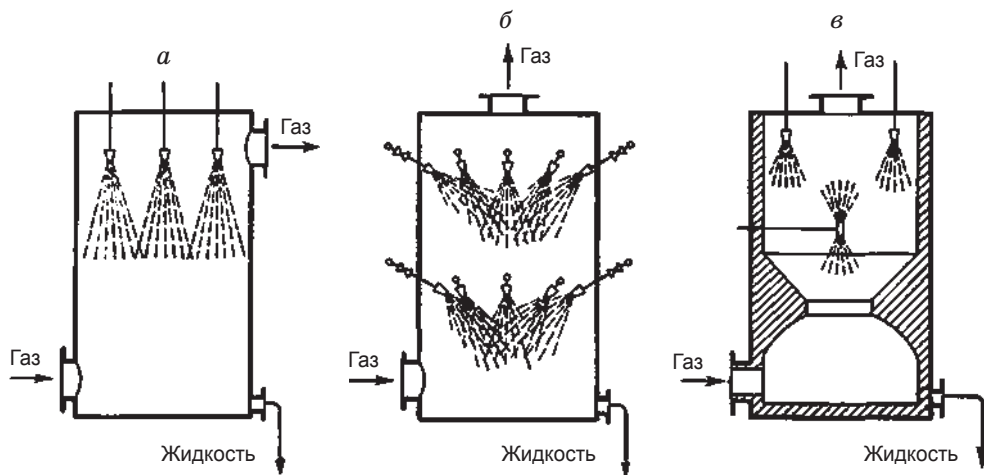


Рис. 2.43. Полые распыливающие абсорберы:

*a* — факел орошения направлен вниз; *б* — факел орошения направлен под углом; *в* — абсорбер с пережимом в нижней части

Недостатки полых распыливающих абсорберов:

1. Небольшая площадь поверхности контакта орошаемой жидкости и газа, и для повышения эффективности приходится увеличивать время контакта фаз, соответственно это ведет к увеличению объема аппарата.

2. Высокий расход энергии на распыление жидкости.

3. Капельный унос орошаемой жидкости с газом при большой производительности по газу.

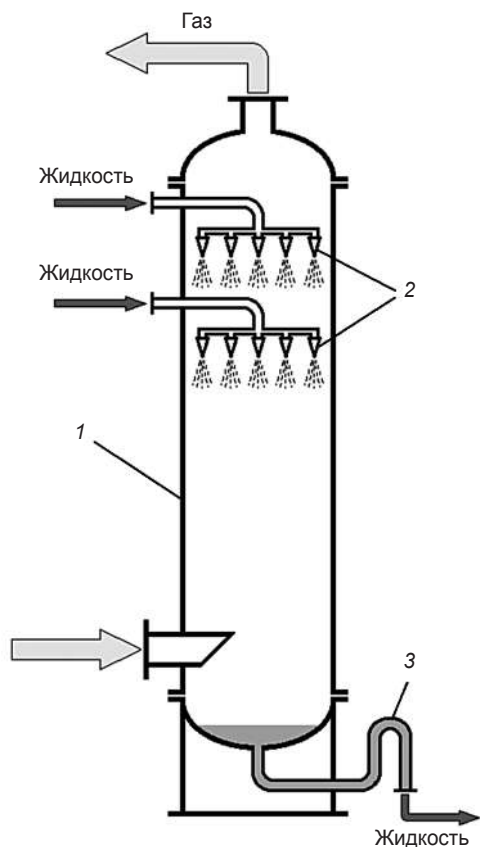


Рис. 2.44. Полный распыливающий абсорбер:

1 — корпус; 2 — форсунки; 3 — гидрозатвор

## 2.8. АБСОРБЕР ВЕНТУРИ

Абсорбер Вентури — скоростной прямоточный распыливающий абсорбер для газоочистки (для промывки газов), в котором применяется принцип сужения внутреннего диаметра рабочей зоны трубопровода, приводящий к увеличению скорости потока до 100 м/с, т. е. при сужении в рабочей зоне трубопровода происходит пропорциональное увеличение скорости потока в трубке Вентури. Аппарат с таким принципом работы называют



Рис. 2.45. Основной элемент агрегата — конус Вентури

еще и *скруббером Вентури*, и *турбулентным скоростным абсорбером*. Так как они реализуют принцип *промывки газов*, такие аппараты технически правильнее называть скрубберами Вентури. Впрочем, иногда в технической ли-

тературе можно встретить это же устройство под именем *турбулентный скоростной абсорбер*.

При этом жидкость уносится газом, который потом отделяется на сепарационных устройствах.

Основной частью коростного прямоточного распыливающего абсорбера является труба Вентури. На выходе из суженой области, где скорость потока достигает максимальной скорости (в конфузоре), монтируют форсуночный блок для распыления орошаемой жидкости и получения микротумана (микрокапель), на которых активно происходит селективное поглощение газов, пыли при низких скоростях из газа в диффузорной (расширяющейся) зоне. Резкое снижение скорости тумана приводит к укрупнению и конденсации «тумана», который выводится из аппарата, а в случае очистки от пыли — в шламоприемник.

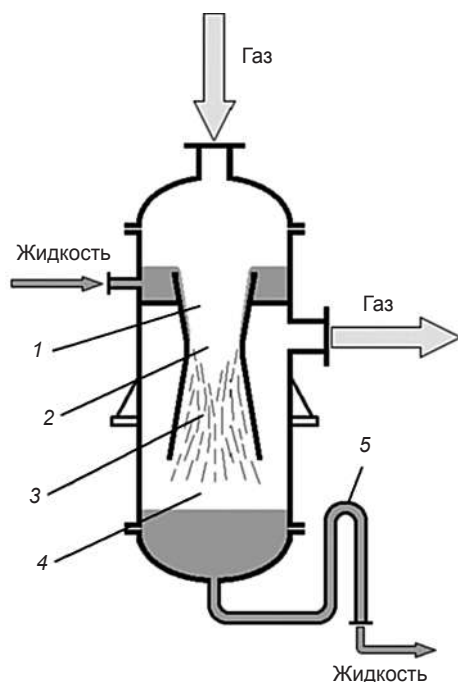


Рис. 2.46. Абсорбер Вентури с плёночным орошением:

1 — конфузор; 2 — горловина; 3 — диффузор; 4 — сепаратор; 5 — гидрозатвор

Обычно на выходе перед выходным патрубком Вентури проектируют туманоуловитель для предотвращения капельного уноса реагента (жидкости).

Преимущества абсорбера Вентури — простая конструкция и большая производительность по газу.

Недостатки абсорбера Вентури:

1. Низкая степень поглощения газа жидкостью из-за небольшой площади контакта фаз.

2. Относительно высокое гидравлическое сопротивление.

3. В механических распыливающих абсорберах разбрызгивание жидкости производится вращающимися элементами. Например, рабочим органом этих абсорберов выступает горизонтальный вал, на котором закреплены лопасти (рис. 2.47) или диски (рис. 2.48), которые немного погружены в жидкость; при вращении дисков они захватывают жидкость и разбрызгивают ее, образуя факел распыла, форма которого показана на рис. 2.47–2.48.

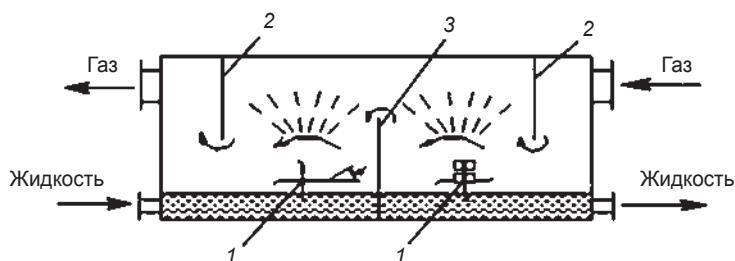


Рис. 2.47. Абсорбер с разбрызгивающими валками лопастного типа:

1 — валки; 2, 3 — перегородки

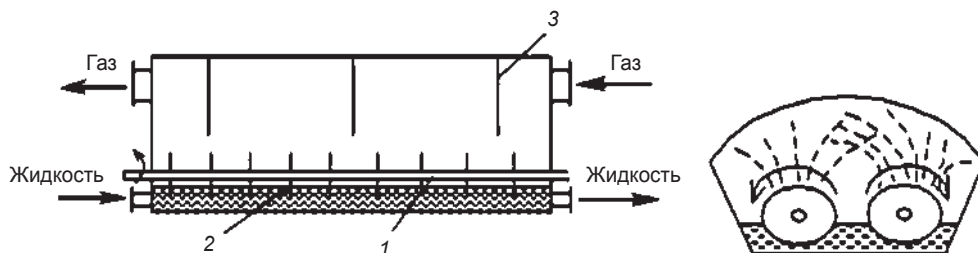


Рис. 2.48. Абсорбер с разбрызгивающими дисками:

1 — вал; 2 — диски; 3 — перегородки

Разбрызгивающие диски монтируют в камерах так, чтобы газовый поток шел перпендикулярно (рис. 2.47) или параллельно (рис. 2.48) осям валков.

## 2.9. ДЕСОРБЦИЯ

**Десорбция** — это технологический процесс регенерации поглощенного раствора, то есть процесс отгонки, удаления растворенного газа из насыщенного раствора одним из способов:

1. В токе легкого инертного газа.
2. Подогревом поглощенного раствора при низком давлении или выпариванием раствора.
3. В вакууме — снижая парциальное давление над раствором.
4. Комбинированием этих способов.

*Удаление в токе легкого инертного газа* — при контакте насыщенного раствора с поглощенными «вредными (поглощенными) газами» «вредный газ» из насыщенного раствора переходит в газовую фазу, так как парциальное давление вредных газов в растворе выше, чем в газовой фазе. Процесс десорбции обычно этим способом проводят в противоточных насадочных колоннах (десорберах) и в барботажных колоннах. При этом легкий инертный газ подается снизу, а насыщенный раствор вредными газами сверху. Газ десорбированный из насыщенного раствора уходит с инертным газом на дальнейшую переработку. В качестве инертного легкого газа можно использовать товарный топливный газ или технический воздух или насыщенный пар со сбросом в окружающую среду (если содержание «вредных газов» при этом не превысит ПДК в окружающей среде).

*Удаление вредных газов из насыщенного раствора выпариванием (отгонкой)* проводится насыщенным глухим паром. При этом из насыщенного раствора с вредными газами отгоняются не только вредные газы, но и часть поглотительного раствора. Для более четкого разделения насыщенного раствора на вредные газы и поглотительный раствор используют ректификационные колонны.

*Удаление вредных газов из насыщенного раствора в вакууме* — это когда в аппарате создается вакуум для создания условий диффундирования растворенного газа из жидкости в газовую фазу. Для более эффективного протекания процесса процесс вакуумирования в аппарате совмещают с процессом выпаривания или подогрева насыщенного раствора.

## 2.10. СХЕМЫ АБСОРБЦИОННЫХ УСТАНОВОК

Существуют две основные группы абсорбционных установок по использованию абсорбента:

1. Однократное использование абсорбента — регенерация насыщенного раствора вредными газами не производится.



2. Многократное (непрерывное) использование абсорбента по схеме: абсорбция → десорбция (регенерация поглотительного раствора) → абсорбция.

Схема технологической установки с *однократным использованием поглотительного раствора (абсорбента)* (рис. 2.49) используется довольно редко и только в тех случаях, когда в результате избирательного поглощения вредных газов получаем готовый конечный продукт, полуфабрикат или цена поглотительного раствора и поглощаемого газа должна быть столь незначительной, что им можно пренебречь, и мы насыщенный раствор с поглощенными газами утилизируем как промышленные отходы, если это экономически оправданно.

Жидкость (свежий поглотитель) в абсорбер 1 поступает сверху и после контакта на насадке с газом стекает в сборник 2, откуда насосом 3 через теплообменник-охладитель 4 подают в следующий абсорбер. Снова жидкость после контакта на насадке стекает в сборник 2 и снова поступает в следующий абсорбер 1.

Газ подается противотоком, и газ с более высоким содержанием вредных газов контактирует с более-менее насыщенным поглотителем. А на 1-й ступени контактирует со свежим поглотителем.

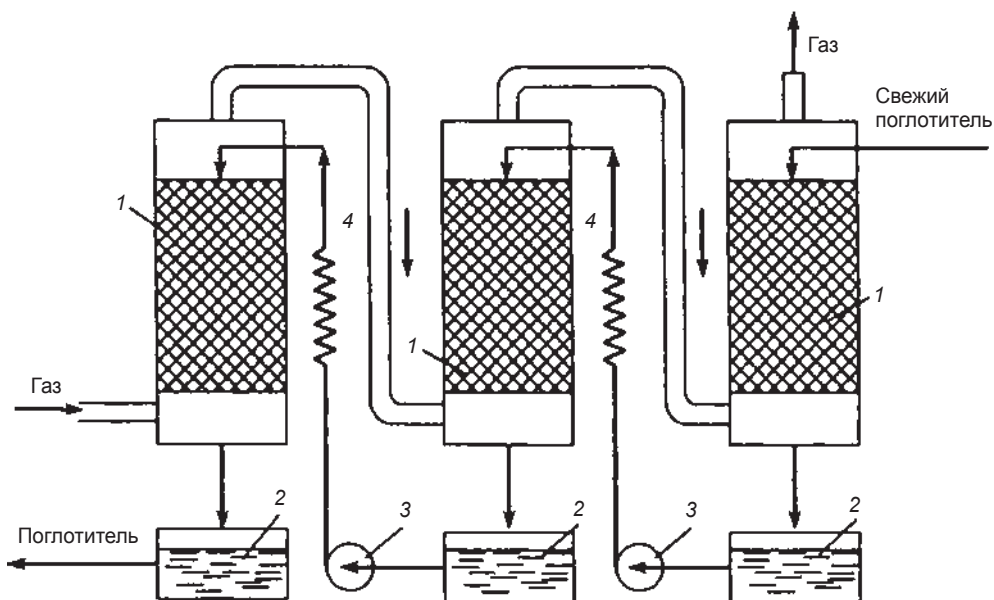
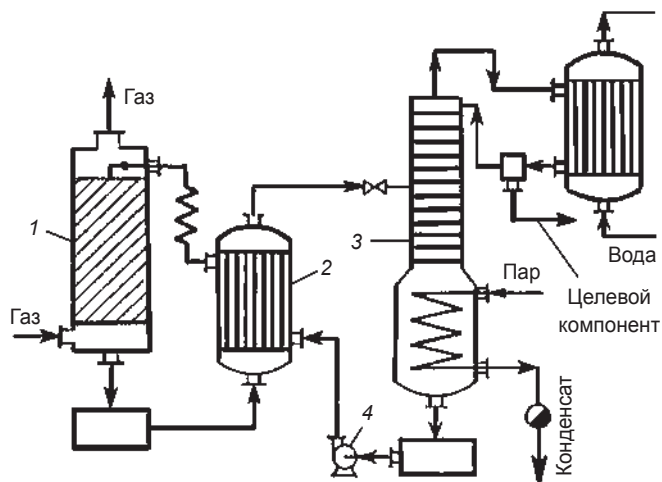


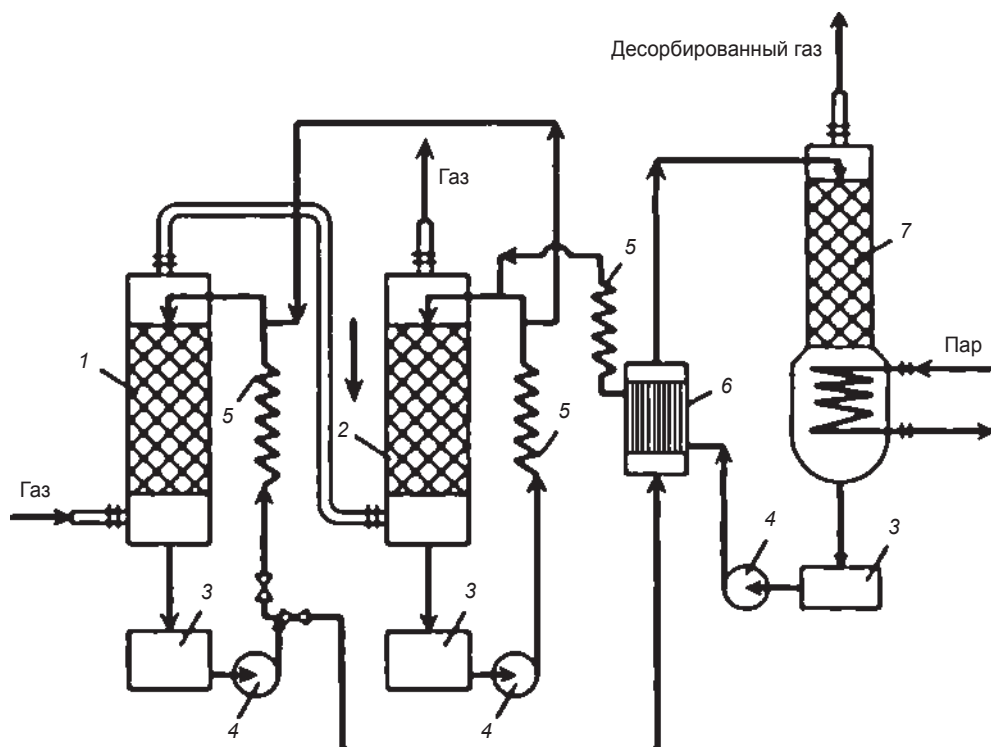
Рис. 2.49. Противоточная трехступенчатая схема установки при однократном применении абсорбента:

1 — абсорберы; 2 — промежуточные емкости; 3 — насосы; 4 — теплообменники (холодильники)



**Рис. 2.50.** Схема непрерывно работающей абсорбционно-десорбционной установки:

1 — абсорбционная насадочная колонна; 2 — теплообменник для подогрева раствора направленная на десорбцию; 3 — ректификационная колонна для регенерации поглотительного раствора; 4 — насос для перекачки регенерированного раствора на абсорбцию

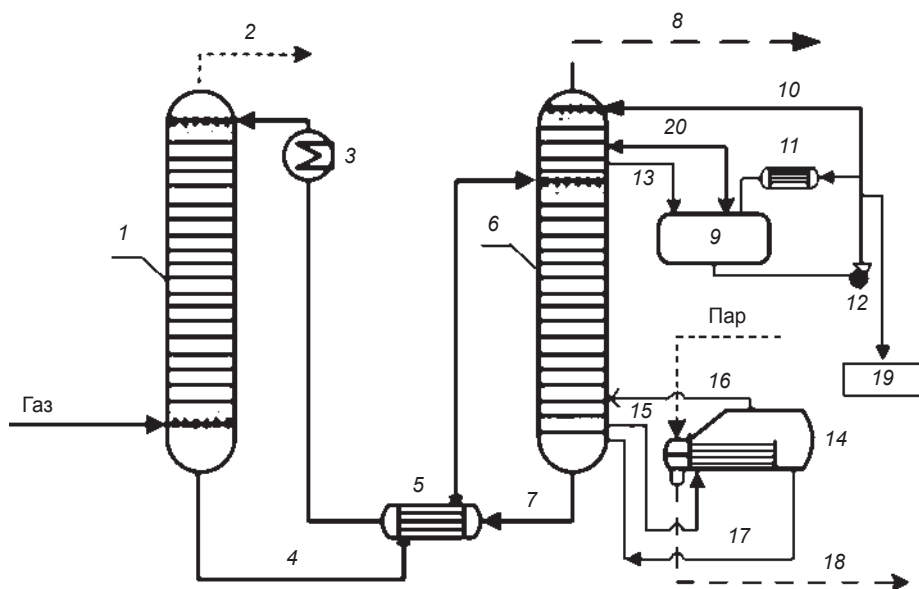


**Рис. 2.51.** Схема противоточной двухступенчатой насадочной абсорбционной установки с регенерацией поглотителя и рециркуляцией жидкости по ступеням абсорбции:

1, 2 — абсорберы с насадкой; 3 — емкости сбора поглотительного раствора; 4 — насосы; 5 — холодильники (теплообменники); 6 — теплообменник; 7 — десорбер

Более востребована противоточная схема с многократным использованием поглотительного раствора (абсорбента), которая представлена на рис. 2.52, — схема непрерывно работающей установки абсорбции и последующей десорбции абсорбента и его многократной рециркуляции. Схема непрерывно работающей абсорбционно-десорбционной установки представлена на рис. 2.50.

Газ с извлекаемым (вредным) газом, поступает в абсорбер 1 снизу и стремится вверх, а орошаемая жидкость стекает сверху вниз через насадку. Газ, на выходе из абсорбера, контактирует со свежим регенированным раствором (абсорбентом), что обеспечивает максимальное извлечение поглощаемого газа или смеси компонентов. Поглотительный раствор из абсорбера направляется через теплообменник 2, где нагревается выходящим с десорбера (ректификационной колонны)



**Рис. 2.52.** Принципиальная схема непрерывно работающей тарельчатой абсорбционно-десорбционной установки:

1 — абсорбционная колонна; 2 — очищенный газ на осушку; 3 — теплообменник-охладитель; 4 — поток насыщенного поглотительного раствора; 5 — теплообменник; 6 — десорбер (ректификационная колонна); 7 — поток регенированного поглотительного раствора; 8 — поток вредных газов с десорбера; 9 — рефлюксная емкость; 10 — поток жидкости на охлаждение потока вредных газов, выходящих с ректификационной колонны; 11 — теплообменник-охладитель; 12 — центробежный насос; 13 — поток жидкости с ректификационной колонны после охлаждения отходящих вредных газов; 14 — ребойлер; 15 — поток поглотительной жидкости на ребойлер для окончательной регенерации раствора; 16 — «дыхательная линия», связанная с десорбером; 17 — регенированный раствор с ребойлера под 1-ю тарелку (куб) десорбера; 18 — паровой водный конденсат; 19 — поток избыточного раствора, выводимого из системы; 20 — дыхательная линия

регенерированным раствором, поступает на десорбцию в десорбер 3. В ректификационной колонне насыщенный раствор вредными газами освобождается от поглощенных компонентов из-за снижения давления и высокой температуры и насосом 4 откачивается в абсорбер, через холодильник-теплообменник 2.


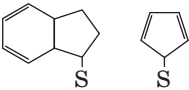
На рис. 2.52 представлена принципиальная схема непрерывно работающей абсорбционно-десорбционной установки, где в качестве десорбера работает ректификационная колонна 6.

## ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О СЕРЕ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ

### 3.1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КИСЛЫХ КОМПОНЕНТОВ В НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТАХ

В настоящее время известно не менее 200 сернистых соединений, идентифицированных в нефти. В нефти сера может находиться как в виде элементарной серы, так и в виде различных соединений. Наиболее распространенные сернистые соединения, встречающиеся в нефти, приведены в табл. 3.1.

Таблица 3.1

№	Химическая формула	Название	Температура кипения, °C	
1	$S^0$	Элементарная сера	134	Наиболее активные вещества
2	$H_2S$	Сероводород	-60,7	
3	$COS$	Карбонилсульфид	-47,5	
4	$CS_2$	сероуглерод	46,5	
5	$RSH$	Меркаптаны	6-500	
6	$R-S-R$ ; $Ar-S-R$ ; $Ar-S-Ar$	Сульфиды (тиоэфиры)		
				
7	$R-S-S-R$ ; $Ar-S-S-Ar$	Дисульфиды (дитиоэфиры)		
8		тиофены	84-600	Остаточная сера
9	$\begin{array}{c} O \\    \\ R-S-R \\    \\ O \end{array}$	Сульфоны		
10	$\begin{array}{c} R-S-R \\    \\ O \end{array}$	Сульфоксиды		

### 3.2. ЭЛЕМЕНТНАЯ СЕРА

Элементная сера — это один из широко распространенных реакционных элементов в нефти, способствующий протеканию коррозионных процессов на технологическом оборудовании, и является крайне нежелательным в товарной продукции нефти (бензинах, мазуте, дизельном топливе и т. п.). Поэтому концентрация серы (сераорганических веществ) в исходной нефти является одним из показателей, влияющих на цену нефти. По концентрации серы и серосодержащих соединений нефть делится на классы, согласно табл. 3.2.

Таблица 3.2

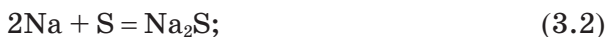
№	Класс нефти	Концентрация серы, %
1	Малосернистые	$\leq 0,6$
2	Сернистые	$0,61 \leq S \leq 1,8$
3	Высокосернистые	$1,81 \leq S \leq 3,5$
4	Особо высокосернистые	$S \geq 3,5$

При нагревании элементная сера вступает в реакции с углеводородами, образуя различные органические соединения. При температуре 100 °С элементарная сера в нефти вступает в реакции дегидрирования, сопровождающееся выделением сероводорода. Полученные при этих реакциях непредельные углеводороды с серой образуют циклические серосодержащие соединения.

Сера на воздухе горит с образованием сернистого газа.



При определенной температуре сера вступает в реакции с металлами, часто — достаточно бурно с образованием сульфидов:



Водные растворы сульфидов щелочных металлов взаимодействуют с серой с образованием полисульфидов:



В периодической таблице Д. И. Менделеева сера (S) входит в подгруппу кислорода с атомным номером 16. Сера не имеет запаха, но имеет четыре стабильных изотопа:

1.  $^{32}\text{S}$  (95,02 %);

2.  $^{33}\text{S}$  (0,75 %);

3.  $^{34}\text{S}$  (4,21 %);

4.  $^{36}\text{S}$  (0,02 %).

Сера является биогенным элементом (около 2 г серы приходится на 1 кг веса человека), однако все ее газообразные соединения ядовиты — это сероводород, серный ангидрид, сернистый газ и др.

На нашей планете, сера занимает по распространенности 15-е место среди химических элементов. В горных породах и минералах содержание атомов серы (S) в среднем составляет 0,05 % от массы земного шара.

Самородная сера — это ярко-желтые кристаллы или светло-желтый порошок с характерным запахом.

Залежи серы в виде россыпи встречаются в районах действия вулканов: в США, Италии, Польше, Японии, Мексике, Средней Азии.

В районах действующих вулканов часто извергаются газообразные соединения серы. В Черном море на глубине 200 м и более водное пространство безжизненно из-за присутствия в воде сероводорода ( $\text{H}_2\text{S}$ ).

Внешняя электронная оболочка у всей подгруппы кислорода одинакова. В химических реакциях могут участвовать 6 валентных электронов, которые образуют различные соединения. С водородом подгруппа кислорода образует соединения состава  $\text{H}_2\text{R}$ , например  $\text{H}_2\text{O}$  (вода),  $\text{H}_2\text{S}$  (сероводород).

Относительная масса атома серы — 32,064.

У атома серы на внешнем энергетическом уровне находится 6 электронов, с конфигурацией  $3s^23p^4$  — рис. 3.1. Сера с металлами проявляет отрицательную степень окисления элементов — 2, в соединениях с более электроотрицательными элементами (в том числе с кислородом) — положительные: +2, +4, +6, т. е. сера может быть как в роли окислителя, так и восстановителя.

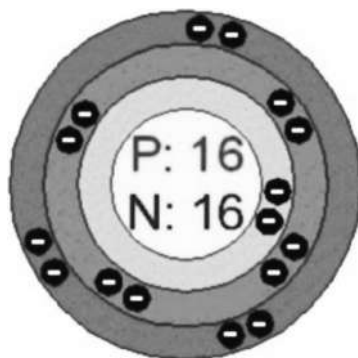


Рис. 3.1. Расположение электронов на внешнем энергетическом уровне серы

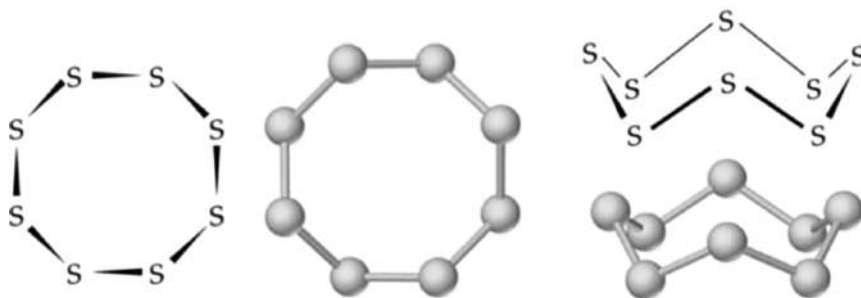


Рис. 3.2. Циклические молекулы серы

Сера и ее сернистые соединения известны человечеству с древнейших времён. Удушающие действия сернистого газа при горении серы с крайне неприятным раздражающим запахом сероводорода человечеству знакомы с доисторических времен. Считается, что примерно с VIII в. в Китае серу использовали для производства пороха и пиротехнических смесей. В древности жрецы часто свойства сера использовали при религиозных обрядах. Отличительной чертой серы от кислорода является способность образовывать устойчивые цепочки и циклы из атомов. Циклические молекулы  $S_8$  более стабильны (имеют форму короны), также известны молекулы с замкнутыми и открытыми цепями  $S_4$ ,  $S_6$ , соответственно (пластическая сера).

Сера не растворима в воде. При плавлении объем серы увеличивается на ~15 %.

Сера может существовать в четырех фазах: газообразной, жидкой, твёрдой ромбической, твёрдой моноклинной.

Образование аллотропных модификаций происходит из-за способности серы образовывать устойчивые гомоцепи  $-S-S-$ . Устойчивость цепей объясняется тем, что связь  $-S-S-$  гораздо сильнее (прочнее), чем связь в  $S_2$  (молекуле).

Сера имеет следующие аллотропные модификации:

1. Ромбическая.
2. Моноклинная.
3. Пластическая.

Аллотропные модификации серы представлены на рис. 3.3.

У серы ромбическая и моноклинная модификации состоят из циклических молекул  $S_8$ , размещенных по узлам ромбической и моноклинной решеток.

Молекула серы  $S_8$  напоминает форму короны, длины связей  $-S-S-$  одинаковы и равны 0,206 нм, а углы близки к тетраэдрическим и равны  $108^\circ$ .




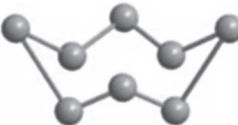

Кристаллическая		Пластическая
Ромбическая	Моноклиная	
		
Лимонно-желтые кристаллы	Темно-желтые кристаллы	Резиноподобная масса темно-коричневого цвета
$t_{\text{плавлен.}} = 112,8^{\circ}\text{C}$ Плотн. = $2,06\text{ г/см}^3$	$t_{\text{плавлен.}} = 119,3^{\circ}\text{C}$ Плотн. = $1,957\text{ г/см}^3$	Образуется при резком охлаждении расплава Плотность = $2,046\text{ г/см}^3$

Рис. 3.3. Аллотропные модификации серы

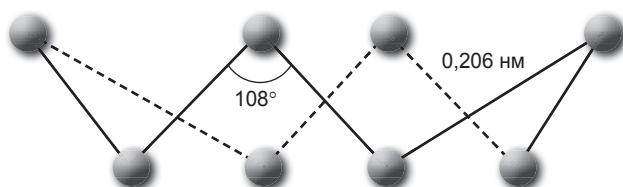


Рис. 3.4. Структура ромбической серы

У ромбической модификации серы наиболее элементарный объем имеет форму прямоугольного параллелепипеда, а у моноклиной серы элементарный объем напоминает вид скошенного параллелепипеда (рис. 3.5, см. вклейку, рис. 3.7).

Модификация пластической серы (рис. 3.6) имеет внешний вид скрученных и вытянутых в одном направлении цепей из атомов серы с левой и правой осями вращения.

Модификации пластической и моноклиной серы неустойчивы и через некоторое время превращаются в ромбическую серу.

Ромбическая модификация серы — это кристалличе-

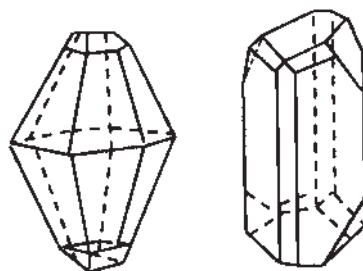


Рис. 3.5. Внешний вид кристаллов ромбической и моноклиной серы

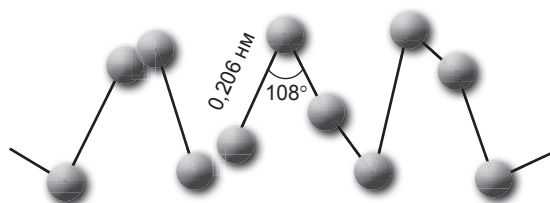


Рис. 3.6. Структура пластической серы

ское желтое вещество с плотностью  $2,07 \text{ г/см}^3$ , температурой плавления  $112,8^\circ\text{C}$ .

У модификации моноклинной серы плотность равна  $1,96 \text{ г/см}^3$ , а температура плавления —  $119,3^\circ\text{C}$ .

У серы температура кипения  $444,6^\circ\text{C}$ , она не проводит электрический ток и имеет низкую теплопроводность. В зависимости от температуры сера меняет свои свойства и ярко-желтый цвет: при температуре  $120^\circ\text{C}$  жидкость имеет вязкость  $0,11 \text{ пз}$  и ярко-желтый цвет, а при температуре  $150^\circ\text{C}$  имеет вязкость  $0,065 \text{ пз}$ . Начиная с температуры  $158^\circ\text{C}$  вязкость начинает увеличиваться и имеет максимум при температуре  $187^\circ\text{C}$  —  $937 \text{ пз}$ , то есть вязкость увеличивается в более 14 000 раз, и приобретает светло-коричневый цвет. Однако с температуры  $190^\circ\text{C}$  и выше вязкость темно-коричневой массы начинает уменьшаться до минимума при  $300^\circ\text{C}$ . При температуре  $1760^\circ\text{C}$  пары серы одноатомны.

### 3.3. СУЩЕСТВУЮЩИЕ ВИДЫ ПРОИЗВОДСТВА СЕРЫ

В настоящее время наиболее распространенными способами производства серы являются:

1. Селективное извлечение сероводорода из попутных нефтяных и природных газов с последующим получением газовой серы.
2. Открытая и подземная добыча серы (самородной) ( $10,5\%$ ).
3. Селективное извлечение диоксида серы из отходящих газов металлургических производств с последующим получением из диоксида серы газовой серы.

Сера имеет следующие товарные формы:

1. Комовая.
2. Чешуированная.
3. Гранулированная.
4. Жидкая.

### 3.4. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ СЕРЫ

Для производства серной кислоты расходуется  $50\%$  производимой промышленностью серы.

Остальная часть находит применение для выпуска ядохимикатов — борьба с вредителями в сельхозпредприятиях ( $10\text{--}15\%$ ), удобрений, в медицине и фармацевтике, в пищевой и текстильной промышленности, в целлюлозно-бумажной промышленности, на вулканизации резины ( $10\%$ ), в производстве пороха, спичек, стекла, цемента, строительных материалов, красок и т. д.

### 3.5. СЕРОВОДОРОД

Сероводород ( $\text{H}_2\text{S}$ ) — это одно из наиболее активных, взрывоопасных серосодержащих соединений. При нормальных условиях  $\text{H}_2\text{S}$  бесцветен, с резким запахом тухлого яйца.  $\text{H}_2\text{S}$  тяжелее воздуха и является нервно-паралитическим ядовитым газом. Предельно допустимая концентрация для персонала в воздухе на производстве — не более 0,01 мг/л (10 мкг/м<sup>3</sup>), а в смеси с такими газами как ( $\text{C}_1\text{—C}_3$ ), ПДК равна 3 мг/м<sup>3</sup>. При вдыхании воздуха с сероводородом с концентрацией (0,2–0,3) мг/л наступает тяжелое отравление, а концентрация свыше 1 мг/л — смертельна. Сероводород хорошо растворим в воде. Диапазон взрывоопасных концентраций его смеси с воздухом достаточно широк и составляет от 4 до 45% объема. При контакте с металлами (особенно если в газе содержится влага) вызывает сильную коррозию.  $\text{H}_2\text{S}$ , являясь агрессивным газом, во влажной среде (образуя слабую сероводородную кислоту) провоцирует кислотную коррозию почти со всеми конструкционными металлами, образуя сульфиды. Сульфиды сами по отношению к конструкционной стали корпуса оборудования играют роль катода с образованием с ним гальванической пары.

Разность потенциалов этой пары (сульфиды — корпус оборудования) доходит до 0,2–0,4 В. Образование сульфидов микрогальванических пар со сталью корпуса приводит к ускоренному разрушению технологического оборудования и трубопроводов.

При очистке кислых газов (в присутствии  $\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2 + \text{O}_2$ ) аминными растворами насыщенные аминные растворы, попадая на корпус аппарата, вызывают точечную коррозию корпуса аппарата, трубопровода, ускоряя коррозионные процессы и приводя к выходу технологического оборудования и трубопроводов из строя и к преждевременному ремонту (см. вклейку, рис. 3.8–3.10).

Поэтому сероводород является самым нежелательным компонентом в газах нефтепереработки.

Наиболее максимальное сероводородное растрескивание под напряжением проходит при температурах от 20 до 40 °С. При повышении и понижении температуры от 20–40 °С интенсивность сероводородного растрескивания существенно снижается.

Высокотемпературная сероводородная коррозия проходит при парциальном давлении  $\text{H}_2\text{S}$  свыше 0,006 кПа и температуре свыше 260 °С.

#### ЗАВИСИМОСТЬ СЕРОВОДОРОДНОЙ КОРРОЗИИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Свойства сероводорода приведены в табл. 3.3.

Растворимость сероводорода в воде при различных температурах при атмосферном давлении приведена в табл. 3.4.

Растворимость  $\text{H}_2\text{S}$  в нефти и воде показана на рис. 3.11.

Таблица 3.3

## Свойства сероводорода

Т, °С	Р, МПа	Удельный объем		Теплота испарения, кДж/кг	Энтальпия пара, кДж/кг
		жидкости, л/кг	пара, м <sup>3</sup> /кг		
-60,7	0,102	1,095	0,518	548,1	548,1
-45,4	0,194	1,110	0,275	539,7	565,7
-34,4	0,316	1,180	0,175	525,8	571,5
-23,3	0,479	1,158	0,116	511,2	578,2
-12,2	0,693	1,180	0,081	492,3	582,4
-1,1	0,989	1,110	0,059	473,5	586,6
10,0	1,356	1,249	0,043	454,6	587,9
21,9	1,835	1,295	0,032	435,3	589,5
32,2	2,416	1,340	0,025	411,5	590,0

Примечание. Энтальпия жидкости принята равной «0» при температуре кипения.

Таблица 3.4

**Растворимость сероводорода в воде (мг/л) при различных температурах при атмосферном давлении (101,325 кПа)**

Температура, Т °С	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Растворимость $\text{H}_2\text{S}$ в воде	7027	5112	3929	2980	2360	1780	1480	960	917	867	844

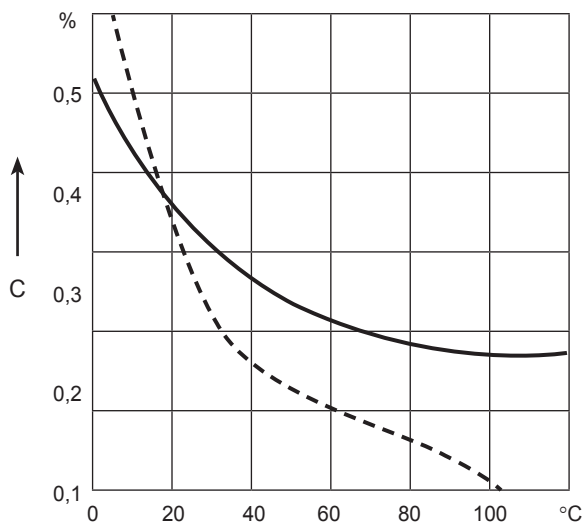
Присутствие  $\text{H}_2\text{S}$  в нефти ускоряет процесс наводороживания конструкционной стали. Установлено, что при коррозии в кислой среде в присутствии сероводорода количество наводороживания увеличивается в 10 раз.

Наличие в газе кислорода также усиливает процессы коррозии. В ходе экспериментов было установлено, что наиболее усиленно коррозионные процессы проходят, когда отношение кислорода к сероводороду составляет 114:1.

Также усиливающим фактором коррозии является присутствие влаги или одновременное присутствие сероводорода, кислорода и влаги.

Коррозионные процессы оборудования резко возрастают при наличии кислых газов во влажной среде и высоком давлении и температуре, при увеличении давления. Некоторые исследователи полагают, что скорость коррозии газопроводов прямо пропорциональна давлению газа в газопроводе.

Анализ продуктов коррозии в виде отложений в трубопроводах, аппаратуре показал наличие в этих отложениях большого количества сернистого железа (пирофорное железо) и элементарной серы.



**Рис. 3.11.** Растворимость  $H_2S$  в нефти и в воде  
 --- — растворимость  $H_2S$  в воде, — — в нефти

Свойства некоторых серосодержащих газов приведены в табл. 3.5

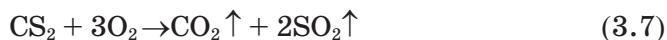
Т а б л и ц а 3.5

Свойства некоторых серосодержащих газов

Сернистые газы	Пределы взрываемости		ПДК рабочих помещений / в смеси с углеводородами, мг/м <sup>3</sup>	$t_{\text{кипения}}, ^\circ\text{C}$	Растворимость в 1 объеме воды, при 20 °C	Примечания
	нижний	верхний				
Сероводород (сульфон, $H_2S$ )	4,3%	45,5%	10/3	−60,7	4 объема	Запах тухлых яиц
диоксид серы (сернистый газ) $SO_2$			10	−10	40 объемов	Запах — резкий удушливый
Оксид серы (серный ангидрид, или триоксид серы), $SO_3$			10	44,7	0,561 см <sup>3</sup> /см <sup>3</sup>	При 0 °C белое твердое вещество, при 16,8 °C переходит в жидкое состояние, а при 44,7 °C — в газообразное
Сероуглерод ( $CS_2$ )	1	50	1	46,2		

### 3.6. СЕРОУГЛЕРОД

Сероуглерод ( $\text{CS}_2$ ) — психотропная (токсичная) бесцветная жидкость с запахом эфира. Пределы взрываемости с воздухом 1,33–50 % объема. ПДК — 0,03 мг/м<sup>3</sup> в рабочей зоне (разовая).



Порог обонятельного восприятия запаха — 0,08 мг/м<sup>3</sup>. Отличается невысокой растворимостью в воде, которая с повышением температуры падает.

Таблица 3.6

Зависимость растворимости сероуглерода в воде от температуры

0 °C	10 °C	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
0,242 мг/л	0,23 мг/л	0,21 мг/л	0,185 мг/л	0,11 мг/л	0,014 мг/л

При высокой температуре сероуглерод вступает в реакции с водородом с образованием сероводорода. Это свойство сероуглерода используется для освобождения нефти от сероуглерода при соответствующих условиях.

Зависимость парциального давления  $\text{CS}_2$  от температуры представлена в табл. 3.7.

Таблица 3.7

Зависимость парциального давления  $\text{CS}_2$  от температуры

T, °C	–73	–54	–45	–34	–22	–15	–5	–10	28
P, кПа	0,14	0,66	1,33	2,6	5,35	8	13,33	26,66	53,3
T, °C	46	69	105	136	176	202	223	240	256
P, кПа	101,2	0,2	0,51	1,02	2,04	3,06	4,08	5,1	6,12

Сероуглерод хороший растворитель для таких веществ, как масла, жиры, смолы, каучук, сера. В основном (до 80%) сероуглерод используется для производства искусственного шелка (вискозного волокна).

### 3.7. СЕРООКИСЬ УГЛЕРОДА (КАРБОНИЛСУЛЬФИД)

Сероокись углерода (COS) — газ без цвета и запаха, который сжижается при температуре –50,2 °C, а кристаллизуется при –138,2 °C.

Основные характеристики COS приведены в табл. 3.8.

COS хорошо растворим в сероуглероде, этиловом спирте, толуоле и чуть хуже — в воде.

Зависимость давления насыщенных паров серооксида углерода от температуры представлена в табл. 3.9.

Таблица 3.8

## Основные характеристики серооксида углерода

1	Критическая температура, °C	102,25
2	Критическое давление, МПа	6,32
3	Пределы взрываемости, % (объемн.)	11,9–28,5
4	Теплота плавления, кДж/кг	77,1
5	Теплота испарения, кДж/кг	15,17
6	Плотность в жидком виде (при минус 87 °C), г/см <sup>3</sup>	1,24
7	ПДК в рабочей зоне,	не более 1 мг/м <sup>3</sup>
8	ПДК в воздухе населенных пунктов	не более 0,15 мг/м <sup>3</sup>

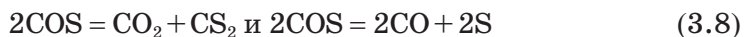
Таблица 3.9

## Зависимость давления насыщенных паров серооксида углерода от температуры

T, °C	–132,4	–119,8	–103,3	–93	–75	–50	–20	0	20	50
P, кПа	0,133	0,566	2,666	8,0	26,6	99,98	0,316	0,622	1,161	2,243

Сероокись углерода (COS) разлагается в присутствии воды с переходом в  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ .

Также сероокись углерода (COS) разлагается при нагревании с образованием:



Получают COS при подаче смеси паров серы (S) и окиси углерода (CO) через трубопровод, раскаленной докрасна:



В лаборатории COS получают действием кислот на тиокарбамат аммония  $\text{CO}(\text{NH}_2)(\text{SNH}_4)$ .

Сероокись углерода (COS) нашла применение для производства технической мочевины.

### 3.8. ТИОЛЫ (МЕРКАПТАНЫ)

Низшие тиолы — это жидкости с крайне резким специфичным отвратительным запахом, схожим с запахом выделяемым скунсами. Запах низших тиолов обнаруживается при концентрациях до  $2 \cdot 10^{-9}$  мг/л.



Рис. 3.12. Скунс

Тиолы хорошо растворимы в растворителях органического происхождения, но не растворимы в воде. Общая формула тиолов (меркаптанов)  $R-SH$ , где  $R$  — это радикал  $(CH_3)_n$ .

Тиолы являются ядами для катализаторов и, взаимодействуя с металлом оборудования, вызывают разрушение последнего.

В связи с тем, что тиолам свойствен резкий неприятный запах, низшие тиолы ( $C_2-C_3$ ) используют как одорант для добавления в природный газ и своевременного обнаружения по запаху утечки газа. По правилам Ростехнадзора, запах этантиола в природном одорированном газе человек должен почувствовать при концентрации природного газа в воздухе ниже 20 % об. от нижнего предела взрываемости. Также тиолы нашли применение для производства пестицидов, как регулятор полимеризации ( $C_8-C_{16}$ ) при производстве каучуков, латексов.

Метилмеркаптан при нормальных условиях — это газообразное вещество, а остальные, низкомолекулярные меркаптаны — это жидкости.

### 3.9. СУЛЬФИДЫ

Сульфиды — это сернистые соединения различных элементов (металлов и неметаллов) и являются солями сероводородной кислоты  $H_2S$ . Сульфиды широко распространены на нашей планете и составляют ~0,15 % от массы земной коры, являются источником добычи руд таких металлов, как  $Cu$ ,  $Pb$ ,  $Ag$ ,  $Hg$  ( $HgS$ ),  $Zn$ ,  $Sb$ ,  $Co$ ,  $Ni$  и др.

Сульфиды могут встречаться как в гранитах, так и в магматических породах, сланцах разных типов. Кроме того, сульфиды используются



как сырье для производства красителей, химикатов для декорирования стекла, дерева, металла, лекарственных и биологически активных веществ и т. п.

В процессе эксплуатации технологического оборудования в кислой среде в результате взаимодействия сероводорода с металлом технологического оборудования образуются сульфиды железа — пиррофорные соединения в виде черных порошкообразных отложений цвета сажи.

Пиррофорные металлы (перевод с греческого: огонь несущий) — это сульфиды железа от  $\text{FeS}$  до  $\text{FeS}_2$ , воспламеняющиеся на воздухе в высокодисперсном состоянии. Процесс окисления металлов экзотермический и проходит бурно с выделением тепла. В пиррофорном состоянии получены не только железо ( $\text{FeS}_2$ ), но и элементы Al, Mg, Co, Ni, Cr, Mn, Ti, V и другие металлы.

Пиррофорными называют и сплавы, дающие искру при трении. Основой для таких сплавов служит сплав церия с другими редкоземельными элементами. Пиррофорность создает проблему в порошковой металлургии и других процессах, где применяются пиррофорные металлы в мелкодисперсной форме. В то же время пиррофорные сплавы нашли применение, например, как кремний для зажигалок.

Пиррофорные отложения в нефтяной и газовой промышленности — это смесь различных продуктов сероводородной коррозии, продуктов неорганического и органического происхождения. Если в исходной нефти содержатся кислые компоненты ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ ) то при добыче, сборе, подготовке и стабилизация нефти, углеводородного конденсата всегда в технологических аппаратах имеет место наличие пиррофорных соединений.

Способность к самовозгоранию пиррофорных отложений зависит от температуры пиррофорных отложений и температуры окружающей среды.

Для предупреждения возгораний пиррофорных соединений в аппаратах при производстве ремонтных работ предусматривают мероприятия по пропарке и очистке пиррофорных соединений во влажном состоянии. Самовозгорание пиррофорных соединений на воздухе в период проведения ремонтных работ является причиной



Рис. 3.13. Горение пиррофорного железа в естественных условиях

множества взрывов и пожаров на объектах нефтяной и газовой промышленности.

Согласно приказу по предприятию, технологическое оборудование, подлежащее ремонту, должно быть вовремя остановлено, отключено (запорной арматурой), дренировано, давление газа сброшено до атмосферного через дренажные линии или линии факела и оглушено.

Поэтому следующим шагом для безопасного проведения внутреннего осмотра, ремонта внутри оборудования является проведение ряда мероприятий по дезактивации пирофорных отложений до вскрытия технологических аппаратов, трубопроводов. Это прежде всего подача насыщенного пара давлением 3–5 атм. в технологические аппараты, трубопроводы со сбросом давления и парового конденсата с углеводородами через нижние точки в дренажную систему установки. При этом одновременно удаляем остатки жидких и газообразных углеводородов из оборудования. Следующим шагом является заполнение технической водой (с температурой окружающей среды) оборудования и медленный слив воды с скоростью 0,5–1,0 м/час, чтобы окисление пирофорных веществ происходило медленно по мере их высыхания.

### 3.10. ДИСУЛЬФИДЫ

Дисульфиды в нефти — это атомы серы связанные друг с другом ( $S=C=S$ ) совершенно не реакционные по своим химическим свойствам и термически неустойчивые вещества (при температурах выше 300 °C). Дисульфиды нерастворимы в воде и растворимы в органических растворителях.

Пирит ( $FeS_2$ ) — наиболее распространенный минерал из класса неорганических сульфидов и встречается достаточно широко на нашей планете.

Дисульфиды органического происхождения — это производные дисульфана  $H_2S_2$ .

Статистика показывает, что концентрация дисульфидов незначительна и имеются месторождения нефти, где вообще отсутствуют дисульфиды.

Их концентрация в товарном продукте (в бензине, керосине, дизельном топливе) может колеблется в пределах 50–80 % от всей суммы сернистых соединений.

Дисульфиды органического происхождения свое название получили от тех названий углеводородных остатков, которые присоединены к дисульфидной группе, например:

- $CH_3-S-S-CH_3$  — диметилдисульфид;
- $(CH_3)_2-CH-S-S-CH-(CH_3)_2$  — диизопропилдисульфид.

### 3.11. ТИОФЕН (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S) И ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ

Тиофен (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S) и его производные — это циклические химически неактивные соединения с пятичленным кольцом, нейтральные бесцветные жидкости. Тиофены нерастворимы в воде, и по химическим свойствам они проявляют ароматические свойства. Однако тиофен и производные тиофена менее стабильны, чем аналоги бензола, и этим объясняется смолообразование (поликонденсация) и деструкция при высоких температурах.

В 1882 г. тиофен был открыт немецким химиком Виктором Мейером в каменноугольной смоле.

Температура кипения тиофена 84,1 °С, плавления — 38,3 °С.

Тиофен и его производные также устойчивы (малоактивны) и при высоких температурах (до 850 °С), и поэтому их можно обнаружить как в среднекипящих, так и в высококипящих фракциях нефти.

Производные ряда тиофена применяют для разделения элементов, как оптические отбеливатели, как лекарственные препараты и как мономеры для производства электропроводящих полимеров.

### 3.12. УГЛЕКИСЛЫЙ ГАЗ (ДИОКСИД УГЛЕРОДА)

Углекислый газ (диоксид углерода) (CO<sub>2</sub>) — это негорючий газ, тяжелее воздуха, без цвета и без запаха при небольших концентрациях, а при больших концентрациях имеет чуть кисловатый запах. Концентрация CO<sub>2</sub> в атмосфере Земли в среднем 0,04 %.

При нормальных условиях и температуре минус 78,3 °С углекислый газ кристаллизуется в виде кристаллогидратов (сухого льда), который при повышении температуры (до минус 78 °С) сублимируется.

Фламандский химик Ян Баптист ван Гельмонт в XVII в. при сжигании угля в закрытом сосуде обнаружил, что количество тепла гораздо меньше, чем количество (масса) исходного угля до сжигания. Он это объяснил тем, что какая-то часть угля переходит в «невидимую массу», и назвал газом. Так был открыт новый газ — углекислый газ.

Углекислый газ можно встречать повсюду в местах гниения и окисления органических веществ, в дымовых газах промышленных объектов, в водах минеральных источников, дыхании растений и животных.

Растворимость CO<sub>2</sub> в воде приведена в табл. 3.10.

Растворимость углекислого газа в воде в зависимости от давления показана на рис. 3.14; в зависимости от температуры — на рис. 3.15.

Присутствие в природном газе двуокиси углерода усиливает общую коррозию оборудования, изготовленного из конструкционной стали.

Таблица 3.10

Растворимость  $\text{CO}_2$  в воде

Растворимость, мл/л	Температура, °C									
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
Углекислый газ	1710	1190	878	665	530	436	359	219	0	0
Кислород	48,9	38	31	26,1	23,1	20,9	19,54	17,7	17,6	17,2

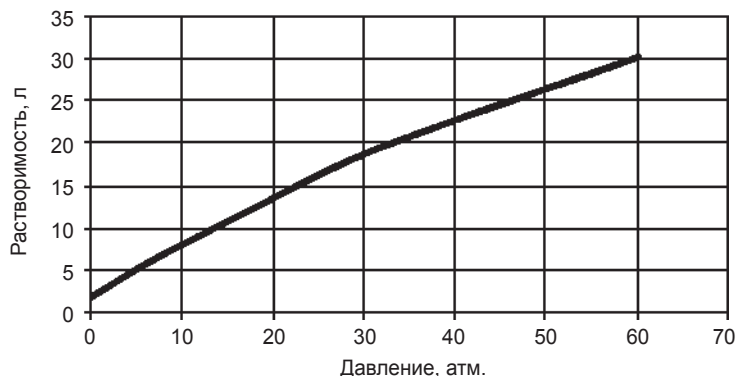


Рис. 3.14. Растворимость углекислого газа в воде в зависимости от давления

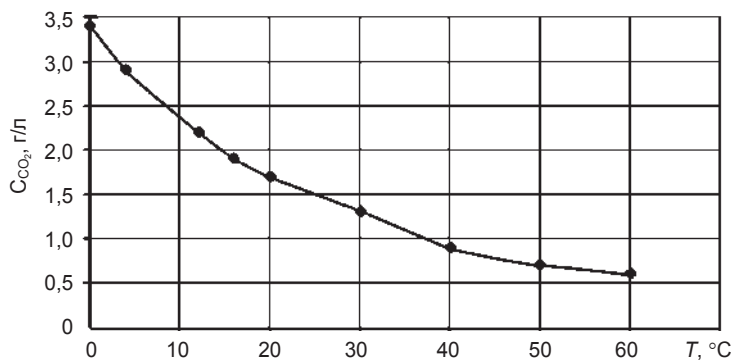
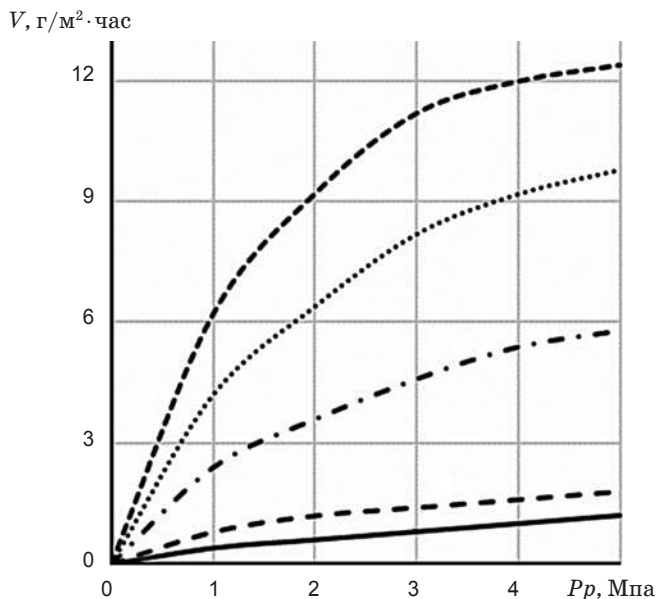


Рис 3.15. Растворимость углекислого газа в воде в зависимости от температуры

При повышении парциального давления углекислого газа увеличивается скорость коррозии (рис. 3.16).

Влажная среда, где парциальное давление  $\text{CO}_2$  превышает 20 атм., считается коррозионно-активной. В присутствии сероводорода, углекислотная коррозия проходит более усиленно, и отмечается, что скорость коррозии наиболее усиливается при соотношении  $\text{H}_2\text{S}:\text{CO}_2 = 1:3$ .

С увеличением температуры среды от 60 °C до 70 °C увеличивается скорость общей коррозии оборудования.



**Рисунок 3.16.** Зависимость скорости коррозии углеродистой стали от парциального давления  $\text{CO}_2$  при различных температурах:

1 — температура 10 °C; 2 — температура 20 °C; 3 — температура 40 °C; 4 — температура 60 °C; 5 — температура 95 °C

#### ПРИМЕНЕНИЕ $\text{CO}_2$

Используется в нефтяной отрасли для повышения нефтеотдачи с пласта, в пищевой промышленности как консервант и разрыхлитель, в криохирургии в системах пожаротушения, при сварке проволокой, в пневматическом оружии, в авиамоделировании, как источник энергии для двигателей, в металлургии — для резкого охлаждения деталей при их посадке в натяжку на вал и т. п.

## ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ ПРИРОДНОГО ГАЗА ОТ КИСЛЫХ КОМПОНЕНТОВ ( $\text{H}_2\text{S}$ , $\text{CO}_2$ )

Природный газ как топливо имеет следующие преимущества по сравнению с другими видами топлива:

- высокое октановое число и теплотворность;
- способность доставки потребителю как в сжиженном, так и в компримированном состоянии;
- возможность оперативного управления процессом горения;
- минимальная степень выбросов вредных веществ в окружающую среду при сгорании.

Поэтому природный газ (как и попутный нефтяной газ) широко используется в народном хозяйстве наряду с другими видами горючих ископаемых (нефть, уголь, торф). Ежегодное увеличение народонаселения планеты примерно на 90 млн, истощение старых месторождений газа заставляет человечество освоить новые источники энергии, такие как газогидраты, природный газ с кислыми компонентами, тяжелые нефти. Ныне в странах СНГ добывают до 10 % газа с кислыми компонентами ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ ), и этот показатель постоянно увеличивается.

Содержание сероводорода в природных газах может быть от нескольких долей до нескольких десятков процентов. Природный газ с кислыми компонентами предварительно подвергают очистке от кислых компонентов ввиду их токсичности и коррозионной активности. Кроме  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$  в природном газе и попутных нефтяных газах содержатся и другие соединения серы (сероуглерод, меркаптаны, сероокись углерода), которые являются нежелательными веществами и также являются причиной усиленных коррозионных процессов на технологическом оборудовании и раннего выхода из строя катализаторов (в процессе синтеза).

При проектировании технологического процесса по очистке природного газа (или попутных нефтяных газов — ПНГ) от кислых компонентов необходимо комплексно решать и вопросы утилизации кислых компонентов с наибольшей экономической выгодой — разработать наиболее оптимальную технологическую схему производства газовой серы, уголекислоты и их реализации. При этом необходимо учесть, что себестоимость газовой серы, производимой на установках Клаус, сильно зависит от концентрации сероводорода и наличия влаги в исходном газе, концентрации  $\text{CO}_2$  ( $\text{CO}_2$  является балластом и только уменьшает

теплотворность газа) и соответственно соотношения  $\text{H}_2\text{S} / \text{CO}_2$  (и желательно, чтобы соотношение  $\text{H}_2\text{S} / \text{CO}_2$  было выше 1), максимально рационального использования эффекта экзотермических реакций.

Поэтому кислые газы с концентрацией ниже 15% по сероводороду считаются нерентабельными и сжигаются на факелах (месторождения в Средней Азии, в Саратовской области). В случае высокого содержания сероводорода в исходном газе (как на Астраханском, Оренбургское, Тенгизском, Кашаган, других месторождениях) становится экономически целесообразным заниматься производством газовой серы.

Состав природных газов с некоторых месторождений с кислыми компонентами представлен в табл. 4.1.

Таблица 4.1

Состав природных газов с некоторых месторождений с кислыми компонентами

Месторождения	Состав газа							
	$\text{CH}_4$	$\text{C}_2\text{H}_6$	$\text{C}_3\text{H}_8$	$\text{C}_4\text{H}_{10}$	$\text{C}_5\text{H}_{12}$	$\text{CO}_2$	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{N}_2$
Астраханское	55	1,86	0,88	0,72	3,57	16,5	20	0,55
Багаджа	92,24	3,35	2,61	0,32	0,36	2,21	0,37	0,54
Жирновское	81,7	6,5	3	1,9	1,4	4	0,02	1,48
Карачаганакское	75,32	5,45	2,62	1,37	5,98	4,79	3,69	0,7
Оренбургское	83,68	3,81	1,53	0,84	1,58	0,57	1,76	6,23
Саман-Депе	94,19	2,07	0,3	0,11	0,05	-	2,9	0,4

На нефтеперерабатывающих предприятиях основные технологические процессы по переработке нефти, углеводородного конденсата направлены на снижение сернистых соединений в товарных продуктах (бензин, керосин, мазут, ШФЛУ и т. д.) и поэтому становятся еще одним источником кислых компонентов ( $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_2$ ).

Технологические процессы очистки природных и ПНГ от сернистых соединений и  $\text{CO}_2$  — это процессы, которые непрерывно совершенствуются. Имеется множество вариантов по очистке газов от кислых компонентов в зависимости от концентрации кислых компонентов. Содержание серы (общей)  $\text{г/м}^3$  в исходном газе определяется по формуле (6.1).

$$g = 32,064 \cdot 10 \cdot \sum \frac{n_i \cdot Y_i \cdot \rho_i}{M_i}, \quad (4.1)$$

где  $g$  — концентрация общей серы в исходном газе,  $\text{г/м}^3$ ; 32,064 — атомная масса S;  $Y_i$  — концентрация серосодержащего компонента (мольное) в исходном газе, %;  $\rho_i$  — плотность  $i$ -го газообразного серосодержащего вещества,  $\text{кг/м}^3$ ;  $M_i$  — молекулярная масса  $i$ -го серосодержащего вещества;  $n$  — число атомов S в  $i$ -м веществе.

**ПРИМЕР ДЛЯ РАСЧЕТА КОНЦЕНТРАЦИИ ОБЩЕЙ СЕРЫ  
В ИСХОДНОМ ГАЗЕ**

В природном газе содержится:

№	Соединение серы	Концентрация, % (об.)
1.	Сероводород ( $\text{H}_2\text{S}$ )	0,20
2.	Метантиол ( $\text{CH}_3\text{-SH}$ )	0,01
3.	Этантиол ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ )	0,0015

Определить общее содержание серы в газе.

**Р е ш е н и е.**

Находим плотность и молекулярную массу серосодержащих веществ в газе, а по обозначениям — число атомов серы в этих веществах и вычислим количество общей серы в газе:

$$g = 32,064 \cdot 10 \cdot \left( \frac{0,20 \cdot 1,521 \cdot 1}{34,08} + \frac{0,01 \cdot 2,147 \cdot 1}{48,11} + \frac{0,015 \cdot 2,778 \cdot 1}{62,24} \right) = 3,023 \text{ г/м}^3,$$

т. е. содержание общей серы в исходном газе составляет 3,023 г/м<sup>3</sup>.

#### **4.1. НАИБОЛЕЕ РАСПРОСТРАНЕННЫЕ СПОСОБЫ ОЧИСТКИ СМЕСИ ГАЗОВ ОТ КИСЛЫХ КОМПОНЕНТОВ**

Выбор метода или способа очистки газа от сернистых соединений зависит от множества факторов: параметров исходного газа (давление), состава газа, технических требований, предъявляемых к товарному газу и соответственно требуемой степени очистки газа, наличия соответствующих энергоресурсов с соответствующими параметрами на предприятии и их доступности (их дешевизна) и т. д.

Для очистки газов от кислых газов наиболее широкое распространение получили процессы, которые можно условно разбить на группы.

##### **1. Абсорбционные процессы:**

- химическая абсорбция;
- физическая абсорбция;
- физико-химическая абсорбция.

Абсорбция — это процесс селективного поглощения газов (или паров жидкости) из парогазовых смесей жидкими растворами (абсорбентами). При физической абсорбции газа происходит поглощение газа, а при хемсорбции поглощаемый газ из газовой смеси образует с раствором (абсорбентом) химическое соединение.



Десорбция — это обратный процесс абсорбции, где происходит выделение поглощенного (растворенного) газа из абсорбента (раствора поглотителя) при смещении равновесия фаз (парциального давления газа, температуры).

Анализ технологических процессов очистки газов от кислых компонентов (с высоким содержанием  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ) приводит к однозначным выводам, что при больших объемах газа наиболее предпочтительными методами очистки газов от кислых компонентов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ) являются абсорбционные процессы (методы).

Известные процессы (окислительные и адсорбционные) используют для очистки газа с небольшой концентрацией  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и при небольших объемах газа либо когда требуется тонкая очистка газа (после аминовой очистки) для переработки газа на ГПЗ.

Недостатки процесса физической абсорбции: используемые жидкости (растворители) не селективны и одновременно поглощают углеводороды, соответственно, нет тонкой очистки газа от  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ .

Процесс химической абсорбции основан на селективном химическом реагировании между кислыми газами ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ ) и молекулами амина. Можно для этой цели использовать водные растворы щелочи и получить более тонкую очистку от меркаптанов, однако это экономически не оправданно, так как в процессе контакта с сероводородом, углекислым газом, образуются стойкие, не регенерируемые химические соединения, то есть потеря абсорбента.

Недостатки процесса химической абсорбции — невозможность одновременной очистки от  $\text{H}_2\text{S}$ , сернистых соединений (меркаптанов, сероуглерода, серооксида углерода) и диоксида углерода (отсутствие универсального абсорбента); образование с сернистыми соединениями нерегенерируемых химических веществ; высокая кратность циркулирующего абсорбента.

Селективные поглотители (абсорбенты) — это различные по составу жидкости (различные водные растворы, органические растворители или различные суспензии) активного вещества в жидком растворителе.

К абсорбентам, используемым в нефтегазовой промышленности, предъявляется ряд требований, это прежде всего: высокая абсорбционная способность, избирательность (селективность), инертность к конструкционным материалам оборудования, стабильность состава раствора в условиях эксплуатации, низкое давление пара, нетоксичность, огне- и взрывобезопасность, низкая вязкость раствора, доступность и соответственно низкая стоимость абсорбента (раствора поглотителя).

Наиболее широко используют методы очистки смеси газов от кислых компонентов водными растворами (хемосорбция) алканоламинов: моноэтаноламина (МЭА), диэтаноламина (ДЭА), триэтаноламина (ТЭА),

метилдиэтанонамина (МДЭА), дигликольамина (ДГА), диизопропанонамина (ДИПА), пропиленкарбоната, метанола, N-метилпирролидона, полиэтиленгликоля, алкиловых эфиров.

## 2. Адсорбционные процессы:

- Физическая адсорбция.
- Химическая адсорбция.

Адсорбционные методы очистки технологических и природных газов основаны на селективном поглощении кислых газов твердыми поглотителями — адсорбентами. В случае, когда поглощаемый жидкостью газ удерживается физическими силами, то это физическая абсорбция, а когда поглощаемый газ вступает с жидкостью (абсорбентом) в химическую реакцию — это химическая абсорбция (хемосорбция).

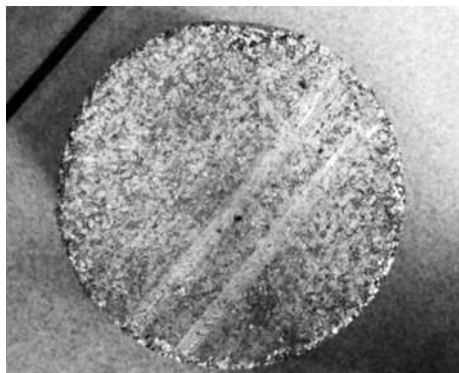


Рис. 4.1. Губчатое железо

Технологический процесс адсорбционной очистки — это процессы циклические (круговые), процесс адсорбции сменяется процессом десорбции, где регенерация адсорбента происходит осушенным газом (товарным газом) при 270–400 °С. В качестве адсорбента раньше использовали губчатое железо с большой удельной поверхностью (рис. 4.1) или деревянные стружки, пропитанные окисью железа в гидратной форме, а в настоящее время адсорбентом служат молекулярные сита (цеолиты).

Для очистки исходного газа от тиофена, сероуглерода, дисульфидов и сероокиси углерода применяют активный уголь, а для очистки от сероорганических соединений применяют твердые поглотители на основе окислов цинка, меди, железа при 300–400 °С.

Преимущества адсорбционных процессов, например молекулярных сит:

1. Селективная очистка газа до концентраций, равных 0,1–0,5 мг/м<sup>3</sup> кислых компонентов.
2. Простота технологического оборудования как для изготовления, монтажа, так и для эксплуатации.

Недостатки адсорбционных процессов:

1. Очистка газов с небольшой концентрацией кислых газов (не более 5–6 %).

2. Потери газа при регенерации адсорбента.

3. Механическое разрушение цеолитов, постепенное снижение свойств цеолитов в процессе эксплуатации.

По сравнению с хемосорбентами молекулярные сита стоят дороже. Тем не менее в конечном счете исходя из того, что при адсорбции одновременно происходит процесс осушки и процесс очистки природного газа от кислых компонентов, — затраты на молекулярные гораздо ниже.

### **3. Каталитические процессы:**

- Окислительные.
- Восстановительные.

Каталитические способы очистки исходного газа от кислых газов применяют в случаях, когда абсорбцией и адсорбцией невозможно удалить сернистые соединения и добиться производства топливного газа соответствующего качества по ГОСТ.

Каталитические процессы очистки газов от кислых компонентов делятся на процессы:

- основанные на реакциях каталитического окисления сероводорода до элементарной серы или каталитического окисления тиолов (меркаптанов) до дисульфидов (окислительные методы) в присутствии различных катализаторов (из кобальта, молибдена, оксида алюминия, никеля и т. п.), как, например, широко известный процесс «Мерокс»;
- основанные на восстановлении (при соответствующих условиях — температуре, давлении) сернистых соединений при реакциях с водородом (водяным паром) и гидрировании  $\text{CO}_2$  до  $\text{CH}_4$  (восстановительные методы).

## **4.2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРИ ОЧИСТКЕ СМЕСИ ГАЗА ОТ КИСЛЫХ КОМПОНЕНТОВ ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ АМИНОВ**

Выбор того или иного способа (метода) очистки газа от кислых компонентов всегда определяется экономической составляющей (рентабельностью), которая зависит от:

- 1) степени чистоты исходного газа (назначения);
- 2) комплексной переработки газа (малоотходное производство);
- 3) материалоемкости процесса;
- 4) доступности традиционных энергоресурсов и развитой инфраструктуры месторождения;
- 5) возможности использования газа с остаточным содержанием поглотителя кислых газов для дальнейшей переработки.

Выбор того или иного водного раствора для хемосорбции, например амина, зависит от химических свойств — реакционной способности аминов.

Не менее жесткие требования предъявляются к свойствам поглотителя кислых компонентов из смеси природных газов. Это прежде всего:

1. Высокая поглотительная способность поглотителя наряду с низким парциальным давлением паров поглотителя в газе.

2. Низкая вязкость поглотителя для максимального контакта поглотителя с очищаемым газом в абсорбере.

3. Не реакционно способность (нейтральность) поглотителя кислых газов по отношению углеводородам, к подаваемым на промыслах различным ингибиторам.

4. Минимальные давления насыщенных паров поглотителя в газе и соответственно минимальные потери поглотителя с очищенным газом;

5. Низкая коррозионная активность.

6. Минимальная подверженность к пенообразованию и отсутствие пенообразователя в составе поглотителя.

7. Большие сроки старения или низкая скорость старения в процессе эксплуатации при высоких температурах.

8. Температура поглотителя должна быть максимально высокой по отношению к поглощаемым газам, чтобы была возможность их регенерации при высоких температурах и, чтобы была исключена возможность их накопления в поглотителе.

9. Стоимость поглотителя кислых газов должна быть минимальной, как и возможность последующей утилизации «постаревшего» поглотителя.

Давление насыщенных паров водных растворов амина при различных температурах и концентрациях приведено в табл. 4.2.

Выбрать такие химические реагенты, которые отвечали бы всем вышеперечисленным требованиям, достаточно проблематичная задача. Но тем не менее в настоящее время лучшими реагентами (поглотителями кислых газов) относительно других считаются растворы алканаминов: МЭА (моноэтаноламин), МДЭА метилдиэтаноламин, ДЭА диэтаноламин, ДГА дигликольамин, ДИПА (диизопропаноламин), ТЭА (триэтаноламин).

Если в природном газе наряду с сероводородом имеются и соединения  $\text{COS}$  и  $\text{CS}_2$ , применяют водные растворы диэтаноламина, а первичные алканамины (МЭА) не используют для очистки газа, так как процесс хемосорбции заканчивается образованием трудноизвлекаемых соединений и потерей амина.

Для избирательного извлечения сероводорода из газа привлекательнее применение третичных аминов, например метилдиэтаноламина.

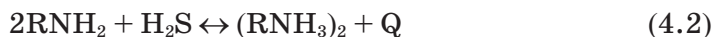
Т а б л и ц а 4.2

**Давление насыщенных паров водных растворов амина  
при различных температурах и концентрациях**

Массовая доля амина, %	Температура, °С	Давление насыщенных паров, Па		
		МЭА	ДЭА	ТЭА
25	30	4	0,4	0,4
	50	13,3	0,13	0,13
	75	53,3	5,7	5,2
	100	168	20	17,3
50	30	9,3	1,3	0,7
	50	30,7	4,9	2,5
	75	121	21,3	10,4
	100	403	73,3	36
75	30	30,7	3,3	1,9
	50	107	13,3	6,7
	75	384	64	26,7
	100	1273	243	92
100	30	110	12	6,5
	50	441	48	22,7
	75	1840	221	95
	100	6678	841	321

Процесс очистки кислых компонентов ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ ) из природного газа основан на том, что во влажной среде  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$  образуют слабые кислоты, а аминовые растворы являются слабыми щелочными растворами и при взаимодействии слабых кислот со слабыми основаниями образуются слабые соли, которые легко разлагаются уже при невысоких температурах 120–135 °С.

Реакции, происходящие в абсорбере и десорбере, можно, например, для МЭА выразить уравнениями:



где R — это  $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ .

Химические реакции при высоком давлении и низкой температуре проходят слева направо (прямая), а при повышении температуры и снижении давления реакции идут в обратном направлении, справа налево (принцип Ле Шателье). На этом основан процесс абсорбции и десорбции, регенерация насыщенных растворов амина в десорберах.

Преимуществом ДЭА является его селективность к кислым компонентам, меньшая растворимость в нем углеводородов по сравнению с МЭА, низкая упругость паров и возможность применения более концентрированных растворов.

Выбор того или иного вида аминного раствора для селективного поглощения кислых газов зависит каждый раз от состава исходного газа. Так, в случае, когда газ состоит из  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ , предпочитают применять растворы диизопропаноламина (ДИПА) и метилдиэтаноамина (МДЭА).

Движущей силой селективного поглощения кислых компонентов ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ ) становится разность парциальных давлений как в газовой, так и в жидкой фазе. Так как первичные амины более реакционноспособны, давление их насыщенных паров в жидкости гораздо ниже. Из 2-х аминов наиболее реакционноспособен ДЭА. Чем более реакционноспособен амин, тем выше затраты энергии при регенерации (десорбции) аминов на разрыв связей. Поэтому наиболее энергозатратной является регенерация первичных аминов, а регенерация вторичных аминов менее энергозатратна, и, соответственно можно добиваться более высокой степени насыщения.

Увеличение давления в абсорбере увеличивает степень очистки природного газа от кислых компонентов, поэтому природный газ на установку подают с высоким давлением.

Увеличение температуры амина уменьшает растворимость углеводородов в растворе амина, и, соответственно, увеличивается селективность аминного раствора к кислым компонентам. Однако увеличение температуры процесса абсорбции приводит к увеличению количества влаги и кислых компонентов в очищенном газе. И для поддержания необходимой степени очистки природного газа приходится увеличивать удельный расход абсорбента в системе циркуляции.

Понижением температуры процесса абсорбции можно добиться увеличения производительности очистки кислых газов аминным раствором и уменьшить эксплуатационные затраты на обработку газа при его осушке. Однако снижение температуры при абсорбции приводит к увеличению растворимости углеводородов в аминном растворе и, соответственно, к снижению его селективности.

Увеличение концентрации аминного раствора приводит к уменьшению количества раствора на циркуляцию через абсорбер и соответ-

ственно к уменьшению энергозатрат на циркуляцию и регенерацию аминового раствора.

Однако это приводит к негативным последствиям:

- увеличивается количество амина, подвергнувшегося деструкции в растворе;
- увеличивается количество поглощенных кислых газов аминным раствором, а так как реакция поглощения кислых газов экзотермическая — увеличивается температура всего раствора, а это приводит к выносу аминового раствора с очищаемым газом;
- увеличивается температура низа абсорбера, следствием чего являются усиленные коррозионные процессы в нижней части абсорбера (см. вклейку, рис. 4.2).

#### 4.3. ХИМИЗМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КИСЛЫХ ГАЗОВ С ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ АМИНОВ И ИХ ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА

Алконоламины — это основания, которые в своей структуре содержат хотя бы одну гидроксильную группу ( $-OH$ ) и имеют строение сходное с аммиаком, и, соответственно, они проявляют схожие ему свойства. Наличие гидроксильной группы в структуре увеличивает растворимость в водных растворах алканамина кислых газов ( $H_2S$ ,  $CO_2$ ).



Для очистки природного газа от кислых компонентов применяют водные растворы алканаминов, в которых концентрацию алканамина подбирают не только из-за поглотительной способности, но и учитывая коррозию технологического оборудования в насыщенном кислыми газами растворе алканамина. В то же самое время учитывается, что высокая концентрация алканамина в растворе имеет свои преимущества: снижается количество циркулирующего водного раствора алканамина, и, соответственно, снизятся энергозатраты и массогабаритные характеристики технологического оборудования.

Амины из-за того, что в молекулах имеется неподеленная пара электронов (как у аммиака), проявляют основные свойства.

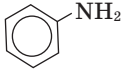
Простейшие амины — это бесцветные газообразные вещества с запахом, характерным аммиаку (метиламин, диметиламин, триметиламин) при нормальных условиях с температурой кипения ( $-6^\circ C$ ,  $+6,88^\circ C$  и  $+2,87^\circ C$  соответственно). Такие амины, как ДГА и МДЭА, — твердые вещества, а остальные амины — это жидкости с характерным запахом рыбы.



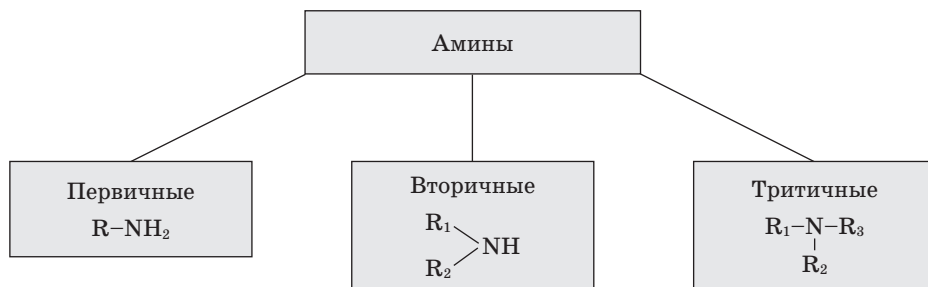
И только при растворении в воде твердых ДГА, МДЭА получаем растворы, способные к селективному поглощению газов при низкой вязкости раствора и температуре.

По типу присоединенных радикалов амины подразделяются на предельные, непредельные и ароматические (табл. 4.3).

Таблица 4.3

Предельный амин:	Непредельный амин:	Ароматический амин:
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—NH}_2$ этиламин (аминоэтан)	$\text{CH}_2 = \text{CH—CH}_2\text{—NH}_2$ аллиламин (3-аминопропен-1)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH}_2$ аминобензол (фениламин или анилин)  анилин (фениламин)

По количеству углеводородных (спиртовых) радикалов, замещающих атомы водорода в молекуле аммиака ( $\text{NH}_3$ ), алканоламины делятся на три группы (рис. 4.3).



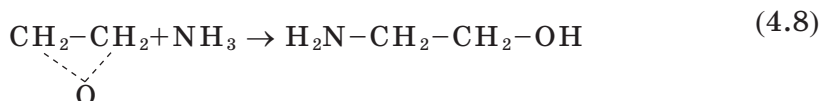
Здесь R — углеводородный (спиртовой) радикал, например  $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$

Рис. 4.3. Алканоламины

Алканоламины — бесцветные вязкие жидкости, которые смешиваются с низкомолекулярными спиртами и водой во всех пропорциях (кроме не полярных растворителей).

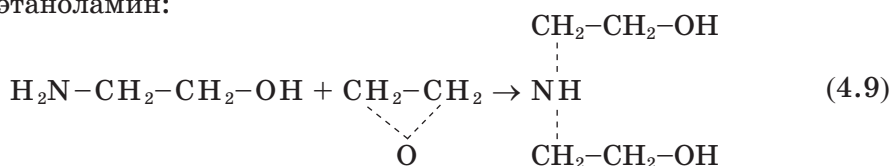
Получаем алканоламины в присутствии катализатора по уравнениям реакции:

Моноэтаноламин:

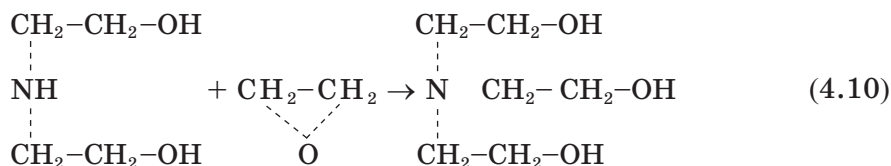




Диэтаноламин:



Триэтаноламин:



Первичные амины являются более сильными основаниями по сравнению со вторичными или третичными аминами, и этим объясняется то, что первичные амины с  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$  образуют более сильную связь и поэтому более трудно регенерируются.

#### 4.4. МОНОЭТАНОЛАМИН

Моноэтаноламин (МЭА) ( $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ ) — бесцветная прозрачная жидкость без механических включений (табл. 4.4).

Таблица 4.4

Характеристики моноэтаноламина  
(выпускается по ТУ 2423-159-00203335-2004)

№	Наименование показателей моноэтаноламина	Высший сорт	Первый сорт	Второй сорт	Третий сорт
1	Массовая доля моноэтаноламина, %, не менее	98,8	98,0	95,0	78,0
2	Массовая доля примесей (вода, диэтаноламин, триэтаноламин, неидентифицированные примеси), %, не более	0,7			
3	Массовая доля воды, %, не более	0,6	1,0	3,0	Не нормируется
4	Плотность при 20° С, г/см <sup>3</sup>	1,015–1,018	1,015–1,018	1,015–1,025	1,015–1,050
5	Цветность по платино-кобальтовой шкале, ед. Хазена, не более	50	30	30	30

Окончание табл. 4.4

№	Наименование показателей моноэтаноламина	Высший сорт	Первый сорт	Второй сорт	Третий сорт
6	Класс опасности	8			
7	Температура кипения	170 °С			
8	Температура плавления	10,0 – 10,6 °С			

Основной недостаток водных растворов МЭА — это большие потери из-за того, что МЭА реагирует с COS (с серооксидом) с образованием не подлежащих регенерации веществ (соединений).

#### 4.5. ДИЭТАНОЛАМИН

Диэтаноламин ( $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$  (ДЭА) — из класса аминоспиртов и представляет собой густую маслянистую жидкость (табл. 4.5).

Таблица 4.5

Основные свойства ДЭА

№	Наименование показателя	Величины
1	Плотность при 20 °С	1,094–1,110 г/см <sup>3</sup>
2	pH	11 (53 000 мг/л воды)
3	Температура плавления	27–30 °С
4	Температура кипения	269–271 °С
5	Температура разложения	375 °С
6	Давление пара	< 1 Па (при 20 °С)
7	Плотность пара по воздуху	3,65
8	Температура вспышки, самовоспламенения и другие параметры пожаровзрывоопасности	151 °С
9	Растворимость в воде	Неограниченно (при 20 °С)
10	Растворимость	Хорошо растворяется в спиртах, в бензоле, хлороформе, ацетоне. Плохо растворяется в углеводородах, эфире и гептане
11	Массовая доля диэтанолamina, %, не менее	98
12	Температура кристаллизации, °С, не ниже	25,7

*Примечание.* Наличие двух оксигрупп уменьшает давление насыщенных паров ДЭА над раствором и повышает растворимость в воде и одновременно понижает растворимость их в углеводородах, то есть можно вести речь о селективности по отношению к углеводородам.

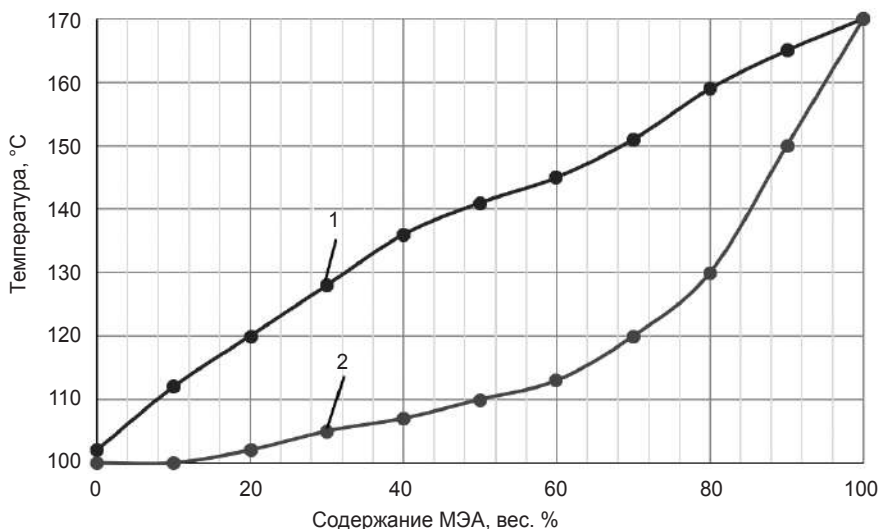
## 4.6. ДИГЛИКОЛЬАМИН (ДГА)

Для очистки смеси газов от кислых компонентов (сероводорода, диоксида углерода) нашел применение процесс Эконамин, в котором в качестве абсорбента применяются водные растворы дигликольамина. При этом появляется возможность использования абсорбента высокой концентрации (50–60 %) из-за низкой вязкости ДГА. Схема очистки смеси газа водным раствором ДГА принципиально ничем не отличается от схем аминовых установок.

Основной недостаток ДГА, как абсорбента (поглотителя), — это высокая растворимость в нем пропана и углеводородов выше пропана.

## 4.7. ТРИЭТАНОЛАМИН

Триэтаноламин (ТЭА)  $(\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$  — прозрачная жидкость (бесцветная), которая с водой смешивается во всех соотношениях. Водные растворы ТЭА (обычно  $\text{PH} = 12,7$ ) хорошо поглощают сероводород при низких температурах (оптимально не выше  $50^\circ\text{C}$ ), а при температурах  $110\text{--}140^\circ\text{C}$  происходит их регенерация, т. е. освобождаются от сероводорода. Коррозионная агрессивность насыщенного раствора увеличивается по мере насыщения и увеличения температуры и снижения pH. Наиболее сильно коррозионные процессы идут при присутствии в газе углекислого газа и температуре, близкой к  $100^\circ\text{C}$ . Также нежелательно,




**Рис. 4.4.** Равновесный состав (пар–жидкость) водных растворов моноэтанолamina при температурах их кипения:

1 — линия пара; 2 — линия жидкости

Таблица 4.6

Основные физико-химические свойства некоторых алкаламинов

№	Показатель	Диглицольамин, (ДГА)	Диизопропанол- ламин (ДИПА)	Триэтаноламин, (ТЭА)	Метил- диэтаноламин
1	Производитель			ООО ТД «ХимГрест», г. Казань ТУ 2423-168-00203335-2007	
2	Формула	$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ ( $\text{OH}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{ONH}_2$ )	 ( $\text{HOC}_3\text{H}_6$ ) <sub>2</sub> NH	( $\text{HOC}_2\text{H}_4$ ) <sub>3</sub> -N	$\text{CH}_3-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$
3	Молекулярный вес	105,1	133,2	149,2	119,2
4	Плотность при температуре 20 °С, г/см <sup>3</sup>	1,085	1,006	1,126	1,018
5	Температура кипения при давлении 101,333 кПа, °С	221	249	335	247
6	Температура замерзания чистого амина, °С	-9,5	42	22	-21
7	Температура замерзания водного раствора амина, °С		-18 (при концентрации 40 % ДИПА)	-13 (при концентрации 30% ТЭА)	
8	Абсорбционная емкость раствора, м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>	15 – 52	15–60	—	—
9	Давление паров при температуре 60°С, Па	33	16,5	0,1	24
10	Динамическая вязкость при температуре 25 °С, 10 <sup>3</sup> Па·с	26	870 (при 30 °С)	614	80
11	Удельная теплоемкость при температуре 30°С, кДж/кг·°С	3,4 (60% раствор при 80 °С)	2,89	2,26	2,32
12	Массовая доля амина в водном растворе, %	50–65	20–40	30–40	30–50
13	Растворимость в воде при 20 °С, % (масс.)	—	87	100	100
14	Теплота реакции, кДж/кг:				
	с H <sub>2</sub> S	1566	1218	930	1047
	с CO <sub>2</sub>	1976	1628	1465	1340

чтобы концентрация кислых газов в растворе ТЭА не превышала 0,3–0,4 моля газа на 1 моль амина.

Основные физико-химические свойства некоторых алканаминов приведены в табл. 4.6.

Одним из важных показателей для стабильной работы установки абсорбции являются такие характеристики поглотительного раствора (амин) как температура замерзания и температура кипения водных растворов аминов. В табл. 4.7 представлены температура замерзания и кипения водных растворов МЭА.

Таблица 4.7

№	Концентрация МЭА, %	Температура, °С	
		замерзания	кипения
1	10	–1,2	100,9
2	20,5	–6,0	101,8
3	40	–30,5	106,6
4	60	–76,0	113,6
5	80	–37,5	134,4

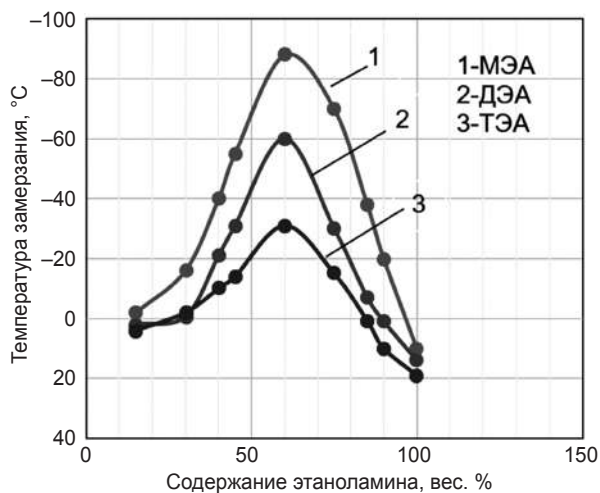


Рис. 4.5. Температура замерзания водных растворов этаноламинов:

1 — моноэтаноламин; 2 — диэтаноламин; 3 — триэтаноламин

## 4.8. МЕТИЛДИЭТАНОЛАМИН

Метилдиэтаноламин (МДЭА) ( $\text{CH}_3 \text{N} (\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$ ) — третичный амин, прозрачная жидкость с характерным запахом аммиака. МДЭА с водой, бензолом и этанолом легко смешивается. Кроме того, что МДЭА

является хорошим поглотителем кислых газов и широко используется как подсластитель в химической промышленности, МДЭА известен в мире как одно из самых запрещенных веществ, как психоактивное вещество (дизайнерский наркотик).

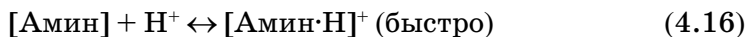
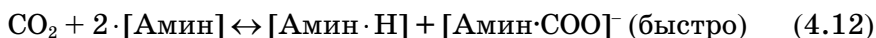
#### 4.9. РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛЫХ КОМПОНЕНТОВ В РАСТВОРАХ ЭТАНОЛАМИНОВ

При нормальных условиях ( $P = 101\,325$  Па или 760 мм рт. ст. при температуре 273,15 К (0 °С)) все амины — это твердые вещества, кроме МДЭА и ДГА. Водным растворам свойственны снижение вязкости, низкие температуры замерзания, что способствует использованию их в качестве реагента для очистки смеси газов при температурах выше 0 °С.

Реакционная (абсорбционная) способность водных растворов аминов меняется по ряду в сторону уменьшения: первичные → вторичные → третичные.

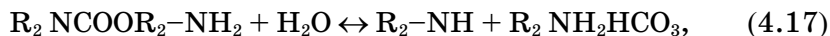
Поэтому первичные амины образуют множество различных нерегерируемых химических соединений с сероводородом и  $\text{CO}_2$ , и это приводит к потерям абсорбента (амина) в процессе эксплуатации.

Алкоаноламины (щелочи) вступают в реакции с сероводородом с образованием растворимых солей и выделением тепла (экзотермические реакции) по механизму:



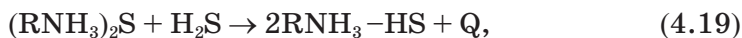
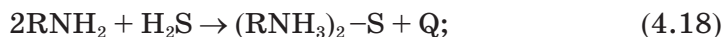
т. е. амины взаимодействуют с сероводородом идентично с образованием сульфида или гидросульфида амина.

Первичные и вторичные алканоламины реагируют с диоксидом углерода с образованием карбамата (нестойкие вещества), которые разлагаются при  $\text{PH} = 7,5-9$  с образованием бикарбоната, например:

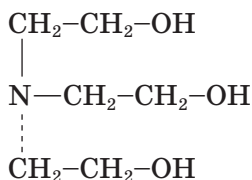


где R — это углеводородный радикал  $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ .

Например, амины вступают в реакцию с сероводородом:



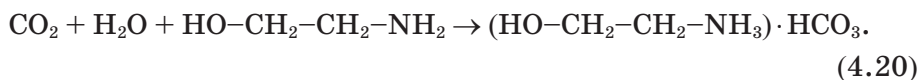
у третичного алканоламина



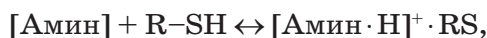
в молекуле нет подвижного атома водорода  $\text{H}^+$ , и поэтому с диоксидом углерода он вступает в реакцию значительно медленнее, чем первичные.

Поэтому третичные амины нашли применение на производстве для избирательного поглощения сероводорода из смеси кислых компонентов ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ ).

Наибольшая абсорбционная способность к диоксиду углерода среди водных растворов амина характерна для моноэтаноламина (МЭА):



Меркаптаны (тиоспирты, тиолы) вступают в реакцию с аминами с образованием меркаптидов (водорастворимых):



где R — углеводородный радикал.

$\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_2^-$  вытесняют из соединений алканоламинов меркаптаны, в связи с низкой кислотностью меркаптанов.

В водных растворах алканоламина сероокись углерода ( $\text{COS}$ ) гидролизуется:



Продукты гидролиза ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ) в растворе алканоламина вступают во взаимодействие с амином. Отличительной чертой первичных аминов является то, что в водных растворах сероокись углерода ( $\text{COS}$ ) образуют

нерегенерируемые вещества, что приводит в конечном счете тоже к потере абсорбента (амин).

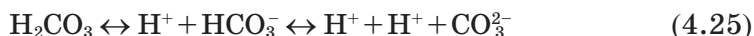
#### 4.10. ОСНОВНЫЕ СПОСОБЫ ОЧИСТКИ СМЕСИ ГАЗОВ ОТ КИСЛЫХ КОМПОНЕНТОВ РАСТВОРАМИ АМИНОВ

Выбор того или другого раствора амина для очистки смеси газов от кислых компонентов достаточно непростая задача, так как каждый способ с использованием вышеперечисленных аминовых растворов имеет как свои преимущества, так и недостатки. В зависимости от используемого вида амина для очистки смеси газов от кислых компонентов способы называли по имени соответствующего амина, например МЭА-способ, ТЭА-способ. При этом очень важными параметрами для выбора того или иного раствора амина играет его цена, поглощательная способность, коррозионная активность насыщенного раствора амина по отношению к технологическому оборудованию и эксплуатационным затратам.

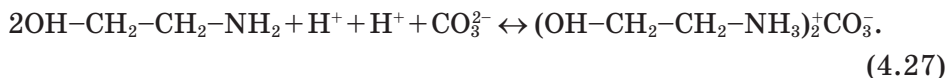
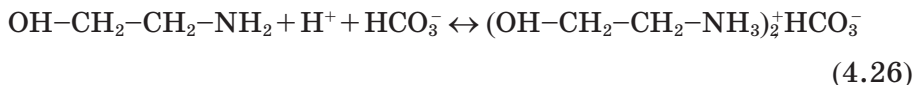
Первичные растворы алканаминов обладают наибольшей реакционной способностью и на первый взгляд более предпочтительнее. Однако нельзя забывать, что присутствие в смеси газа таких соединений как  $\text{COS}$ ,  $\text{CS}_2$ , приводит к образованию нерегенерируемых соединений, их накапливанию в растворе и соответственно к потере амином поглощательных свойств раствора.

#### 4.11. МЭА-СПОСОБ

Обычно этот способ используют при 20–40 °С, высоком давлении и концентрации раствора МЭА 15–30 % или в смеси с другими аминами (ДЭА). Повышение концентрации МЭА в растворе увеличивает поглощательные свойства раствора по кислым газам и уменьшает количество раствора на циркуляции и, соответственно, приводит к снижению тепла для регенерации, однако увеличение концентрации МЭА в растворе выше 30 % резко усиливает коррозионные процессы. Химические реакции с кислыми компонентами протекают по схеме:

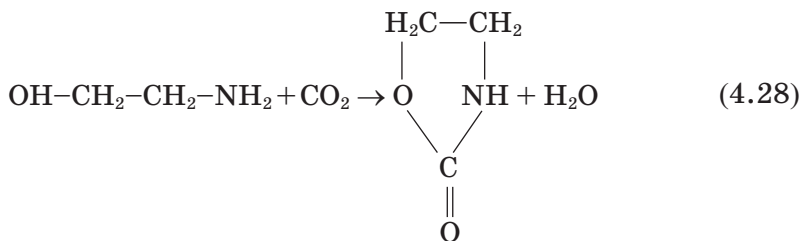




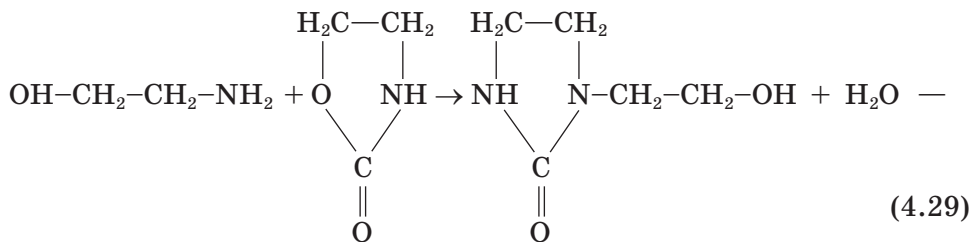


Реакции образования гидрокарбоната (4.26) и карбоната (4.27) проходят относительно медленно и лимитирующей стадией в этом процессе является реакция образования угольной кислоты и последующая ее диссоциация (реакции (4.24) и (4.25)).

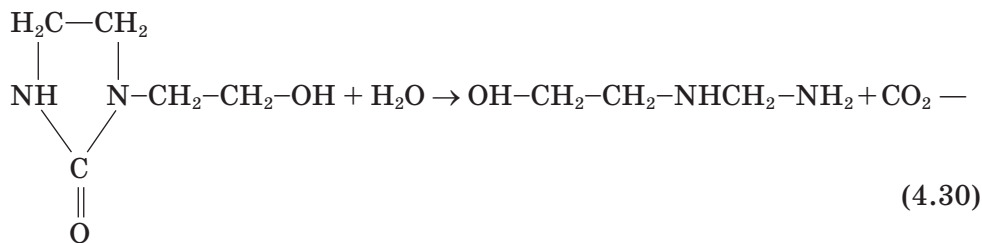
При высоких температурах раствор МЭА вступает в реакцию с  $\text{CO}_2$  с образованием нерегенерируемых соединений. Вначале происходит образование оксазолидона-2:



Далее еще могут иметь место ряд химических реакций:



кристаллическое вещество с высокой температурой кипения, способное забивать аппаратуру;



вещество вызывающее сильную щелочную коррозию.

Для водных растворов МЭА характерны тонкая очистка от кислых компонентов и низкая растворимость углеводородов.

Регенерация МЭА происходит в колонне десорбера при температурах 105–120 °С и давлении до 0,24 МПа.

Достоинствами МЭА-способа очистки от кислых компонентов являются:

- Высокая скорость реакции поглощения кислых компонентов ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ ).
- низкая цена МЭА как реагента.
- Минимальные затраты при регенерации раствора МЭА.
- Относительно низкая растворимость углеводородов в водных растворах МЭА.

При всех своих достоинствах МЭА-способ имеет следующие недостатки:

- Высокая реакционная способность к органическим соединениям серы — это приводит к образованию побочных продуктов.
- В ходе химических реакций происходит образование нерегенерируемых соединений раствора МЭА с  $\text{O}_2$ ,  $\text{COS}$  и  $\text{CS}_2$ , что приводит к потерям раствора МЭА.
- Наличие в растворе МЭА механических примесей, ингибиторов коррозии, жидких углеводородов (углеводородного конденсата) приводит к образованию стабильной пены в аппаратах.
- Неизбирательность очистки сероводорода в присутствии углекислого газа в смеси.
- Низкая температура кипения раствора МЭА приводит к большим потерям реагента при регенерации раствора.
- низкая эффективность очистки смеси газа от меркаптанов.
- Высокая коррозионная активность насыщенного раствора МЭА к технологическому оборудованию.
- Относительно плохая регенерация — большая концентрация кислых компонентов в регенерируемом растворе МЭА (так как высокая температура приводит к образованию труднорегенерируемых соединений и потерями реагента).

#### 4.12. ДЭА-СПОСОБ

ДЭА в основном используют в виде водного раствора с концентрацией 25–40 %. Скорость химических реакций ДЭА с кислыми компонентами существенно ниже, чем МЭА.

Продукты взаимодействия ДЭА с присутствующими в газе  $\text{COS}$ ,  $\text{CS}_2$  полностью гидролизуются до образования  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_2$ . Для растворов

ДЭА характерны тонкая очистка смеси газа при наличии в газе  $\text{COS}$  и  $\text{CS}_2$  и меньшая вспениваемость по сравнению с раствором МЭА. Относительно МЭА растворы ДЭА легко регенерируются и химически стабильны в процессе очистки газа. Для растворов ДЭА также характерны все химические реакции (2.22–2.30), характерные для МЭА.

Известны две разновидности ДЭА-процесса очистки смеси газа от кислых компонентов:

1. ДЭА-процесс — когда парциальное давление кислого газа в смеси порядка 0,2 МПа, а концентрация водного раствора ДЭА — 20–30 % с поглотительной способностью 0,6–0,8 моль/моль.

2. ДЭА-SNPA-процесс — с концентрацией водного раствора ДЭА 27–40 % и поглотительной способностью 1,0–1,3 моль/моль при парциальном давлении кислого газа в смеси выше 0,4 МПа.

Недостатки ДЭА-способа очистки от кислых компонентов:

- Высокая цена ДЭА.
- Низкая поглотительная способность по сравнению с МЭА (1 моль ДЭА в 1,7 раза больше, чем 1 моль МЭА).
- При одинаковых степенях очистки смеси газа для раствора ДЭА требуются большие скорости циркуляции ДЭА и, соответственно, больше электрической и тепловой энергии.

Преимущества ДЭА-способа очистки от кислых компонентов:

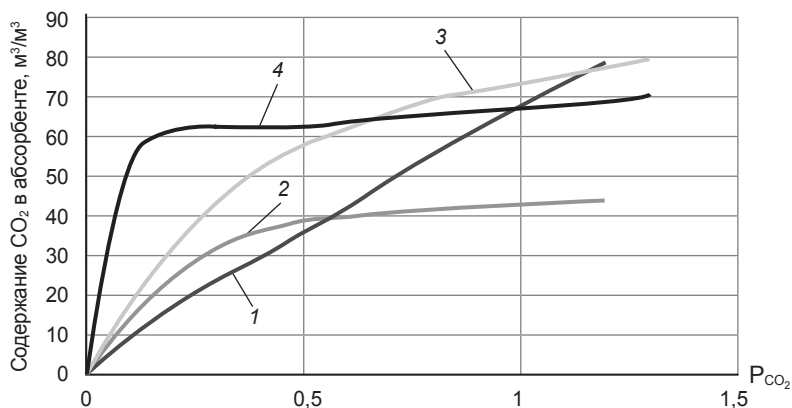
- Тонкая очистка от кислых газов при наличии в исходном газе тяжелых углеводородов,  $\text{COS}$  и  $\text{CS}_2$ .
- Более легкая регенерация абсорбента. Меньшая прочность образующихся при хемосорбции соединений и, соответственно, гораздо легче растворы ДЭА подвергаются регенерации.
- Химическая стабильность раствора ДЭА выше, чем у МЭА.
- Вспениваемость растворов ДЭА гораздо ниже, чем при МЭА-способе при наличии углеводородов, механических примесей.
- Потери раствора ДЭА гораздо ниже с кислыми газами в колонне десорбера.

Тяжелые углеводороды, продукты разложения ДЭА, в том числе негидролизующиеся соединения ДЭА, выводятся из циркуляционной системы установки на блоке фильтрации, где проходит до 10 % раствора, существующего в системе циркуляции.

### 4.13. ТЭА-СПОСОБ

Способ основан на применении водного раствора триэтаноламина с концентрацией 45–53 % масс. У молекулы триэтаноламина (ТЭА) нет подвижного атома водорода у атома азота, и поэтому не проходит

химической реакции с диоксидом углерода с образованием карбамата — отличительная черта от первичных и вторичных аминов. Поглощение диоксида углерода ( $\text{CO}_2$ ) в раствор амина здесь происходит за счет высокого давления (5–7 МПа) (физическая абсорбция, растворение), и реакций образования карбоната и гидрокарбоната амина, имеющих низкие константы скорости.



**Рис. 4.6.** Зависимость равновесного содержания  $\text{CO}_2$  в абсорбенте от его парциального давления:

1 — Сепасолв-МПЕ; 2 — ТЭА; 3 — ДЭА; 4 — МЭА

На рис. 4.6 представлена зависимость равновесного содержания  $\text{CO}_2$  в растворе от его парциального давления — эти данные получены при концентрации МЭА — 4,1 моль/моль и  $T = 60^\circ\text{C}$ , ДЭА — 4,5 моль/моль и  $T = 70^\circ\text{C}$ , Сепасолв МПЕ  $T = 0^\circ\text{C}$ . Регенерация насыщенного раствора ТЭА проводится ступенчатой дегазацией при снижении давления и увеличения температуры раствора в начале в сепараторе, а потом в колонне десорбции. Недостаток способа — после ТЭА-процесса предстоит еще доочистка газа с алкацидного способа — это является одним из важных недостатков данного способа.

#### 4.14. МДЭА-СПОСОБ

Способ обеспечивает селективное извлечение  $\text{H}_2\text{S}$  при наличии в газе  $\text{CO}_2$ , то есть имеется возможность увеличить долю  $\text{H}_2\text{S}$  в кислом газе идущей на установки производства газовой серы. С другой стороны, это приводит к увеличению содержания  $\text{CO}_2$  в газе идущего на доочистку и осушку. МДЭА-способ наиболее эффективен, как селективный поглотитель, при очистке смеси газов с небольшим содержанием кислых компонентов и когда соотношение  $\text{H}_2\text{S}$  к  $\text{CO}_2$  менее 1.

**Преимущества МДЭА:**

- Большая термическая стабильность относительно ДЭА и небольшая коррозионная активность насыщенного раствора.
- В МДЭА-растворе не появляются нерегенерируемые амиды при реакции с ингибиторами коррозии, карбоновыми кислотами, то есть отсутствуют такого рода потери амина и, соответственно, на внутренних поверхностях теплообменников не появляются твердые осадки, которые необходимо чистить во время ремонта.
- Потери амина гораздо ниже за счет низкого давления насыщенных паров.
- Существенно ниже количество циркулирующего раствора в системе и соответственно, ниже и количество энергии (в 1,5–2 раза), требуемой на циркуляцию и на регенерацию раствора относительно МДЭ, ДЭА.
- Низкая стоимость реагента (абсорбента).

**4.15. МДЭА-ДЭА-СПОСОБ**

Одним из наиболее перспективных направлений очистки кислых газов является использование водного раствора смеси ДЭА и МДЭА (40–50 % по концентрации амина), который будет сочетать позитивные свойства ДЭА и МДЭА (снижение коррозионной активности насыщенного раствора ДЭА, селективное извлечение  $H_2S$ ). Поддерживая определенное соотношение между ДЭА и МДЭА, мы можем регулировать процесс в интересах производства. Например, если в смеси газа доля  $CO_2$  выше доли  $H_2S$ , то для избирательного поглощения  $H_2S$  лучше использовать смесь поглотительного раствора МДЭА-ДЭА с повышенной долей МДЭА и наоборот, в случае повышенного содержания  $CO_2$  в смеси газа, увеличиваем долю ДЭА. При этом чем выше доля МДЭА в смеси раствора, тем выше экономия тепловой энергии на регенерацию раствора.

**4.16. СПОСОБ ДИИЗОПРОПАНОЛАМИНА (ДИПА)**

ДИПА является еще одним хемсорбентом, который используется как водный 40 % -ный раствор для тонкой очистки газа от кислых компонентов ( $H_2S$  и  $CO_2$ ). Отличительной чертой раствора ДИПА является низкая растворимость в нем углеводородов, селективное поглощение из газа до 50 %  $COS$  и  $RSR$  и отсутствие коррозии оборудования.

Потери раствора ДИПА при регенерации существенно ниже (в два раза), чем МЭА. Также существенно ниже расход тепловой энергии на регенерацию раствора в колонне десорбера.

Основной недостаток ДИПА — высокая цена. Тем не менее водный раствор ДИПА широко используется за рубежом.

### 4.17. ДГА-СПОСОБ (СПОСОБ ЭКОНАМИН)

Водным растворам 50–60 % дигликолямина характерны низкая вязкость, низкая коррозионная активность и повышенная растворимость углеводородов — поэтому для очистки газов можно использовать растворы ДГА высокой концентрации с более высокой температурой (при высокой температуре падает растворимость углеводородов в растворе ДГА). В табл. 4.8 представлены некоторые показатели использования в качестве абсорбента ДГА и МЭА.

Таблица 4.8

Показатели	ДГА-способ	МЭА-способ
Мощность установок, м <sup>3</sup> /год	1,25	1,25
Расход циркулирующего раствора в системе абсорбции–десорбции, м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>	126	162
Поглотительная способность абсорбента, м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>	41,1	30
Концентрация в очищенном газе:		
H <sub>2</sub> S	5,7	5,7
CO <sub>2</sub>	0,01	0,01
Расход пара, т/час	18,2	23

#### *Преимущества очистки растворами ДГА:*

- Существенное снижение потерь раствора ДГА с очищаемым газом;
- Более глубокое извлечение CS<sub>2</sub>, COS, легких тиолов по сравнению растворами МЭА и ДЭА.
- При использовании 60%-ного раствора ДГА появляется возможность получить более высокую степень очистки газа, чем при применении 20–25 %-ных растворов аминов, и соответственно, существенно снижается количество циркулирующей жидкости и количество энергии, потребляемой на транспорт этой жидкости и на регенерацию насыщенного раствора ДГА.

#### *Недостатки очистки растворами ДГА:*

- Высокая растворимость в растворе ДГА тяжелых углеводородов (пропана и углеводородов выше пропана).
- Высокая коррозионная активность раствора ДГА.

### 4.18. СПОСОБЫ ДЭТА И ЭДА

Это хемсорбционные методы, где абсорбентом служат полиамины по селективному поглощению из смеси газа кислых компонентов (H<sub>2</sub>S и CO<sub>2</sub>). В основном эти методы нашли применение для очистки коксового газа и газов нефтепереработки.

*Преимущества:*

- Высокая скорость хемосорбции  $\text{CO}_2$  по сравнению с МЭА.
- Высокая поглощательная способность раствора ЭДА по  $\text{H}_2\text{S}$  по сравнению с МЭА (в два раза выше, чем у МЭА при отсутствии в смеси газа  $\text{CO}_2$ ).

*Недостатки:*

- Высокая стоимость.
- Высокая коррозионная активность.

#### 4.19. СПОСОБ АМИЗОЛ

Способ основан на использовании в качестве абсорбента раствора МЭА (или раствора ДЭА) в метаноле. Такая смесь растворов поглощает  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , углеводороды, меркаптаны. Процесс абсорбции проходит при температуре  $35^\circ\text{C}$ , а регенерация насыщенного раствора — при температуре  $80^\circ\text{C}$ , то есть на регенерацию не требуется такого количества тепловой энергии, как на насыщенные растворы МЭА или ДЭА.

Проведенные исследования показали, что в ходе хемосорбции образование нерегенерируемых соединений раствора МЭА с  $\text{O}_2$ ,  $\text{COS}$  и  $\text{CS}_2$  идут в десять раз медленнее, а в водном растворе ДЭА в 100 раз медленнее, чем с чистым раствором ДЭА.

Еще одно преимущество — это отсутствие коррозии на технологическом оборудовании.

Недостаток способа — большие потери метанола с очищаемым газом. Этот недостаток легко устраним, если смонтировать схему промывки водой отходящих газов после абсорбера и снова возвращать метанол в цикл.

#### 4.20. ВЫБОР ОСНОВНЫХ ПАРАМЕТРОВ СЕЛЕКТИВНОЙ ОЧИСТКИ НА АБСОРБЦИОННЫХ КОЛОННАХ

##### Выбор поглощительного раствора

Опыт эксплуатации технологических установок аминовой очистки газов от кислых компонентов показывает, что при выборе абсорбента (поглощительного раствора) кроме цены и доступности абсорбента необходимо руководствоваться следующими аксиомами:

1. Первичные алканол амины как наиболее реакционноспособные абсорбенты более предпочтительны в случаях отсутствия в исходном газе  $\text{COS}$  и  $\text{CS}_2$ .

2. В случае наличия в исходном газе  $\text{COS}$  и  $\text{CS}_2$  предпочтение отдаем раствору ДЭА.

3. В случаях необходимости селективного поглощения  $\text{CO}_2$  при наличии в газе  $\text{H}_2\text{S}$ , предпочтение отдаем третичным аминам: МДЭА, ТЭА.

На технологических установках поддерживают оптимальную концентрацию амина в водных растворах в пределах: для МЭА — 15–20 %, ДЭА — 20–40 %, МДЭА — 30–60 %. Применение растворов более высокой концентрации позволяет снизить количество циркулирующего раствора амина и, соответственно, позволяет снизить энергетические затраты (на перекачку раствора по системе установки, регенерацию и охлаждение раствора амина). Однако из-за того, что процессы хемосорбции — это экзотермические реакции и сопровождаются существенным увеличением температуры аминового раствора по всей абсорбционной колонне, следствием чего становится повышение парциального давления кислых газов над раствором, что приводит к снижению движущей силы абсорбции и потере амина в процессе испарений.

С другой стороны, увеличение концентрации раствора амина приводит к увеличению вязкости, следствием чего становится: увеличение степени вспениваемости растворов, увеличение степени растворения углеводородов в растворе амина, снижение тепломассопередачи в абсорбционной колонне.

### **Выбор давления для абсорбции**

Высокое давление в процессе абсорбции увеличивает степень поглощения кислых компонентов при условии, что температура и концентрация амина остаются неизменными. Поэтому процессы абсорбции проводят при максимальном давлении 1,6–7 МПа, а процессы регенерации амина проводят при максимально низком давлении 0,07–0,09 МПа.

### **Выбор температуры для абсорбции**

Низкая температура (10–30 °С) увеличивает поглотительные свойства раствора абсорбента, и процесс абсорбции протекает более эффективно, так как при низких температурах также падает растворимость углеводородов в растворе амина и, соответственно, снижается способность к вспениванию раствора. Зависимость степени извлечения кислых компонентов из газа прежде всего зависит от свойств природы амина. Это более всего ярко видно в процессе абсорбции третичных аминов. В табл. 4.9 представлена зависимость растворимости углекислого газа в воде от температуры. Поэтому, учитывая снижение растворимости  $\text{CO}_2$  при увеличении температуры (табл. 4.9), приводит к снижению селективного извлечения  $\text{CO}_2$  из газа. При этом также снижается степень поглощения  $\text{H}_2\text{S}$ , но в гораздо меньшей степени, по сравнению с  $\text{CO}_2$ .

Высокая температура, кроме вышеперечисленных явлений, также приводит к потере амина с газами. Но каждый раз температура абсорб-



ции и десорбции устанавливается исходя из состава газа с месторождения на основании технико-экономического анализа оптимального извлечения целевых компонентов.

Таблица 4.9

Т, °С	0	10	20	30	40	50	70	80	90
Растворимость* CO <sub>2</sub> в воде	1,713	1,194	0,878	0,665	0,531	0,423	0,21	—	—

\* Растворимость выражена в виде коэффициента абсорбции  $\alpha$ , объема газа (м<sup>3</sup>), растворенному в 1 м<sup>3</sup> воды при парциальном давлении газа 101,325 кПа, 0 °С.

### Выбор количества теоретических тарелок на процесс абсорбции

Было установлено, что КПД каждой тарелки в абсорбционной колонне находится в пределах 0,2–0,5 и что число теоретических тарелок в процессе поглощения углеводородных газов не должно превышать 10. Такое же количество теоретических тарелок должно быть и в колонне десорбера для регенерации насыщенного раствора абсорбента. На технологических установках обычно количество тарелок в колонне абсорбции и десорбции — это 20–40 штук.

### Влияние удельного расхода абсорбента на процесс абсорбции

Удельный расход (кратность циркуляции) абсорбента — это отношение количества регенерированного раствора абсорбента, направленного на верхнюю тарелку абсорбционной колонны, к количеству исходного газа, направленного в абсорбционную колонну. С увеличением удельного расхода раствора абсорбента степень поглощения целевых газов увеличивается, однако оно не носит характер прямой пропорционально и не одинаково для всех газов. Поэтому для селективного извлечения целевых газов каждый раз оптимальный вариант удельного расхода раствора абсорбента находят экспериментально с учетом основных параметров абсорбционной очистки и обычно он равен 0,5–5,0 л/м<sup>3</sup> газа.

### Влияние скорости газа в абсорбционной колонне на процесс абсорбции

Скорость газа в абсорбционной колонне играет тоже важную роль. В случае подачи небольшого количества исходного газа в колонне будет установлен режим недостаточной интенсивности тепломассообмена

на тарелках, и это приведет лишь к необоснованной затрате энергии на перекачку и на регенерацию раствора.

В случае подачи в абсорбционную колонну большого количества газа и, соответственно, поддержанию больших скоростей по сечению колонны, тоже не будет иметь большого эффекта, так как на тарелках колонны не будет происходить контакта фаз в достаточное время для тепло-массообмена. Более того это может привести к потере абсорбента (раствора) с газом в виде капельной жидкости. Поэтому необходимую скорость газа в колонне определяют в ходе исследований, и обычно она составляет 0,2–0,5 м/с.

#### **4.21. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ОЧИСТКИ ИЗ СМЕСИ ГАЗОВ КИСЛЫХ КОМПОНЕНТОВ ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ АМИНОВ**

Технологические схемы установок аминовой очистки газа друг от друга отличаются способами подачи водного раствора адсорбента в абсорбционную колонну:

1. При небольшом содержании кислых компонентов в газе применяют схему подачи раствора абсорбента одним потоком на верхнюю тарелку абсорбера.

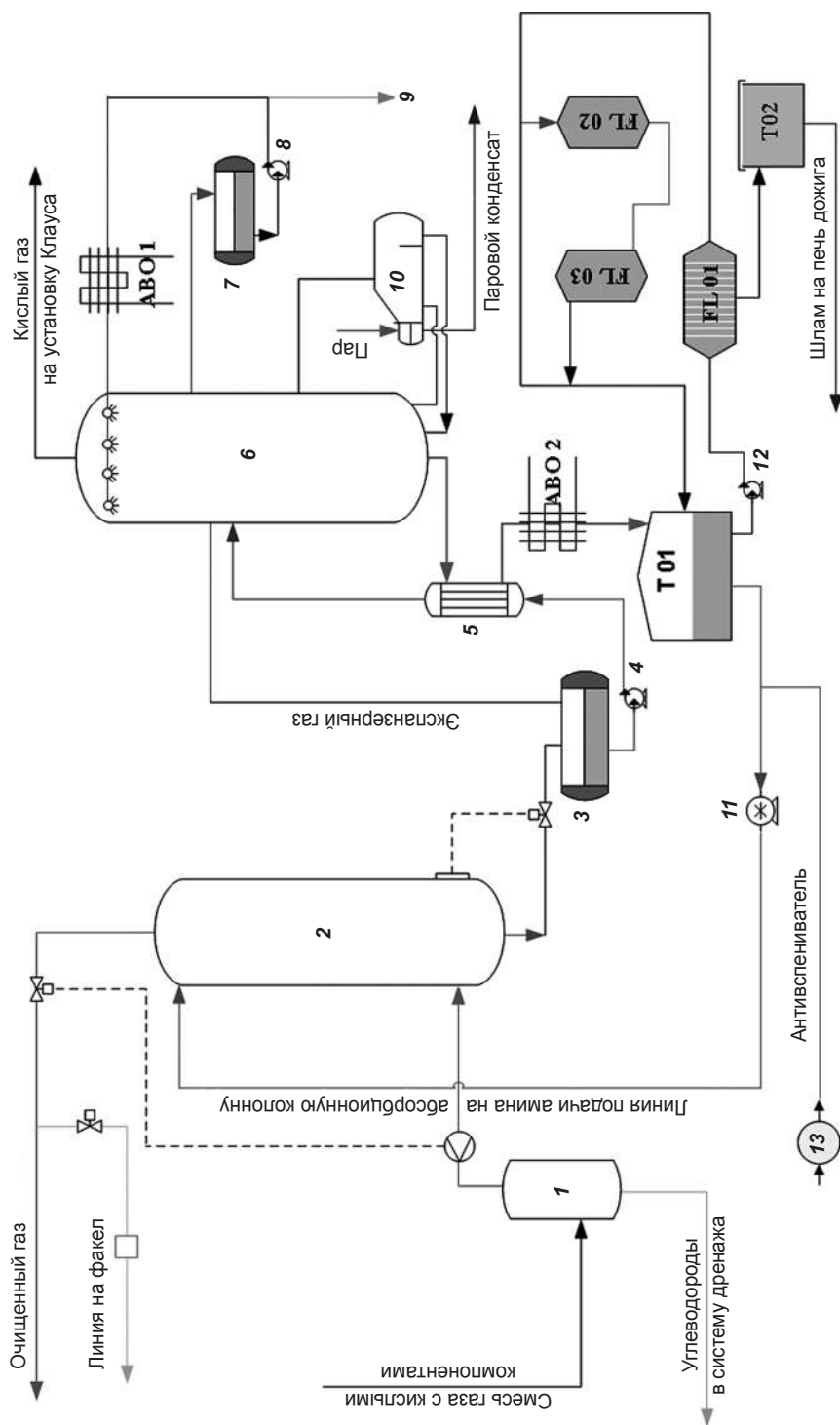
2. В случае, когда большое содержание кислых компонентов в смеси газа, применяют схему подачи водного раствора амина двумя потоками с одинаковой температурой. При этом одна часть потока регенерированного амина направляется на тарелку в средней части абсорбционной колонны, а вторая часть ( $\approx 20\%$ ) направляется на верх колонны.

3. В случае, когда в смеси газа содержится серооксид углерода, сероуглерод, на колонну поступают два потока регенерированного амина с различными температурами:

- в середину колонны подается раствор рег. амина с температурой 60–70 °С;
- на верх колонны подается раствор рег. амина с температурой 30–40 °С.

4. В случае, когда в смеси газа имеется высокое содержание кислых компонентов, — подача рег. амина на абсорбционную колонну двумя потоками с различной степенью регенерации.

На рис. 4.7 представлена принципиальная схема подачи раствора амина одним потоком на верхнюю тарелку абсорбера. Такая технологическая схема приемлема как для очистки газа с небольшим содержанием кислых компонентов, так и для случаев очистки серосодержащих газов с установок подготовки и стабилизации сероводородсодержащей нефти (углеводородного конденсата) при давлении 1,5 МПа. В таких



**Рис. 4.7.** Принципиальная схема установки с подачей раствора амина одним потоком на верхнюю тарелку абсорбера

1 — вертикальный сепаратор; 2 — абсорбционная колонна; 3 — горизонтальный сепаратор; 4, 8, 11, 12 — центробежные насосы; 5 — кожухотрубчатый теплообменник с плавающей головкой; 6 — колонна десорбции; 7 — сепаратор (рефлюксная емкость); 9 — линия вывода избыточного количества рефлюксной жидкости из системы; 10 — ребойлеры (A/B); 13 — дозировочный плунжерный насос

случаях такая схема может быть предварительной, затем обычно проектируют схему компримирования и последующей доочистки газа до товарного содержания сероводорода (до 10 мкг/л). При этом имеется возможность доочистки экспанзерного газа с сепаратора 3 (рис. 4.8). Обычно на технологической установке проектируют две линии аминной очистки от кислых компонентов. Каждая технологическая линия очистки газа от кислых компонентов состоит из блока абсорбции и блока регенерации. Общим для обеих технологических схем являются:

- блок фильтрации амина;
- бак хранения амина Т01;
- рекуперативные сборники аминовых, углеводородных продувок, шламовая яма Т02.

*Описание схемы очистки подачи раствора амина одним потоком на верхнюю тарелку абсорбера:*

Сероводородсодержащий газ поступает во входной сепаратор 1, где из него отбивается капельная жидкость и далее газ направляется в низ абсорбционной колонны 2.

Вверх абсорбционной тарельчатой колонны 2 подается раствор амина многоступенчатым центробежным насосом. Газ, проходя через все тарелки, очищается от  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ .

Для предупреждения вспенивания аминового раствора на тарелках колонны 2 на всас насосов 11 подается антивспениватель. При этом также предусматривают схему подачи антивспенивателя в абсорбционную колонну 2, для ликвидации вспенивания раствора в самой колонне 2.

Очищенный газ из колонны 2 поступает на блок компрессоров для последующей доочистки при более высоком давлении от следов кислых компонентов.

При увеличении рабочего давления в абсорбционной колонне 2 газ с верха колонны сбрасывается на факел кислых газов  $\text{HF}$  высокого давления.

На технологических установках абсорбционные колонны 2 оборудуются клапанными или провальными тарелками (от 15 до 33 шт.). Верхняя тарелка на колонне 2 предназначена для улавливания капельной жидкости, уносимой газом на выходе с абсорбера. Раствор амина стекает вниз по тарелкам, где контактирует с очищенным газом, обогащенным  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ , углеводородами, и собирается в нижней части абсорбера, откуда подается в горизонтальный сепаратор (экспансер, расширитель, выветриватель) 3.

Для проведения ремонтных работ к низу всех технологических аппаратов установки подводится линия подачи насыщенного пара для пропарки.

Насыщенный кислыми газами раствор из куба абсорбера направляется в горизонтальный сепаратор (экспансер) 3, где при  $T = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$  и снижении давления с 1,5 МПа до 0,11 МПа из раствора амина дегазируется газовая фаза (экспансерный газ) и отдельным потоком отводится под 21-ю тарелку колонны десорбера 6. Емкость оснащена струеразрушителем на входе раствора амина, просверленными перегородками от раскочки жидкости, каплеотделителем из нержавеющей стали для исключения уноса жидкости с газом выветривания.

Насыщенный амин с горизонтального сепаратора 3, центробежными насосами 4 (А/В) подается на 20-ю тарелку колонны десорбера через трубное пространство рекуперативных теплообменников 5 (А, В, С) с плавающей головкой, где подогревается обратным потоком регенерированного амина до  $111\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

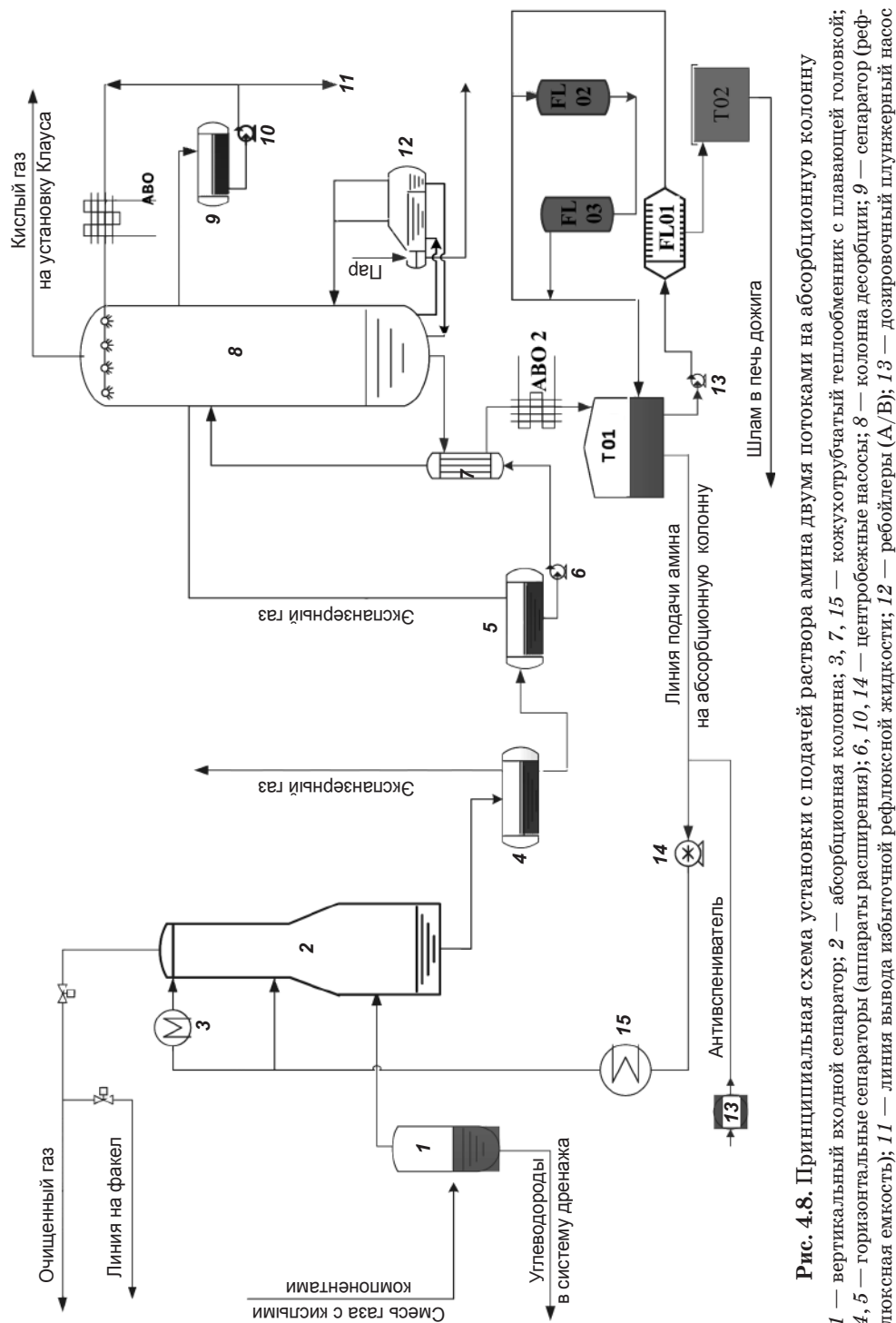
В случае очистки газа стабилизации с кислыми компонентами наиболее широко распространен вариант, когда колонна десорбции оборудована 31-клапанной тарелкой. При этом на 20-й тарелке (считая снизу) в колонне десорбции происходит отпарка из раствора амина  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ , углеводородов. На верхних 11 тарелках происходит улавливание водой (или регенерированным раствором амина) капельной жидкости уносимого парогазовой смесью с нижних тарелок и конденсация паров воды за счет холодного орошения, подаваемого на верх колонны 6 центробежным насосом 8 из трехфазного сепаратора (рефлюксная емкость) 7.

Регенерированный раствор амина с первой тарелки колонны десорбции 6 поступает в межтрубное пространство двух параллельно работающих ребойлеров 10 (А/В) для получения стриппинг-пара, который поступает под вторую тарелку колонны десорбции 6. Прогретый до  $125\text{--}135\text{ }^{\circ}\text{C}$  раствор амина, переливаясь через перегородки ребойлеров, стекает в куб колонны десорбции. Раствор амина прогревается в ребойлерах 10 (А/В) насыщенным паром с температурой  $125\text{--}135\text{ }^{\circ}\text{C}$ , соединенных параллельно или последовательно.

Регенерированный раствор амина из колонны десорбции последовательно охлаждается в начале в межтрубном пространстве теплообменников 5 (А, В, С) до  $96\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а затем в аппарате воздушного охлаждения (АВО 2) до  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$  и поступает в резервуар ( $V = 1000\text{--}2000\text{ м}^3$ ) Т 01.

Вода, подаваемая на верх колонны десорбции 6, собирается в карман 21-й тарелки и сливается в емкость 7, откуда насосами 8 (А/В) возвращается в десорбер 6 в качестве орошения для поддержания необходимого температурного режима в верхней части десорбера. Для поддержания необходимой температуры вода проходит АВО 1, а затем поступает в колонну десорбции 6.

Кислый газ с верха колонны десорбции 6 направляется на установки Клаус для производства газовой серы.



**Рис. 4.8.** Принципиальная схема установки с подачей раствора амина двумя потоками на абсорбционную колонну

1 — вертикальный входной сепаратор; 2 — абсорбционная колонна; 3, 15 — кожухотрубчатый теплообменник с плавающей головкой; 4, 5 — горизонтальные сепараторы (аппараты расширения); 6, 10, 14 — центробежные насосы; 8 — колонна десорбции; 9 — сепаратор (рефлюксная емкость); 11 — линия вывода избыточной рефлюксной жидкости; 12 — ребойлеры (A/B); 13 — дозирочный плунжерный насос

Поступающий от двух технологических линий регенерированный раствор амина хранится в резервуаре Т01 под азотной подушкой, из которого откачивается питательным насосом 11 (А, В, С) в колонну абсорбции 2. Резервуар Т01 — это аккумулятор аминного раствора и предназначен также для приготовления аминного раствора соответствующей концентрации. Для своевременного удаления накопившегося над поверхностью раствора амина слоя продуктов разложения антивспенивателя, амина, углеводородов, резервуар Т01 оборудуется механическим устройством.

Блок *фильтрации аминного раствора* предназначен для постоянного удаления из раствора амина поверхностно-активных веществ и механических примесей. В блок фильтрации входит целлюлозный фильтр PL01, угольный (активированный уголь) фильтр PL02 и механический фильтр PL03 для улавливания мельчайших частиц угля размером более 25 микрон.

Блок фильтрации обычно проектируют трехступенчатую с производительностью 10 % от циркулирующего раствора амина на технологической установке. Из резервуара Т 01 раствор амина подается на всас центробежного насоса 12, который подает раствор амина на фильтр FL 01. Фильтр FL 01 состоит из фильтра с предварительно нанесенным слоем целлюлозы, бака приготовления раствора целлюлозы с мешалкой.

Фильтр PL 01 — самопромывающийся, вращающийся горизонтальный барабан с вертикальными рамами с слоем целлюлозного волокна, который задерживает примеси размером более 1 мкм.

Раствор после фильтра PL01 делится на два потока: один поток направляется прямо в резервуар Т 01, а другой в количестве примерно 10% от отфильтрованного на FL01 подается на гранулированный активный угольный фильтр FL02, на котором адсорбируются поверхностно-активные вещества, присутствующие в растворе амина.

Отфильтрованный раствор амина после фильтра FL03 поступает в трубопровод с потоком из фильтра FL01 и возвращается в резервуар Т01.

В бетонную шламовую яму Т02 поступает:

- отработанный фильтрующий слой из фильтра FL01, состоящий из целлюлозного волокна в растворе с водой и отходами от фильтрации;
- продукты очистки фильтрующего слоя FL02;
- слив верхнего слоя раствора амина с Т01.

По мере накопления шламовая смесь откачивается погружным насосом Р 09 из Т 02 на установку утилизации отходов производства (в печь дожигла шламина).



## 4.22. АКТИВНЫЙ (АКТИВИРОВАННЫЙ) УГОЛЬ

Активный (активированный) уголь — это адсорбент (состоящий из углерода до 87–97 мас. %) с очень высокой пористой структурой, например, 1 г активированного угля может иметь развитую поверхность до 1500 м<sup>2</sup>.

Активный уголь получают из углеродсодержащих материалов, таких как нефтяной кокс, каменноугольный кокс, древесный уголь, грецкий орех, скорлупа кокоса, косточки абрикоса и других плодовых культур. Также выпускаются синтетические полимеры — синтетические угли. Наиболее лучшими характеристиками обладают активированный уголь (карболен), полученный из скорлупы кокоса, который можно множество раз регенерировать паром из-за его высокой прочности. Установлено, что при регенерации активных углей в нем в любом случае остается 1/3 абсорбированных веществ. Поэтому продолжается поиск эффективных методов регенерации активных углей.

*Классификация активных углей по геометрической форме частиц:*

- гранулированные (гранулы сферической, цилиндрической форм) — размеры частиц 0,5–5 мм;
- дробленые (зернистой неправильной формы) — размеры частиц 0,5–5 мм;
- порошковые — размеры частиц менее 0,1 мм.

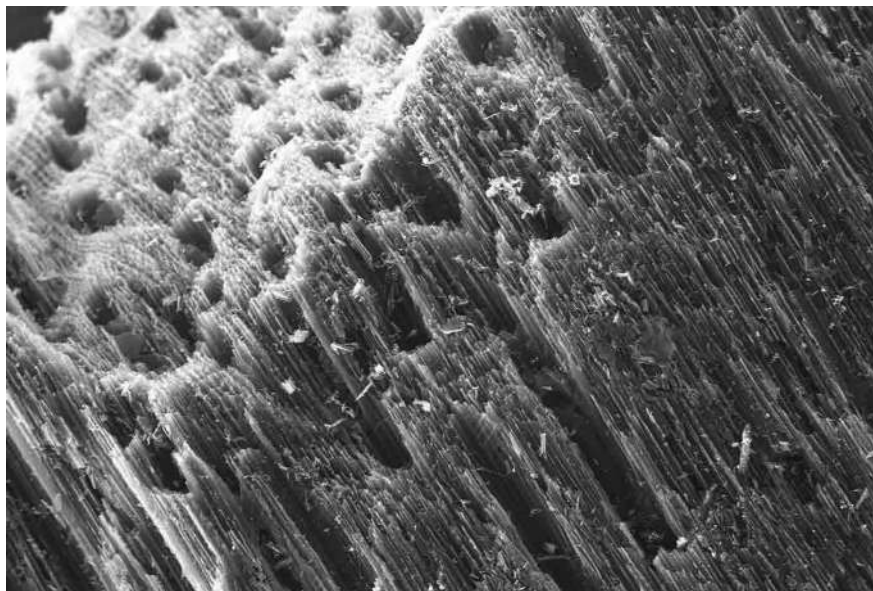


Рис. 4.9. Поры активного угля под электронным микроскопом



У каждого типа активного угля своя отличительная структура пор в зависимости от исходного сырья, которое и задает основные его технические характеристики — плотность (насыпную), прочность структуры, общую развитую внутреннюю поверхность и, соответственно, его сорбционную емкость.

По структурным характеристикам активированные угли — микрокристаллическая разновидность углеродных плоскостей 2–3 нм, образованные гексагональными кольцами.

Активные угли также классифицируют по размерам пор:

Поры	Размер, нм
Микропоры	менее 1,6
Мезопоры	1,6–200
Макропоры	более 200

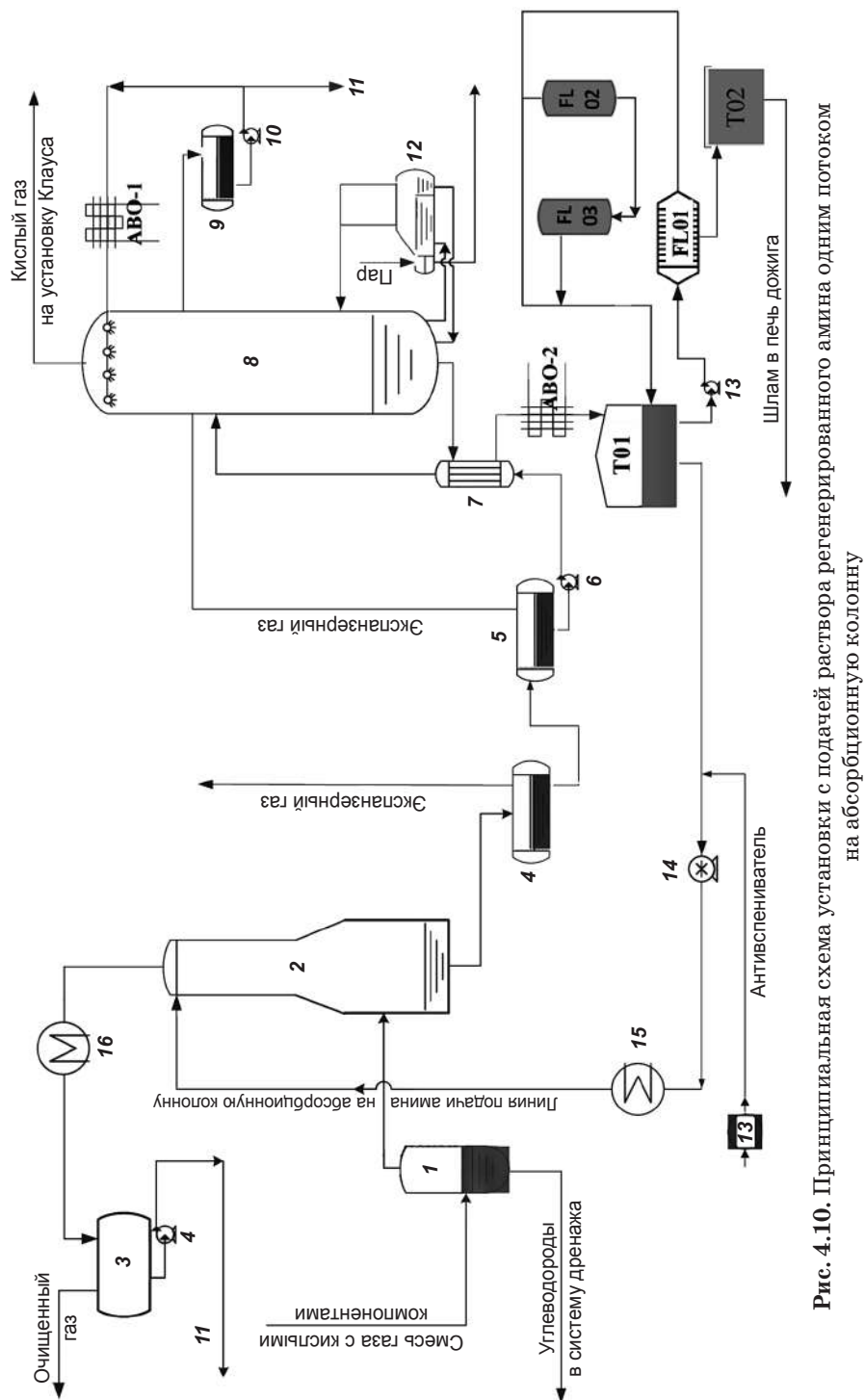
Основные характеристика активных углей и области применения представлены в табл. 4.10.

Таблица 4.10

Характеристика активных углей и области применения

Марка адсорбента	Размер гранул, мм	Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	Время защитного действия, мин	Предельный адсорбционный объем микропор, см <sup>3</sup> /г	Область применения
БАУ	1–5	350	—	0,26	Адсорбция газов и паров
СКТ	1–3,5	380–500	70	0,45–0,59	То же
АГ-3	1,5–2,7	450	38	0,3	То же
АГ-5	1–1,5	450	45	0,3	То же
САУ	1–5	450	—	0,36	То же
КАУ	1–5	400	—	0,33	То же
АР-3	1–5,5	550	—	0,33	Для регенерации
АРТ	1–6	550–600	—	0,33	То же
СКТ-3	1–3,5	420–450	—	0,46	То же

Также в промышленности нашли применение схемы подачи раствора абсорбента двумя потоками на абсорбционную колонну, представленные на рис. 4.8. Отличительная черта этой схемы — подача раствора амина в колонну абсорбции двумя потоками. При этом 70–80 % раствора регенерированного амина подается в середину колонны, а оставшаяся



**Рис. 4.10.** Принципиальная схема установки с подачей раствора регенерированного амина одним потоком на абсорбционную колонну

1 — вертикальный сепаратор; 2 — абсорбционная колонна; 3 — сепаратор на линии очищенного газа; 4, 8, 12, 14, 15 — центробежные насосы; 5 — линия вывода жидкости; 6, 7 — горизонтальные сепараторы (аппараты расширения); 9, 17, 18 — кожухотрубчатый теплообменник с плавающей головкой; 10 — колонна десорбции; 11 — сепаратор с жидкостью орошения; 14 — ребойлеры (A/B); 16 — дозровочный плунжерный насос

часть раствора амина подается на верх колонны абсорбции. Такая схема имеет свои преимущества, особенно при наличии в газе COS:

1. Снижается металлоемкость колонны абсорбции — диаметр верхней части колонны существенно меньше.

2. Увеличивается степень поглощения (извлечения) COS из-за подачи генерированного амина высокой температуры в среднюю часть и, соответственно, гидролиза COS.

Еще одной отличительной чертой в этой схеме является двойное расширение (ступенчатое снижение давления в сепараторах 3 и 14). При этом если в технологической схеме завода имеется установка стабилизации нефти (углеводородного конденсата) с кислыми компонентами, то газы расширения (экспансерный газ) с сепаратора 3 лучше всего очищать с газами стабилизации с установки стабилизации нефти. Поэтому в таких случаях давление в сепараторе 3 поддерживают такое, как в колонне (ректификации) стабилизации нефти. Ступенчатое снижение давления в сепараторах 3, 14 (до 0,09 МПа в сепараторе 14) позволяет почти полностью уйти от растворенных углеводородов в насыщенном растворе амина. Недостатки данной схемы — это дополнительное оборудование в схеме (сепаратор 14 с обвязкой, центробежные насосы 15 (А/В)).

В случае высокой концентрации кислых компонентов также используется схема подачи регенерированного амина двумя потоками на абсорбционную колонну, но разной степени регенерации. Такая схема представлена на рис. 4.10.

Полной регенерации подвергается только та часть, которая направлена на верх колонны, а в среднюю часть направляется частично регенерированный раствор амина. Это позволяет уменьшить расход пара на 10–15 %.

Недостатки данной схемы — как в предыдущей схеме: дополнительное оборудование в схеме (сепаратор 44 с обвязкой, центробежные насосы 15 (А/В)).

#### **4.23. ОСНОВНЫЕ ОСЛОЖНЕНИЯ В РАБОТЕ АМИНОВЫХ УСТАНОВОК ОЧИСТКИ ГАЗОВ**

Обеспечение соблюдения технологических параметров, заложенных в проекте от кислых компонентов, является одним из главных требований при их эксплуатации технологических установок. В газовой отрасли отсутствует сама возможность резервирования сырья где-то в случае аварийного выхода из строя технологических установок. Аварийная остановка (из-за несоблюдения технологических параметров товарного газа) технологических установок всегда связана с выходом

на факел (сотни тысяч  $\text{м}^3/\text{ч}$ ) и сжиганием ценного сырья с кислыми компонентами на факелах. Это также еще и негативно влияет на окружающую среду. Известны случаи, когда эксплуатирующий персонал по ряду причин не совершил своевременный выход на факел и товарный газ с большим содержанием сероводорода оказывался в системе газоснабжения потребителей (в жилых помещениях граждан).

Поэтому обеспечение технологических параметров на установках очистки газа от кислых компонентов является первостепенной задачей.

Анализ эксплуатации технологических установок очистки газа от кислых компонентов растворами аминов показывает, что имеется ряд нерешенных проблем, которые повышают себестоимость единицы продукции и снижают надежность безаварийной работы установок, а именно:

- Потери амина в ходе эксплуатации из-за деструкции (разложение), осмоления и термического разложения аминов.
- Потери амина с газом.
- Коррозия технологического оборудования.
- Вспенивании раствора амина в технологических аппаратах и соответственно вынос капельной жидкости раствора амина с газом.
- Осаждение на поверхностях труб теплообменников, оборудования продуктов разложения аминов, коррозии, механических примесей.

#### **ОСНОВНЫЕ ПРИЧИНЫ, СОЗДАЮЩИЕ ОСЛОЖНЕНИЯ В РАБОТЕ АМИНОВЫХ УСТАНОВОК ОЧИСТКИ ГАЗОВ И РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ИХ МИНИМИЗАЦИИ**

##### **Разложение (деструкция) аминов**

Процесс разложения аминов или образования в растворе амина термостойких солей (ТСС) зависит от ряда параметров и прежде всего от исходного состава газа и амина, режима эксплуатации технологического оборудования.

Проведенные исследования технологических аминовых установок очистки газа показали не один продукт разложения или продукт ТСС, а несколько продуктов. Известно, что на разложение аминового раствора и образование ТСС более влияет диоксид углерода ( $\text{CO}_2$ ). Было установлено, что раствор ДЭА разлагается незначительно при температуре  $100^\circ\text{C}$  при давлении 1,2 МПа, а при температуре  $175^\circ\text{C}$  и давлении 4,1 МПа разлагается до 90 % ДЭА. Также было установлено:

- При давлении 1,7 МПа и температуре  $125^\circ\text{C}$  насыщенный раствор амина с концентрацией амина 20 % за 8 ч разлагается на 22 %.
- Наличие сероводорода в газе снижет степень разложения амина (ДЭА).

Для предупреждения возникновения в растворе амина нерегенерируемых соединений, необходимо соблюдать ряд организационных мероприятий:

1. Перед вводом раствора амина в технологическую установку необходимо тщательно продуть азотом, чтобы не оставалось в системе установки следов кислорода. Сероводород вступает в реакцию с кислородом, находящемся в системе, с образованием свободной серы, которая при температуре 100–130 °С, вступая в реакцию с амином, образует соли дитиокарбаминовой кислоты, тиосульфат моноэтаноламина, тиомочевину, тиосерную кислоту, которые не разлагаются и не регенерируются до конца (регенерации подлежит не более 40%) и снижают поглощательные свойства раствора МЭА.

2. Перед вводом раствора амина в технологическую установку, необходимо тщательно очистить от любых механических примесей (и в том числе продуктов коррозии (бикарбонат и карбонат железа), песка, металлических опилок от ремонта оборудования), промыть деаэрированной деминерализованной водой с  $\text{pH} = 7,5\text{--}8,5$ , так как  $\text{CO}_2$  в процессе эксплуатации реагирует с железом (оборудования) с образованием бикарбоната железа, а при определенной температуре в колонне десорбера переходит в нерастворимый карбонат железа и выпадает в осадок на поверхностях оборудования и трубопроводов или накапливается в Т 01.

3. Концентрированный амин разбавлять деаэрированной деминерализованной водой с  $\text{pH} = 7,5\text{--}8,5$ .

4. Прогрев раствора амина на регенерацию вести медленно со скоростью не более 20 °С/ч и исключить зоны перегрева в трубках ребойлеров;

5. Не повышать температуру амина на блоке регенерации выше 130 °С.

6. 100%-ная фильтрация всего раствора амина на фильтре FL01 до содержания механических примесей не более 1 г/л, а производительность активного угольного фильтра FL02 довести не менее чем на 25–30 % от исходного раствора, циркулирующего в системе установки, или использовать другие способы очистки и удаления продуктов разложения, образования ТСС из системы циркуляции раствора амина, например, ионообменный способ.

7. Постоянно следить за концентрацией амина и примесей в растворе амина и при необходимости удалять на блоке фильтрации.

Наличие в газе органических сернистых соединений обуславливает ряд трудностей на установках сероочистки.

Предварительные исследования показывают, что при взаимодействии серооксида углерода с раствором МЭА, получается N-окси-этил-тиокарбаминовая кислота, определенная часть которой при гидролизе становится нерегенерируемым оксазолидоном-2, который дальше будет

реагировать с раствором МЭА с образованием N,N-диэтилолмочевины. N,N-диэтилолмочевина активно переходит в 1-(2-оксиэтил)-имидазолидон-2 в колонне десорбции при высокой температуре, которая гидролизуетсся с образованием М-(2-оксиэтил)-этилендиамин. В нормальных условиях имидазолидон — твердое вещество с температурой плавления 87 °С, то есть выпадает в осадок и забивает поверхность оборудования, в том числе теплотехнического.

Присутствие в растворе моноэталоамина (МЭА) мочевины усиливает коррозионные процессы на технологическом оборудовании установки, так как мочевина и ее производные с металлом оборудования создают комплексы переходной валентности. Имизалидон-2, выпадая в осадок, забивает поверхность оборудования (имизалидон-2 не способен поглощать CO<sub>2</sub>).

Этилендиамин поглощает кислые компоненты из смеси газа, но не подлежит полной регенерации в колонне десорбции.

Механизм образования нерегенерируемых соединений требует еще изучения, и до конца картина еще не ясна. Предполагается, что здесь действуют множество факторов, которые способствуют возникновению в растворе амина нерегенерируемых соединений. Известно, что термически стойкое вещество оксазолидон-2 (не поглощает из смеси газа кислые компоненты и является балластом) образуется как при повышенных температурах, так и при наличии в газе сероокиси углерода.

К сожалению, по ряду причин столь важная тема деструкции аминов, кинетика взаимодействия H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> и их производных с растворами МЭА, ДЭА, МДЭА, имеющая столь высокий экономический эффект, все еще остается не изученной до конца и поэтому все еще является сложной задачей расчет потерь амина при очистке газов. В литературе существует уравнение расчета потерь амина в результате процесса термохимического разложения амина в присутствии CO<sub>2</sub> (Очистка технологических газов / Под редакцией Т. А. Семеновой, И. Л. Лейтеса. М.: Химия, 1977).

$$V_{\text{за}} = (2K \cdot C_{\text{ж}} \cdot \alpha_{\text{CO}_2}) \cdot m, \quad (4.31)$$

где,  $V_{\text{за}}$  — скорость термохимического разложения амина,  $K$  — константа скорости дегградации амина в растворе,  $\alpha_{\text{CO}_2}$  — концентрация CO<sub>2</sub> в растворе амина,  $C_{\text{ж}}$  — первоначальная концентрация амина в растворе,  $m = 0,8-1,2$  — коэффициент зависящий от состава исходного газа, присутствия в газе и в растворе амина различных примесей, технологических параметров ведения процесса.

В табл. 4.11 представлены константы скорости термохимического разложения аминов (ДЭА и МДЭА) в присутствии CO<sub>2</sub>.

Таблица 4.11

**Константы скорости термохимического разложения аминов (ДЭА и МДЭА)  
в присутствии CO<sub>2</sub> (данные с ВНИИГаза)**

№	Температура, °С	ДЭА	МДЭА
1	100	$8,98 \cdot 10^{-5}$	$6,53 \cdot 10^{-5}$
2	120	$4,69 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$
3	140	$1,96 \cdot 10^{-3}$	$1,76 \cdot 10^{-4}$

### Осмоление раствора амина

Газожидкостная смесь (флюид) из скважины выходит с определенным количеством пластовой воды, песка и, соответственно, с определенным количеством минеральных солей (и песка), которые в свою очередь в аномальных условиях пласта образуют различные сложные соединения сероводорода, карбонатов. В той или иной форме эти вещества со временем с углеводородами оказываются в аминовых растворах. Часть этих солей, накапливаясь, циркулирует в циркуляционной, а другая часть этих солей выпадает в осадок на поверхностях оборудования установок сероочистки и создает ряд проблем:

- снижение поглотительных свойств раствора амина;
- снижение коэффициента теплопередачи теплотехнического оборудования установки;
- вспенивание раствора амина в системе абсорбции и десорбции и, соответственно, усиленный капельный унос раствора амина с газом (потери амина). Если при нормальных условиях расход амина 5–10 мг/м<sup>3</sup> считается нормальным, то при вспенивании расход амина увеличивается в десятки раз;
- снижение производительности установки и т. д.

В процессе эксплуатации технологической установки ДЭА или моноэтаноламиновой очистки в системе циркуляции раствора амина происходит постоянное накопление продуктов побочных реакций и осмоление раствора амина.

Существующие схемы технологических установок неидеальны и требуют внесения корректировок в эти схемы и исключения попадания углеводородов, пластовой воды (с огромным количеством минеральных солей).

### Коррозия оборудования

Все оборудование, которое участвует в системе очистки газа от кислых компонентов (H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>), в той или иной степени подвергается коррозии. При работе на установках аминовой очистки смеси газа от



кислых компонентов мы сталкиваемся не только с общим эрозионно-коррозионным разрушением оборудования, но и с коррозионным растрескиванием и межкристаллитной коррозией. Высокие температуры и совместное влияние  $\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$  и их производных лишь усиливают эти процессы. Коррозия технологического оборудования зависит от множества факторов и прежде всего:

- от конструкционного материала, из которого изготовлено технологическое оборудование. Оборудование должно быть изготовлено по ГОСТ Р 53678–2009 (ИСО 15156-2:2003). Обычно применяется сталь конструкционная легированная углеродистая качественная — 20ЮЧ, а для изготовления теплообменного оборудования применяется нержавеющая сталь;
- нанесения на оборудование покрытия высокой химической стойкости и твердости одним из методов: высокоскоростное газопламенное напыление, газопламенное напыление, электродуговая металлизация, детонационное напыление, плазменное напыление, напыление с оплавлением и активированная электродуговая металлизация;
- концентрации кислых компонентов ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ ) в исходном газе;
- качества и концентрации аминного раствора;
- степени насыщения аминного раствора кислыми компонентами;
- температуры поглощения и регенерации аминного раствора и т. д.

Кроме общей коррозии, установки аминовой очистки от кислых компонентов подвергаются и коррозионному растрескиванию. Наиболее интенсивной коррозии подвергаются системы с высокой температурой и наиболее высокой насыщенностью аминного раствора кислыми компонентами — это прежде всего теплотехническое оборудование (теплообменники, ребойлеры, десорберы, кубовая часть абсорбера).

Основные способы снижения коррозионных процессов на технологическом оборудовании:

- качественный раствор амина;
- исключить подачу раствора амина в межтрубное пространство. Подача раствора в межтрубное пространство повлечет выпадение механических примесей на поверхностях нагрева (на трубах), чистка которых всегда в межтрубном пространстве, всегда связано с большими материальными и трудовыми затратами;
- для исключения эрозии, скорость потока амина в теплообменниках поддерживать не выше 1 м/с;
- исключить из системы вещества ( $\text{COS}$ ,  $\text{CS}_2$ ), вызывающие побочные реакции;



- использовать ингибиторы коррозии, которые не способствуют вспениванию растворов амина;
- использовать для регенерации насыщенного раствора амина насыщенный пар давлением не выше 3–4 атм. и выше температуры 140 °С;
- в составе кислой воды (флегма), в сепараторе 7 поддерживать концентрацию до 0,5 % амина;
- своевременный вывод из циркуляционной системы установки продуктов деструкции, разложения амина, углеводородов, продуктов осмоления с Т01.

При проектировании технологической установки очистки кислых компонентов аминowymi растворами в проекте предусматривают прибавку на коррозионные процессы и поэтому заранее проектируют оборудование с увеличенной толщиной.

#### **4.24. БОРЬБА С ПЕНООБРАЗОВАНИЕМ НА УСТАНОВКАХ ОЧИСТКИ ГАЗОВ**

Одной из серьезных нерешенных проблем при эксплуатации аминowych установок является пенообразование в технологических аппаратах. Вспенивание раствора амина в аппаратах приводит к потере ценного реагента — амина (абсорбента), снижению производительности установки (а в целом всего предприятия), ухудшает качество очищаемого газа.

Причины возникновения вспенивания раствора амина могут быть следующие:

- Попадание в систему раствора амина жидких углеводородов (ароматических, алифатических), различных ингибиторов, применяемых при добыче нефти, газа.
- Некачественный раствор амина.
- Деструкция и образование в растворе амина термостойких солей (ТСС).
- Большая производительность и, соответственно, высокая скорость газа в колонне.
- Наличие различных вспенивающих примесей (ПАВ) в составе раствора амина.
- Высокие коррозионные процессы в системе циркуляции раствора амина.
- Наличие в большом количестве в растворе амина продуктов побочных реакций.

То есть любое из вышеперечисленных веществ может быть причиной вспенивания на установке, когда для вспенивания аккумулируется

в системе циркуляции установки критическое количество одного или нескольких вышеперечисленных веществ.

Основным признаком, по которому можно определить вспенивание раствора амина в колонне абсорбции (или десорбции), — это высокие значения перепада давления в колонне абсорбции и десорбции и резкое повышение уровня в сепараторах 3, 14, большой унос капельной жидкости с газом (видим также по скорости набора уровня в сепараторе установки осушки газа после установки сероочистки). На технологических установках мы имеем дело с ситуацией, когда вспенивание раствора амина является результатом воздействия множества факторов (загрязнение раствора амина тяжелыми углеводородами, наличие большого количества продуктами деструкции амина, наличие большого количества ПАВ (поверхностно-активных веществ), ингибиторов коррозии и т. д.), и невозможно эту проблему решить однозначно, например, подачей антивспенивателя.

Наиболее эффективное средство исключаящее вспенивание раствора на технологической установке, — это постоянный вывод различными способами ПАВ, продуктов деструкции амина, тяжелых углеводородов из раствора амина, способствующих вспениванию раствора амина.

Вспенивание начинается в кубе колонны абсорбции, а затем перекидывается на сепараторы 3, 14, а позже и на колонну десорбции.

На рис. 4.11 представлены результаты исследований по вспениванию 25 %-ного раствора амина (ДЭА) при наличии в растворе различных примесей, реально поступающих с промысла при температуре 20 °С.

Работа по предупреждению вспенивания раствора на технологических аминовых установках ведется в основном по схемам:

1. Кратковременная подача в аппарат порции пеногасителя (антивспенивателя) во время вспенивания для гашения пены, но не более 0,001–0,01 %. Подача пеногасителя не устраняет причины вспенивания, а лишь на время останавливает процесс вспенивания. Чрезмерная подача антивспенивателя нежелательна — приводит к стабилизации пены (к образованию трудногасимой пены).

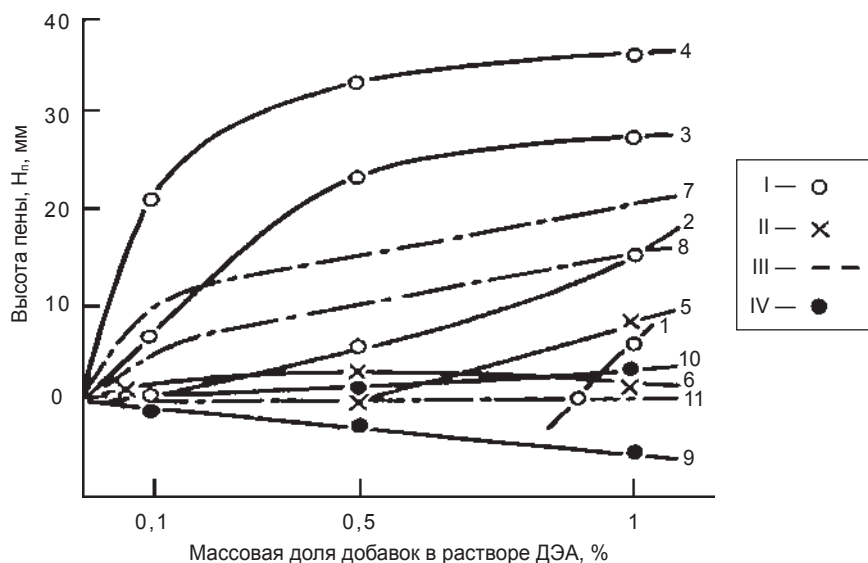
2. Приготовление качественного раствора амина и своевременная очистка раствора амина от всех нежелательных побочных примесей.

Также не менее важной является организация на установке ряда мероприятий:

1. Очистка смеси газа от компонентов, способствующих вспениванию раствора амина.

2. Качественная промывка технологических установок деминерализованной и деаэрированной водой под азотом.

3. 100 %-ная фильтрация всего раствора амина на фильтре FL 01 до содержания механических примесей не более 1 г/л, а производительность



**Рис. 4.11.** График влияния различных примесей на пенообразование 25 %-ного раствора ДЭА.

I — парафины; II — нафты; III — углеводородный конденсат; IV — спирты; 1 — пентан; 2 — октан; 3 — нонан; 4 — ундекан; 5 — циклогексан; 6 — циклопентан; 7 — углеводородный конденсат, фракция 150 °С — КК; 8 — углеводородный конденсат ОГКМ, НК- КК; 9 — метанол; 10 — остаток 10 % от перегонки технического метанола; 11 — чистый раствор ДЭА

фильтра FL 02 с активным углем довести не менее чем на 25–30 % от исходного раствора, циркулирующего в системе установки. Размер частиц механических примесей (из 100 % механических примесей в растворе амина, 95 % — это следствие наличия ТСС в растворе) с блока фильтрации не должен превышать 1 мкм.

4. Необходимо проектировать схему резервирования фильтров FL 01 и FL 02, чтобы в период перебивки фильтра FL 01 и перезагрузки активного угля на FL 02 блок фильтрации не выводился из работы. Дело в том, что процесс замены активного угля — это достаточно трудоемкий процесс и требует определенного времени (не менее 4–7 дней). Алгоритм перезагрузки угля подразумевает следующие операции: останов фильтра FL 02, дренирование раствора амина из аппарата (фильтра FL 02) в закрытую систему дренажа амина, пропарка насыщенным паром активного угля в фильтре FL 02 сверху вниз, не менее 2 часов в систему закрытого дренажа амина (для исключения превышения ПДК по углеводородам и сероводороду в окружающей среде установки), а потом пропаривать 6–12 часов с низа аппарата FL 02 вверх в атмосферу и охлаждение фильтра до температуры окружающей среды. Установка заглушек на фильтре FL 02 — по входу,

выходу амина, линии дренажа, линии пропарки. Оформление наряда допуска на газоопасные работы и ручная перезагрузка угля на фильтре FL02 — при этом загрузка угля происходит только через верхний люк. По окончании перезагрузки угля предстоит снятие заглушек, установленных ранее, опрессовка деминерализованной водой фильтра FL 02 и ввод фильтра FL 02 в работу.

5. Для исключения конденсации углеводородов в аминном растворе поддерживать температуру регенерированного амина на входе в колонну абсорбции на 4–5 °С выше температуры уходящего газа с колонны абсорбции;

6. Постоянный вывод ПАВ из системы через блок фильтрации и резервуар Т01.

Было установлено, что вспенивание раствора чаще происходит в технологических аппаратах при высоких нагрузках как по газу, так и по жидкости. Поэтому при первых признаках вспенивания необходимо отрегулировать производительность установки по газу и раствору амина.

В ходе исследований также было установлено, что наиболее эффективным является экстракционный процесс, где удаление различного рода ПАВ, способствующих вспениванию, проводится экстракцией. В качестве экстрагента можно использовать полифениловые эфиры (ПФЭ) марок Н-ПФЭ, 5Ф4Э.

### **Применение антивспенивателей (пеногасителей)**

Для предупреждения вспенивания раствора амина на установке, а также при первых признаках вспенивания амина в технологические аппараты подают противопенные ингибиторы 0,001–0,0015 % масс — для снижения прочности поверхности пленок, разделяющих газовые пузырьки (пену) и жидкую фазу. Противопенными ингибиторами служат водные эмульсии силиконов, силиконовые масла, высококипящие спирты, эфиры, полиметилсилоксаны или их смеси.

В РФ на ГПЗ в основном применяют антивспениватели КЭ-10-21, КЭ-10-12 (21-2А), Родорсил-426, компаунд (США). Противопенные ингибиторы разрушают пену, как и термическое и механическое воздействие.

Эти ингибиторы-пеногасители (антивспениватели) взрывобезопасны, нетоксичны, негорючи и имеют температуру кипения свыше 300 °С.

На технологической установке сероочистки, обычно, как правило, проектируют схему подачи пеногасителя (антивспенивателя), где предусматривают специальную емкость с пеногасителем и дозирочные плунжерные насосы. При необходимости оператор включает

дозировочные насосы и пеногаситель нагнетается в трубопровод регенерированного раствора амина перед входом в колонну абсорбции. За счет турбулентного режима в трубопроводе амина пеногаситель равномерно распределяется в потоке амина и равномерно подается в колонну абсорбции.

#### **4.25. ОЧИСТКА ОТРАБОТАННЫХ РАСТВОРОВ АМИНОВ ОТ ПРОДУКТОВ ПОБОЧНЫХ РЕАКЦИЙ**

Как было описано выше, при очистке газов от кислых компонентов на аминовых технологических установках в процессе эксплуатации происходит постоянное накопление в растворе амина различных солей с капельной жидкостью пластовой воды, углеводородов, продуктов эрозии и коррозии оборудования, продуктов побочных реакций, механических примесей, поступающих с забоя скважин, продуктов деструкции аминового раствора. Какая-то часть этих примесей частично осаждаются в аппаратах: сепараторах, тарелках колонны абсорбции и десорбции, теплообменниках, ребойлерах, трубопроводах, резервуаре Т01. Другая часть из вышеперечисленных примесей, накапливаясь в растворе амина снижает поглотительную емкость, приводит к ухудшению ведения технологического процесса, следствием чего становятся усиленные коррозионные процессы на оборудовании установки, большие потери раствора амина (абсорбента), выпуск некондиционного товарного газа, тепловой и электрической энергии. Установлено, что за год эксплуатации в растворе амина накапливается 5–7 % ТСС и продуктов разложения.

Периодическая замена загрязненного примесями (продуктами деструкции и ТСС) амина на новый раствор амина не оправдана экономически, когда имеются отработанные технологии по глубокой регенерации отработанного амина.

Поэтому при проектировании установок очистки газа с кислыми компонентами обязательно предусматривают и технологическую установку для более глубокой регенерации раствора амина по удалению из раствора амина всех этих посторонних примесей.

Наиболее известные методы удаления из раствора амина различных примесей:

I. Фильтрация.

II. Вакуумная дистилляция.

I. Наиболее широко известным и применяемым способом является 100 %-ная фильтрация всего раствора амина на отдельной технологической установке. Данный процесс состоит из двух ступеней:

1. Первая ступень — это блок грубой очистки раствора амина от твердых механических примесей.

2. Вторая ступень — это тонкая очистка раствора амина от растворенных примесей. Этот процесс проходит с использованием различных ионитных фильтров или адсорбентов (адсорбционный способ с использованием активного угля различных марок).

В зависимости от качества раствора (состава примесей) в проекте соответственно предусматривают схемы фильтрации, время фильтрации, количество ступеней очистки и конструкции фильтров, а также материалы для фильтрации и условия регенерации этих материалов на фильтре.

II. Вакуумная дистилляция — наиболее широко известная технология, которая может использоваться для очистки (более глубокой регенерации) раствора амина от различных нежелательных примесей. Вакуум-дистилляция (или разгонка раствора амина под давлением) — это один из способов очистки аминowego раствора от примесей при низких температурах для удаления из раствора амина как продуктов термической деструкции (разложения), находящихся в растворе амина, так и большей части ТСС. Процесс перегонки (разгонки) раствора амина основан на различии температур кипения между раствором амина и находящихся в ней жидких примесей при давлении вакууме и температурах ниже температуры разложения амина.

Для повышения степени извлечения чистого амина из отработанного раствора амина, с учетом близости температур кипения амина и находящихся в растворе амина примесей, приходится иметь дело с большой вакуумной ректификационной колонной с большим количеством теоретических тарелок для более четкого разделения и, соответственно, с большими капитальными и эксплуатационными затратами. Исследования показали, что оптимальными условиями вакуумной дистилляции раствора амина (ДЭА) являются 180–185 °С при давлении 1,0–3,0 кПа.

Дополнением к технологической схеме вакуумной дистилляции является 100 %-ная фильтрация раствора амина и технологическая схема переработки кубового остатка абсорбционной (или ректификационной) колонны, где накапливаются ТСС и продукты деструкции с температурой кипения выше 300 °С.

Недостаток данного способа — это относительно низкая степень регенерации амина из отработанных растворов — не выше 75–80 % и неотработанность технологии. Из-за больших капитальных затрат данный способ пока не нашел широкого применения.

Также представляет интерес электролиз отработанного аминowego раствора на ионообменных мембранах, однако по ряду причин

соответствующие исследования не доведены до технологического завершения.

#### 4.26. УТИЛИЗАЦИЯ ОТРАБОТАННОГО АМИНОВОГО РАСТВОРА

Химическое загрязнение окружающей среды является одной из важнейших угроз для современной цивилизации. Научно-техническая революция, следовавшая за увеличением народонаселения на планете, привело к таким выбросам, что окружающая среда в определенных регионах оказывалась не совместимой с жизнью человека.

Поэтому утилизация десятков тысяч тонн отработанного амина является актуальной задачей современности на предприятиях нефтяной и газовой отрасли РФ.

Существует несколько методов утилизации отработанного раствора амина.

I. Утилизация отработанного раствора амина во вращающихся печах с промышленными отходами на установке фильтрации вод и сжигания промышленных отходов.

II. В абсорбционной колонне из раствора амина при температуре 160 °С и атмосферном давлении испаряют воду, конденсируют и собирают в сепараторе с концентрацией амина не выше 1 % — прибавляют раствор эфира сульфоянтарной кислоты и получают товарный продукт — раствор ПАВ. Остаток с куба колонны перегоняется при вакууме 10–20 мм рт. ст. в ректификационной колонне с выделением трех фракций:

- первая фракция 10–15 % -ный раствор амина возвращается на первую стадию отгонки;
- вторая фракция — товарный продукт (98–99,6 % моноэтаноламина);
- третья фракция — это остаток в кубе 1,5–5 % от исходной массы раствора моноэтаноламина), который нейтрализуется кислотой.

Нейтрализованный раствор используют в производстве кожи как восстановитель.

Утилизации отработанных растворов — актуальная задача.



## ОЧИСТКА СМЕСИ ГАЗА ОТ КИСЛЫХ КОМПОНЕНТОВ ФИЗИЧЕСКИМИ И КОМБИНИРОВАННЫМИ ПОГЛОТИТЕЛЯМИ

### 5.1. ОЧИСТКА СМЕСИ ГАЗА ОТ КИСЛЫХ КОМПОНЕНТОВ ФИЗИЧЕСКИМИ ПОГЛОТИТЕЛЯМИ

В современных технологических схемах при очистке смеси газа от кислых компонентов также часто используют физические абсорбенты, которым свойственно селективное поглощение кислых компонентов различными жидкими поглотителями.

Преимущества физических абсорбентов по сравнению с растворами аминов:

1. Возможность совмещать процесс осушки газа с селективным извлечением из смеси газа с кислыми компонентами ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ ) одновременно и сероорганические примеси (меркаптаны, сероуглерод, сероокись углерода, карбонилсульфид).

2. Существенно ниже затраты энергии на регенерацию абсорбентов.

Поэтому при проектировании установок очистки газа от кислых компонентов (в зависимости от концентрации кислых компонентов) принимают за основу схему очистки газа от кислых компонентов физическими абсорбентами, хотя последние и дороже этаноламинов.

С понижением температуры и увеличением давления степень растворимости кислых компонентов смеси газа в физических поглотителях повышается. Поэтому технологический процесс очистки смеси газа от кислых компонентов проводят при высоких давлениях (и низких температурах), следствием чего является пропорциональное увеличение углеводородов в физических поглотителях. Поэтому мы здесь сталкиваемся с противоречиями: при низкой концентрации кислых компонентов лучше использовать физические поглотители, расход которых существенно ниже. Но при этом мы имеем дело с высокой растворимостью углеводородов в поглотителе (низкая избирательность поглотителя) и, соответственно, необходимостью проектирования перед колонной десорбции сепараторов для многоступенчатой дегазации растворенных углеводородных и кислых газов. В табл. 5.1 представлена растворимость ( $\text{дм}^3/\text{дм}^3$ ) пропана и кислых компонентов ( $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ ) в некоторых физических абсорбентах (растворителях).

Проектирование дополнительных сепараторов — это увеличение металлоемкости установки и, соответственно, капитальных затрат.



Таблица 5.1

**Растворимость (дм<sup>3</sup>/дм<sup>3</sup>) пропана и кислых компонентов (CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>S)  
в некоторых физических абсорбентах (растворителях)**

№	Растворитель	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	H <sub>2</sub> S	CO <sub>2</sub>
1	Вода	0,05	2,5	0,8
2	Пропиленкарбонат	1,8–3,5	13,2	3,5
3	Селексол	4,7	26	3,6
4	Метанол			
	при –10 °С	—	41	8
	при –30 °С	—	—	15
5	N-метилпирролидон	—	49	3,9
6	Сульфолан	1,1	15,9	2,9
7	Метилцианацетат	1,3	10,7	3,2
8	Метилкапролактam	3,8	37,8	3

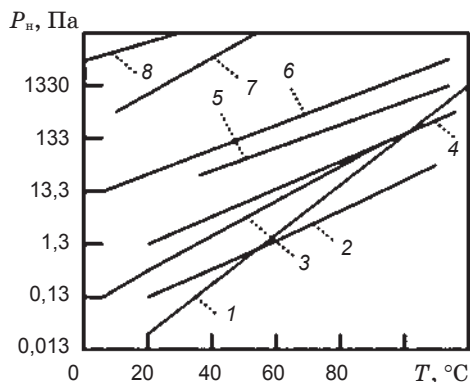
Наиболее широко используются следующие физические абсорбенты для очистки газа от кислых компонентов — это эфиры гликолей, алифатические спирты и др. В газовой отрасли они известны как «Селексол» и «Сепасолв» (моно и диалкиловые эфиры полиэтиленгликолей (ПЭГ)). Основными физико-химическими свойствами физических абсорбентов, интересными для нас, являются их степень селективности, поглотительная емкость, температура кипения раствора, давление насыщенных паров, вязкость раствора, температура застывания раствора, удельная теплоемкость и др. и возможность менять эти свойства, добавляя в эти растворы различные вещества (вода, гликоли, эфиры различных гликолей, амины, метанол и т. п.) для повышения эффективности очистки, избирательности, снижения вязкости, снижения затрат тепловой энергии на регенерацию и т. д.

И чем больше значение коэффициента селективности при низких концентрациях кислых компонентов в исходной смеси газа, тем выше востребованность физического поглотителя.

Поглотительная способность абсорбента определяет:

- удельный расход абсорбента на абсорбцию газа;
- геометрические размеры технологического оборудования (колонны абсорбера, десорбера, сепараторов, холодильников, теплообменников, ребойлеров, насосов и т. п.);
- расход тепла на регенерацию и на охлаждение раствора поглотителя;
- размеры блока очистки раствора от различных примесей и прежде всего от тяжелых углеводородов.

На рис. 5.1 представлена зависимость давления насыщенных паров рН физических поглотителей от температуры.



**Рис. 5.1.** Зависимость давления насыщенных паров  $P_n$  физических поглотителей от температуры:

1 — Селексол; 2 — 25%-ный водный раствор ДЭА; 3 — трибутилфосфат; 4 — 25%-ный водный раствор МЭА; 5 — пропиленкарбонат; 6 — N-метилпирролидон; 7 — вода; 8 — метанол

В табл. 5.2 и 5.3 представлены характеристики некоторых физических поглотителей с общей формулой  $R(C_2H_4)_nOR'$  ( $R$  — алкильный радикал,  $C_2H_4$  — это углеводороды  $-CH_2-CH_2-$ ,  $R'$  — алкильный радикал, когда имеем дело с диэфиром (или водород Н- в случае моноэфира).

Таблица 5.2

Физический поглотитель	Плотность, г/см <sup>3</sup>	М, г/моль	$t_{кип}$ , °C
Этиленгликоль (ЭГ — $C_6H_6O_2$ )	1,116	62	197,3
Диэтиленгликоль (ДЭГ — $C_4H_{10}O_3$ )	1,118	106,12	245
Триэтиленгликоль (ТЭГ — $C_6H_{14}O_4$ )	1,1	150,17	285
Диметилловый эфир ЭГ ( $C_4H_{10}O_2$ )	0,87	90	86
Монометилловый эфир ЭГ ( $C_3H_8O_2$ )	0,97	76	124
Диэтиловый эфир ДЭГ ( $C_8H_{18}O_3$ )	0,91	162	188
Моноэтиловый эфир ДЭГ ( $C_6H_{18}O_3$ )	0,99	134	203
Монобутиловый эфир ДЭГ $C_8H_{18}O_3$	0,96	162	-
Диметилловый эфир ТЭГ $C_8H_{18}O_4$	0,99	178	216
Монобутиловый эфир ЭГ $C_6H_{14}O_2$	0,90	118	172
Диметилловый эфир тетраэтиленгликоля (ДМЭТetraЭГ — $C_{10}H_{22}O_5$ )	1,02	222	270
Пропиленкарбонат ( $C_4H_6O_3$ )	1,20	102	238
Этиленкарбонат ( $C_3H_4O_3$ )	1,32	88	242
Сульфолан ( $C_4H_{12}SO_2$ )	1,26	124	286
Морфолин ( $C_4H_9NO$ )	1,00	87	128
Диметилформамид ( $NCOO(CH_3)_2$ )	0,94	88	153
Диметилсульфоксид ( $(CH_3)_2SO$ )	1,10	78	183
N-Метилпирролидон ( $C_5H_{11}N$ )	1,03	85	206
Трибутилфосфат ( $C_4H_9O)_3PO$ )	0,97	266	289

Таблица 5.3

Основные показатели	Пропилен-карбонат (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> )	N-Метил-пирролидон (C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> N)	Метанол (CH <sub>3</sub> OH)	Диметиловый эфир полиэтиленгликоля	Сепасолв-МПЕ
Молярная масса, г/моль	102,089	99	32	28-310	120
Температура плавления (°C) при давлении 0,1 МПа	-48,8	-24	-97,8	-22-29	-25
Температура кипения (°C) при давлении 0,1 МПа	242	205	64,7	140 (1,3 кПа)	140 (0,125 кПа)
Плотность при н. у., г/см <sup>3</sup>	1,205	1,03	0,79	1,03	1,002
Вязкость, мПа·с	6,64 · 10 <sup>-3</sup>	1,84 · 10 <sup>-3</sup>	0,6 · 10 <sup>-3</sup>	5,8 · 10 <sup>-3</sup>	-
Теплоемкость при 25 °C, кДж/кг	2,59	1,67	2,59	2,05	2,18
Давление насыщенных паров, Па	13	133	73	0,13	1,6 (при 60 °C)
Теплота растворения H <sub>2</sub> S, кДж/моль	15,49	23,86	19,26	442 (кДж/кг)	21
Теплота растворения CO <sub>2</sub> , кДж/моль	14,65	14,11	16,96	372 (кДж/кг)	16,5
Растворимость H <sub>2</sub> S при температуре 25 °C и 0,1 МПа, м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup> :	10,4	48,8	80 (при -25,6 °C)	29 (при 21 °C)	28
Растворимость CO <sub>2</sub> при температуре 25 °C и 0,1 МПа, м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup> :	3,1	3,95	16,7 (при -25,2 °C)	29 (при 21 °C)	36

В табл. 5.4 представлены избирательность некоторых физических поглотителей при  $t = 25\text{ °C}$ ,  $P = 760\text{ мм рт. ст.}$

Растворимость кислых газов в растворах физических поглотителей, в зависимости от температуры, представлена уравнением (5.1).

$$\ln K_{\Gamma} = D_1 + D_2 T + D_3 / T + D_4 \ln T, \quad (5.1)$$

где  $K_{\Gamma}$  — константа Генри для газов;  $D_1$ ,  $D_2$ ,  $D_3$ ,  $D_4$  — коэффициенты, которые даны в табл. 5.5;  $T$  — температура взаимодействия.

Таблица 5.4

## Избирательность некоторых физических поглотителей

№	Поглотитель	Растворимость, м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>			Избирательность, %	
		CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	E <sub>CO<sub>2</sub></sub>	E <sub>H<sub>2</sub>S</sub>
1	Глютаронитрил	2,65	11,5	1,16	2,29	9,91
2	Диметилформамид	4,86	38,1	3,89	1,25	9,79
3	Диметиловый эфир ДЭГ-а	4,63	—	4,68	0,99	—
4	Метанол	3,50	—	5,80	0,60	—
5	Метилметоксиацетат	3,41	—	2,34	1,46	—
6	Метилцианоацетат	3,22	10,7	1,34	2,40	8,2
7	N-Метилпирролидон	4,56	—	3,78	1,21	—
8	Сульфолан	2,82	—	1,22	2,31	—
9	Триацетин	3,54	—	3,03	1,17	—
10	Триметилцианогидрин	3,30	15,4	1,98	1,67	7,78
11	Смесь этиленкарбоната (70 % масс.) и пропиленкарбоната (30 %)	3,07	—	0,94	3,27	—
12	Смесь этиленкарбоната (70 % масс.) и нитрометана (30 %)	3,25	—	1,14	2,85	—

Таблица 5.5

Значение коэффициентов D<sub>1</sub>–D<sub>4</sub>

Вещество	Температурная область, °C	D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	D <sub>3</sub>	D <sub>4</sub>
<i>Метанол:</i>					
H <sub>2</sub> S	–50,56 –6,53	–3397,628	–1,18	76929,474	613,507
CO <sub>2</sub>	–80,3 –72,5	–95,381	–0,034	619,929	19,125
<i>Пропиленкарбонат:</i>					
H <sub>2</sub> S	–10–100	363,035	0,088	–11973,508	–60,692
CO <sub>2</sub>	–10–100	–153,742	–0,056	2124,752	29,423
<i>N-метилпирролидон:</i>					
H <sub>2</sub> S	10–60	–5497,082	–1,555	145346,333	960,973
CO <sub>2</sub>	10–60	–413,436	0,111	9245,006	72,242
	71,11–167,67	–325,303	–0,089	6675,05	58,17
CS <sub>2</sub>	10–60	–2350,771	–0,659	62245,557	411,198
	71,11–167,67	–195,025	–0,038	5840,518	33,573
	10–167,67	204,578	–0,0428	–7735,222	–32,842
COS	10–48,89	3096,739	0,877	–84494,871	539,069
	71,11–167,67	52,272	0,0068	–3405,706	–6,957
	10–167,67	–23,568	–0,0081	–790,176	5,608

Окончание табл. 5.5

Вещество	Температурная область, °С	$D_1$	$D_2$	$D_3$	$D_4$
<i>Селексол:</i>					
$H_2S$	55–140	478,368	0,113	–16501,839	–79,99
	0–50	–3516,25	–1,071	87704,298	621,717
	0–140	–165,776	–0,0435	2611,478	30,007
$CO_2$	0–45	–7132,428	–2,162	181108,658	1258,857
	50–120	–5671,782	–1,332	172115,462	964,5332
	100–120	445,63	0,119	–13856,91	–75,774

Требования, предъявляемые к физическим поглотителям, ничем не отличаются от требований, предъявляемых абсорбентам при хемсорбции в параграфе 4.2. «Технологические аспекты при очистке смеси газа от кислых компонентов водными растворами аминов» (глава 4). Выбрать физические поглотители, которые отвечают всем перечисленным требованиям, непростая задача.

Растворимость кислых компонентов ( $H_2S$ ,  $CO_2$ ) в алкиловых эфирах этиленгликолей при 0,1013 МПа и 20 °С представлена в табл. 5.6

Таблица 5.6

Растворимость кислых компонентов ( $H_2S$ ,  $CO_2$ )  
в алкиловых эфирах этиленгликолей при 0,1013 МПа и 20 °С

Поглотитель (абсорбент)	Константа Генри, $K_H$		Растворимость, $m^3/m^3$	
	$H_2S$	$CO_2$	$H_2S$	$CO_2$
Диэтиленгликоль (ДЭГ)	2,153	15,39	11,16	1,56
Монометиловый эфир триэтиленгликоля (ММЭТЭГ)	0,666	4,52	24,53	3,24
Диметиловый эфир диэтиленгликоля (ДМЭДЕГ)	0,71	5,2	25,6	3,16
Диметиловый эфир тетраэтиленгликоля (ДМЭТетраЭГ)	0,43	2,81	30,6	3,86
Моноэтиловый эфир триэтиленгликоля (МЭЭТЭГ)	0,66	4,63	22,45	2,85
Монометиловый эфир тетраэтиленгликоля (ММЭТетраЭГ)	0,51	3,91	26,7	2,97
Диэтиловый эфир триэтиленгликоля (ДЭЭТЭГ)	0,49	2,86	25,8	3,8
Метилкарбитол (МК)	0,9	5,7	23,2	3,45
Этилкарбитол (ЭК)	0,81	5,27	21,51	3,04
$CH_3(C_2H_4O)_7 \cdot nC_3H_7O$				

В табл. 5.7 перечислены наиболее известные эффективные технологические способы (процессы) с применением физических поглотителей.

Таблица 5.7

**Наиболее известные эффективные технологические способы (процессы)  
с применением физических поглотителей**

№	Технологический процесс	Физический поглотитель, который применяется на технологических установках:	Количество действующих установок
1	Ректизол	Метанол («Лурги» — ФРГ)	65
2	Пуризол	N-метилпирролидон («Лурги» — ФРГ)	5
3	Флюор	Пропиленкарбонат («Флюор» — США)	11
4	Селексол	Смесь диметиловых эфиров полиэтиленгликолей («Норнтон» — США)	35
5	Сепасолв- МПЕ	Смесь метилизопропиловых эфиров полиэтиленгликолей («БАСФ» — ФРГ)	4

**Процесс «Селексол»**

В процессе «Селексол» абсорбентом служит диметиловый эфир полиэтиленгликоля — смесь диметиловых эфиров.

Например, на Дюсте (ФРГ) в состав селексолоа входит:

Триэтиленгликоля	12% (масс.);
Тетраэтиленгликоля	24% (масс.);
Пентаэтиленгликоля	25 (масс.);
Гексаэтиленгликоля	19 (масс.);
Гептаэтиленгликоля	3% (масс.).

Преимущества способа:

- высокая селективность раствора к кислым компонентам, и в том числе к сераорганическим соединениям и влаге;
- низкие коррозионные процессы с участием раствора (смеси диметиловых эфиров полиэтиленгликолей);
- низкое парциальное давление паров раствора;
- низкая температура застывания раствора;
- не склонен к вспениванию;
- высокая гигроскопичность раствора, т. е. имеется возможность одновременно и осушить газ до необходимой точки росы, согласно ОСТ 51.40–83;

- высокая термическая стабильность — разложение раствора происходит при температурах выше 155 °С;
- не токсичен и легко поддается биологическому разложению;
- технологическая установка очистки газа от кислых компонентов при процессе «Селексол» может быть изготовлена из углеродистой стали.
- высокий срок службы — в течение 10 лет.

Недостатки способа:

- большая растворимость углеводородов, особенно тяжелых углеводородов выше этана.

Селективность Селексолов ярко выражается по отношению к  $\text{CO}_2$ . Так, при условии (давлении 7,1 МПа и температуре 15,6 °С), соотношение степени поглощения сероводорода из смеси его с  $\text{CO}_2$  составляет 9,6:1, т. е. при необходимости селективного извлечения  $\text{H}_2\text{S}$  процесс «Селексол» гораздо эффективнее (снижаются затраты на регенерацию, перекачку раствора, газ, поступающий на установку Клауса, гораздо концентрированнее и отсутствует в ней балласт:  $\text{CO}_2$  (от 5 до 24 %) и влага, которая на аминных установках доходит до 30 %). Для увеличения селективности извлечения можно заранее насытить раствор  $\text{CO}_2$ , а потом пустить Селексол на поглощение  $\text{H}_2\text{S}$ .

Принципиальная технологическая схема процесса «Селексол» для очистки смеси газа от сероводорода при наличии в газе диоксида углерода представлена на рис. 5.2.

Исходная смесь газа с сероводородом с температурой не выше 20 °С и давлением 7,0 МПа направляется в газовый сепаратор 1, где от газа отбивается капельная жидкость и поступает в низ абсорбера 2 с насадкой. С верха стекает по насадке раствор Селексолов, и на поверхности насадки происходит процесс массообмена — раствор поглощает  $\text{H}_2\text{S}$ . Очищенный от кислых компонентов и осушенный газ с верха абсорбционной колонны охлаждается в теплообменнике 16 до температуры не выше 29 °С, капельная жидкость раствора, схваченная газом, конденсируется и снова поступает совместно с потоком из резервуара хранения Т01 на верх колонны 2. Насыщенный раствор Селексолов с низа колонны направляется на ступенчатую сепарацию (сепараторы 5, 6) и далее насосом 7 откачивается на верх колонны десорбции 8. Раствор из сепаратора 6 при откачке насосом 7 прогревается в теплообменнике 15 и поступает на верх колонны десорбции 8. С верха колонны 8 выходит кислый газ, который тоже предварительно охлаждается холодным душем раствора Селексолов в теплообменнике 17 до температуры не выше 25 и поступает на установку Клаус. Рефлюксная жидкость (раствор Селексолов) по мере набора уровня в сепараторе (емкость орошения) 9 периодически выводится насосом 10 из системы.

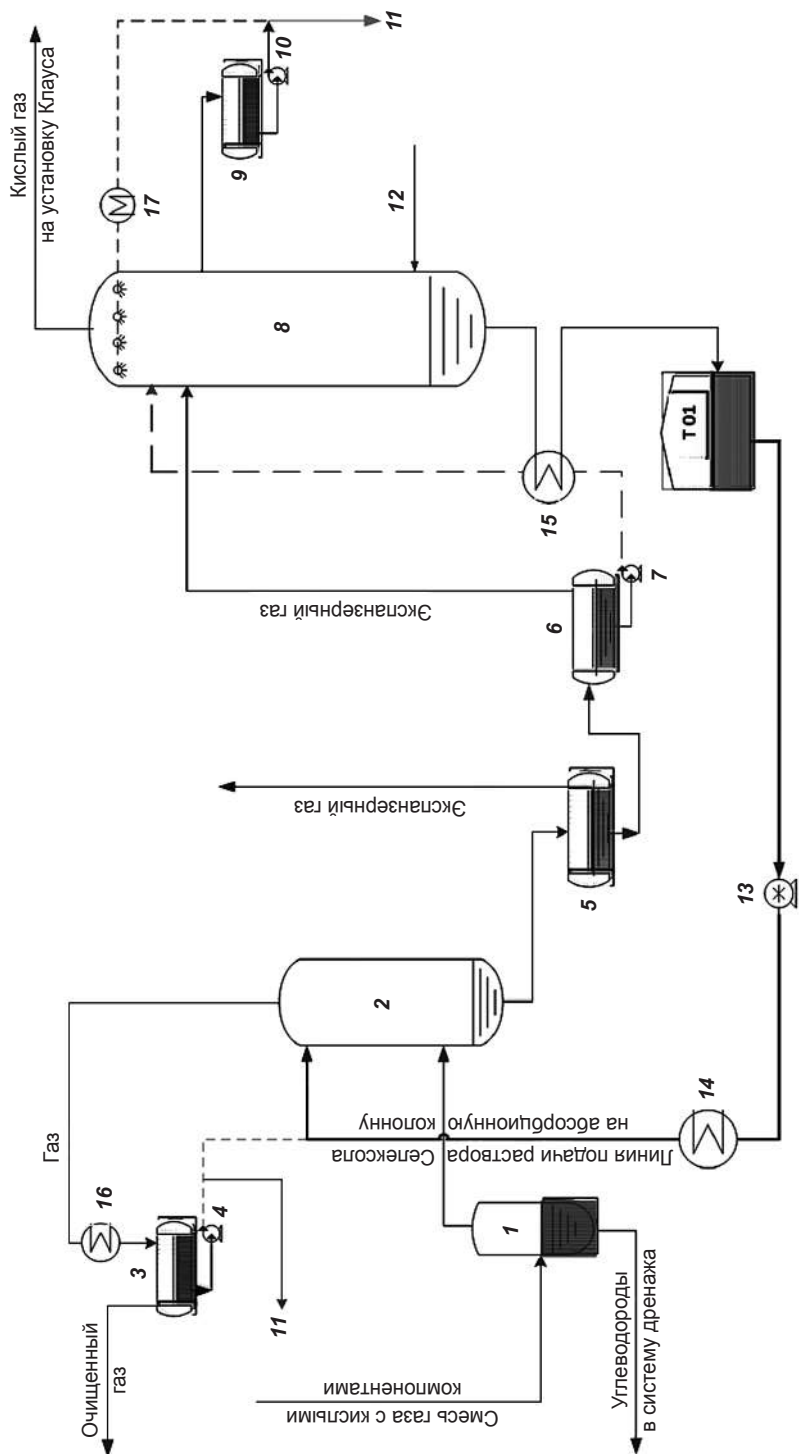


Рис. 5.2. Принципиальная технологическая схема процесса «Селексол»



Учитывая низкие температуры кипения на сепараторе 5 выделяется максимальное количество углеводородов, а в сепараторе 6 при давлении 0,09 МПа дегазируются кислые компоненты.

Очистка газа с сепаратора 5 (рис. 4.7, 5.2) производится с газами стабилизации при давлении 1,5 МПа и последующим компримированием очищенного газа для подачи в систему магистрального трубопровода товарного газа или рассматривается вариант использования этого очищенного газа при давлении 1,5 МПа (без компримирования) для собственных нужд предприятия.

Также возможен вариант рецикла, т. е. возвращения этих экспанзерных газов с сепараторов 5, 6 в колонну абсорбции 2, после компримирования. В табл. 5.8 представлены основные параметры на технологической установке в процессе Селексол.

Таблица 5.8

## Основные параметры на технологической установке в процессе «Селексол»

Технологические показатели установки	Исходный газ	Очищенный газ
Расход газа на установке Селексол	75 000	64 500
Температура, °С	20	29
Давление в колонне абсорбции, МПа	7,5	7,45
Концентрация компонента в смеси газа, %		
H <sub>2</sub> S	9	0,0002
CO <sub>2</sub>	9,5	8
CH <sub>4</sub>	76,8	86,6
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,2	0,2
COS	0,013	0,007
RSH	0,01	отсутствуют
N <sub>2</sub>	4,5	5,2
Точка росы по воде, °С		8
Расход циркулирующего раствора абсорбента, м <sup>3</sup> /ч		
Температура регенерированного абсорбента, °С	26	
Температура насыщенного раствора с колонны абсорбции, °С	41	
Расход пара при 0,35 МПа, т/ч	10	
Расход пара при 2,6 МПа, т/ч	11	
Расход электроэнергии, кВт	200	

Еще одной разновидностью процесса «Селексол» является технологический процесс «Сепасолв», где в качестве абсорбента выступает смесь

раствора из метилизопропиловых эфиров полиэтиленгликоля. Отличия процесса «Сепасолв» от процесса «Селексол»:

- Потери раствора ниже из-за того, что парциальное давление смеси раствора из метилизопропиловых эфиров полиэтиленгликоля гораздо ниже.
- Вязкость раствора тоже ниже, и, соответственно, процессы регенерации раствора проходят легче.

В табл. 5.9 представлены основные параметры на технологической установке в процессе «Сепасолв–МПЕ».

Таблица 5.9

**Основные параметры на технологической установке  
в процессе «Сепасолв–МПЕ»**

Технологические показатели установки	Исходный газ	Очищенный газ	Кислый газ
Расход газа на установке «Сепасолв–МПЕ»	50 000	45 250	4897
Давление в колонне абсорбции, МПа	7	6,8	0,06
Температура, °С	10	3	32
Концентрация компонента в смеси газа, %			
He	0,05	0,05	
N <sub>2</sub>	3,9	4,24	0,64
CO <sub>2</sub>	8,73	7,08	23,71
CH <sub>4</sub>	80,81	88,45	7,79
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,19	0,19	0,01
H <sub>2</sub> S	6,32	0,0003	64,53
RSH, мг/м <sup>3</sup>	91	< 1	993
COS, мг/м <sup>3</sup>	110	25	961
Расход циркулирующего раствора абсорбента, кг/ч	86 000		
Температура регенерированного абсорбента, °С	–1		
Расход пара, кг/ч	5600		

## 5.2. ОЧИСТКА СМЕСИ ГАЗА ОТ КИСЛЫХ КОМПОНЕНТОВ КОМБИНИРОВАННЫМИ АБСОРБЕНТАМИ

Высокая селективность физических абсорбентов по отношению к кислым компонентам, высокая нежелательная растворимость углеводородов выше этана и неглубокая очистка газа от кислых компонентов привели к тому, что оказались востребованными комбинированные (промежуточные) абсорбенты, совмещающие высокую селективность

с глубокой степенью очистки от кислых компонентов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{RSH}$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{RSH}$ ,  $\text{RSR}$ ) и низкой растворимостью углеводородов в абсорбенте. Таким промежуточными абсорбентами являются абсорбенты, применяемые в таких известных процессах, как «Сульфинол», «Укарсол», «Эксорб» и др.

### Процесс «Сульфинол»

Поглотительный раствор в процессе «Сульфинол» состоит из смеси растворов алканоламина (химический поглотитель) и раствора двуокиси тетрагидротиофена  $(\text{CH}_2)_4\text{SO}_2$  (физический поглотитель — сульфолан).

Сульфолан — это прозрачное кристаллическое сероорганическое соединение без запаха, имеющее формулу  $(\text{CH}_2)_4\text{SO}_2$  при 760 мм рт. ст. и температуре 20 °С.

Основные свойства Сульфолана приведены в табл. 5.10.

Т а б л и ц а 5.10

Основные свойства «Сульфолана»

Молярная масса	Плотность жидкости	$T_{\text{пл.}}$	$T_{\text{кип.}}$	Давление пара при 180 °С	Давление пара при 200 °С	Показатель преломления
120,17 г/моль	1,261 г/см	27,5 °С	285 °С	1,933 кПа	11,359 кПа	1,481

Комбинированному абсорбенту Сульфинолу свойственна высокая поглотительная емкость при самых различных парциальных давлениях кислых компонентов. Процесс регенерации (дегазации) раствора Сульфинола протекает при снижении давления в сепараторе и окончательно проходит в колонне десорбции. Затраты на регенерацию раствора Сульфинола гораздо ниже (на 30–80 %), чем при в процессах хемосорбции.

Преимущества процесса «Сульфинол» при высоком содержании в исходном газе сероводорода и высоком давлении исходного газа:

1. Высокая емкость раствора по кислым компонентам 50–127 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>, тогда как емкость раствора МЭА — 23–30 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>.

2. Количество раствора в системе циркуляции существенно ниже из-за высокой емкости раствора, следствием чего становится не только меньшие расходы энергии на перекачку, прогрев, охлаждение раствора, но и капитальные затраты — массогабаритные параметры установки «Сульфинол» гораздо меньше (не менее чем на 30 %).

3. Сульфинол инертен создает на поверхности технологического оборудования защитную пленку и, соответственно, не вызывает коррозию технологического оборудования даже насыщенный сероводородом раствор;

4. Раствор не способен к пенообразованию даже при наличии в очищаемом газе тяжелых углеводородов.

5. Возможность очистки смеси газа не только от  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_2$ , но и таких серосодержащих соединений, как тиолы,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{COS}$ , и при этом в растворе отсутствуют нерегенерируемые соединения.

6. Образующие в процессе Сульфинол соединения ДИПА-оксазолидон легко выводятся из раствора на блоке фильтрации.

7. Незначительные потери Сульфинола с очищенным газом — в 4 раза меньше, чем с раствором МЭА.

8. Регенерация раствора Сульфинол проводится при температуре  $65^\circ\text{C}$ , тогда как насыщенный раствор МЭА регенерируется при температуре  $120^\circ\text{C}$ , и, соответственно, расход пара на регенерацию раствора Сульфинол в 2–2,5 раза меньше, чем на аналогичный раствор МЭА.

9. Сульфолан и ДИПА имеют низкие давления насыщенных паров в условиях очистки газа, поэтому их потери с очищенным газом незначительны.

Эффективность процесса «Сульфинол» возрастает при высоком давлении и высокой концентрации сероводорода в исходном газе. Парциальное давление кислых компонентов, равное 0,7–0,8 МПа, является оптимальным для максимального извлечения кислых компонентов из газа в процессе «Сульфиноль». При этом наблюдается максимальное поглощение меркаптанов — 95 %. Высокое давление однозначно повышает степень поглощения сероводорода. Так, при давлении в колонне сорбции 0,25 МПа поглотительная способность раствора Сульфинола увеличивается в 1,5 раза по сравнению с раствором МЭА, а при повышении давления процесса выше 1,27 поглотительная способность раствора Сульфинола увеличивается более чем в два раза.

В табл. 5.11 представлены сравнительные данные по очистке исходного газа с различным содержанием кислых компонентов, и данные получены в ходе очистки смеси газа от кислых компонентов раствором МЭА.

На рис. 5.3 представлена принципиальная технологическая схема установки «Сульфинол».

Исходный газ с кислыми компонентами под давлением 7,0 МПа подается в вертикальный сепаратор 1 (чтобы удалить из газа капельную жидкость углеводородов, воды) и с последующей подачей газа в низ колонны абсорбции 2. На верх колонны подается регенерированный раствор сульфинола. С верха колонны абсорбции очищенный газ (с содержанием кислых компонентов не выше  $5,7 \text{ мг/м}^3$ ) вначале поступает в вертикальный сепаратор 3 — для освобождения газа от капельной жидкости, уносимой очищенным газом.

Таблица 5.11

Технологические показатели	Показатели для процесса «Сульфинол» с различным содержанием кислых компонентов			Процесс с МЭА
	А	В	С	
Расход газа на установке, тыс. м <sup>3</sup> /ч	2,83	2,83	2,83	6,5
Расход абсорбента, л/м <sup>3</sup> газа	2,85	3,36	4,58	
Состав исходного газа, % об.:				
H <sub>2</sub> S	0,65	20,1	51,5	2,5
CO <sub>2</sub>	8,73	2,0	3,5	1,8
CH <sub>4</sub>	87,9	71,5	25,8	86,4
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,35	2,0	5,8	0,6
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>		3	4,8	3,5
N <sub>2</sub>	2,37	1,4	8,6	4
COS, мг/м <sup>3</sup>	68,7	167,2	192,4	-
RSR, мг/м <sup>3</sup>	48,1	34,3	71	500
Содержание в очищенном газе на выходе с установки:				
H <sub>2</sub> S (% об.)	5,7	5,7	5,7	6
CO <sub>2</sub> , мг/м <sup>3</sup>	1	1	1	0,02
(COS + RSR), мг/м <sup>3</sup>	1	1	1	465
Содержание кислых компонентов в абсорбенте, мг/м <sup>3</sup>	33	57	62	25
Расход пара на регенерацию раствора абсорбента, кг/м <sup>3</sup>	93	127	132	255

Насыщенный кислыми газами раствор сульфинола под давлением направляется в сепаратор (экспансер) 4, где происходит резкое снижение давления и соответственно дегазация растворенных газов из раствора сульфинола. Экспансерные газы можно снова возвращать компрессором в поток исходного газа (в сепаратор 1), а можно совместно с потоком газов стабилизации направить на очистку смеси газа на установку очистки смеси газа раствором сульфинола при давлении 1,4–1,7 МПа. Частично дегазированный раствор сульфинола из сепаратора 4 насосом 5 перекачивается в колонну десорбции (где давление 0,17 МПа) через теплообменник 6, где поток раствора сульфинола прогревается. Кислый газ с верха колонны десорбции 7 проходит через теплообменник (холодильник) 8 и поступает в сепаратор (емкость орошения) 9, где отбивается сконденсировавшиеся капли влаги. Жидкость из сепаратора откачивается в колонну десорбции на орошение газа, а кислый газ направляется на установку производства серы (установки Клаус).

Для поддержания необходимой температуры 65 °С в колонне десорбции в ребойлер 11 подается насыщенный пар с давлением не выше 0,05 МПа или теплоноситель с температурой не выше 90 °С.

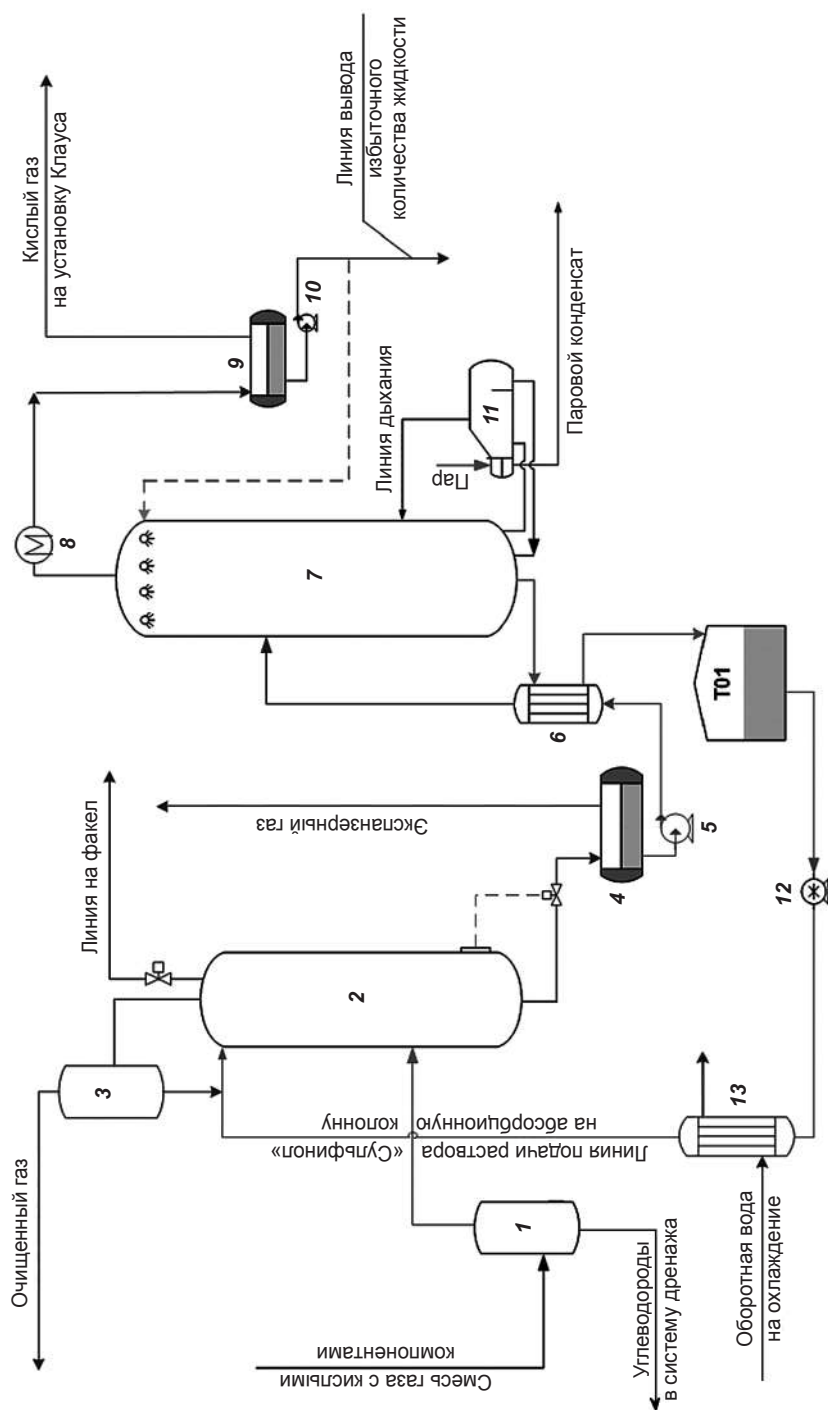


Рис. 5.3. Принципиальная технологическая схема установки «Сульфинол»

Регенерированный раствор сульфинола направляется в резервуар Т01, откуда насосом 12 подается на абсорбцию в колонну 2. Предварительно поток сульфинола, прежде чем попасть в колонну абсорбции 2, охлаждается в теплообменнике (холодильник) 13.

### Процесс «Укарсол»

В состав абсорбента укарсол входит:

- третичный амин МДЭА (40–45 %);
- алкиловые эфиры полиэтиленгликолей (50–55 %);
- вода — не более 5 %.

Абсорбент Укарсол, как и раствор сульфинола, осуществляет очистку газа не только от  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_2$ , но и от всех производных сероводорода:  $\text{CS}_2$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{RSH}$ .

Технологическая схема аминовой установки схожа с установкой «Укарсол» и применяется, когда есть необходимость в селективном извлечении  $\text{H}_2\text{S}$  при наличии в смеси газа  $\text{CO}_2$  и возможна грубая очистка от меркаптанов. В табл. 5.12 представлены результаты очистки газа с кислыми компонентами раствором укарсола и МДЭА.

Таблица 5.12

Результаты очистки газа  
с кислыми компонентами раствором укарсола и МДЭА

Технологический показатель	Раствор Укарсол	Раствор МДЭА
Концентрация в исходном газе, мг/м <sup>3</sup> :		
$\text{H}_2\text{S}$	3	3
$\text{CO}_2$	4,5	4,5
$\text{COS}$	80	80
$\text{RSR}$	75	75
Концентрация в очищенном газе, мг/м <sup>3</sup> :		
$\text{H}_2\text{S}$	6	6
$\text{CO}_2$	2,5	2,5
$\text{COS}$	15	60
$\text{RSR}$	16	70
Кратность орошения, л/м <sup>3</sup>	2,2	1
Число контактных тарелок в колонне абсорбера, шт.	32	32
Температура регенерированного раствора, °C	40	40

Отечественным прообразом процесса «Укарсол» является процесс «Экосорб», где в качестве алканолоamina используется смесь ДЭА и МДЭА или отдельно ДЭА и МДЭА.

### **ОЧИСТКА И ОСУШКА СМЕСИ ГАЗА С КИСЛЫМИ КОМПОНЕНТАМИ РАСТВОРАМИ ГЛИКОЛЕЙ**

Современные месторождения нефти и газа эксплуатируются автоматизированными системами управления, которые выполняют широкий спектр функций как стратегического характера (повышение нефтеотдачи месторождения), так и оперативных по безопасной эксплуатации скважин, учета текущей добычи и минимизации эксплуатационных затрат.

Объектами автоматизации на месторождении могут быть: скважины, манифольды, система управления скважиной, сбора, перекачки нефти и газа, насосные станции, нефтепромысловые трубопроводы, установки подготовки нефти, установки пожаротушения, объекты электроснабжения.

Автоматизированные системы управления технологическим процессом (АСУ ТП) в нефтегазодобыче позволяет:

- получать информацию дистанционно в режиме реального времени о работе технологического оборудования на скважинах и соответственно управлять оборудованием скважин;
- отображать на мониторе компьютера текущие данные по добыче нефти, газа, пластовой воды в виде таблиц и графиков для анализа;
- сохранять и передавать текущие данные по ведению технологического процесса добычи.

Безопасная эксплуатация системы АСУ зависит от надежного обеспечения качественным воздухом контрольно-измерительных приборов и средств автоматического регулирования. Но в условиях промысла построить компрессорную воздушную станцию для подготовки воздуха «КИП и А» и подачи этого воздуха на все скважины не всегда возможно и рентабельно. В то же самое время топливный газ необходим на месторождениях нефти и газа для подачи на факельную установку.

Поэтому вместо воздуха «КИП и А» в систему «АСУ ТП» подают топливный газ с параметрами воздуха «КИП и А» по точке росы.

Однако подача по трубопроводам топливного газа в очень далекие, порой совершенно недоступные места (болотистые, в условиях моря и др.), также связана с большими капитальными затратами и не всегда оправданна. В таких случаях возникает необходимость совмещать процессы очистки и осушки природного газа (в ограниченном количестве) с кислыми компонентами на месте (промысле) различными растворами, например растворами гликолей. Такая потребность может возникать также и в случаях, когда проводится грубая очистка смеси газа от кислых компонентов и кислые компоненты закачиваются в пласт для поддержания пластового давления. Это те случаи, когда в современном мире имеется переизбыток производства газовой серы



и нефтегазодобывающей компании гораздо выгоднее закачивать кислые компоненты в пласт, чем заниматься производством и логистикой газовой серы. Наиболее востребованными, сочетающими очистку смеси газа от кислых компонентов и одновременно осушающими до соответствующей точки росы оказались растворы гликолей (этиленгликоль (ЭГ), диэтиленгликоль (ДЭГ) и триэтиленгликоль (ТЭГ)), которые существенно упрощают технологическую схему.

Гликоли — это органические гигроскопичные соединения с двумя гидроксильными группами в молекуле с общей формулой  $C_nH_{2n}(OH)_2$ . Еще одно преимущество использования гликолей (ДЭГ или ТЭГ) — это дегазация поглощенных компонентов из раствора при снижении давления, т. е. существенно низкие затраты на подготовку газа. Для гликолей характерно понижение температуры замерзания водного раствора. В табл. 5.13 представлены некоторые характеристики ЭГ, ДЭГ и ТЭГ.

Таблица 5.13

Характеристики ЭГ, ДЭГ и ТЭГ

Концентрация, % водного раствора гликоля	Температура замерзания водного раствора		
	ЭГ	ДЭГ	ТЭГ
30	–15	–9,9	–7,7
40	–25	–16,9	–13,7
50	–35	–26,6	–23,6
60	–50	–41,4	–40
70	–60	–58	–48
80	–48	–43	–42
90	–30	–30	–27,5
98	–16	–12,7	–9

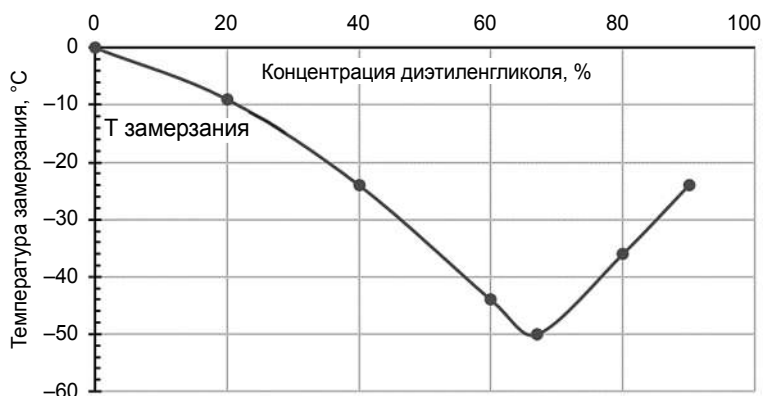


Рис. 5.4. Зависимость температуры замерзания водного раствора ДЭГ от концентрации ДЭГ

В табл. 5.14 представлены зависимости растворимости газа ( $\text{CH}_4$ ) в растворе ДЭГ от температуры и давления.

Таблица 5.14

**Зависимость растворимости газа ( $\text{CH}_4$ ) в растворе ДЭГ  
от температуры и давления**

Параметры (при T, °C и давлении, P · 10 <sup>5</sup> Па)	CH <sub>4</sub> (молярный процент углеводорода в жидкой фазе)
При T = 0 °C и давлении 16,7	0,599
При T = 0 °C и давлении 60,8	1,97
При T = 20 °C и давлении 13,7	0,429
При T = 20 °C и давлении 61,7	1,97
При T = 50 °C и давлении 17,9	0,599
При T = 50 °C и давлении 63,3	1,97
При T = 60 °C и давлении 18,2	0,599
При T = 60 °C и давлении 63,7	1,97

#### **ОЧИСТКА ОТ КИСЛЫХ КОМПОНЕНТОВ РАСТВОРАМИ ГЛИКОЛЬАМИНА**

Представляет интерес также использование смеси раствора из ДЭГ и аминов (ДЭА, МДЭА, МЭА).

Преимущества этих поглотителей:

1. Отсутствие влаги в очищенном газе и кислом газе.
2. Высокая поглотительная способность смеси раствора.
3. Низкие потери поглотительного раствора.

Основной недостаток этих растворов — это накопление в растворе в процессе эксплуатации различных примесей (с очищаемого газа), и соответственно, в проекте установки предусматривают блок фильтрации для очистки гликольаминовых растворов.

#### **ОЧИСТКА СМЕСИ ГАЗА ОТ ТИОЛОВ**

Как было определено, для очистки смеси газа от кислых компонентов (до 5–10 мг/м<sup>3</sup>) используют как химические способы (аминовые), так и физические и комбинированные способы с использованием различных растворов-поглотителей. Для более тонкой очистки от кислых компонентов применяют водные растворы щелочей, трибутилфосфата (ТБФ), гидроксида железа и процессы: низкотемпературной абсорбции, каталитические, мембранные адсорбции, экстракции и другие процессы.

### ОЧИСТКА СМЕСИ ГАЗА ОТ ТИОЛОВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ АБСОРБЦИЕЙ

Принцип работы низкотемпературной абсорбции (НТА) основан на различной растворимости отдельных компонентов смеси газа при низких температурах в жидкой фазе и последующей десорбции растворенных компонентов газа в колонне десорбции (ректификации) в зависимости от температуры кипения этих компонентов. В РФ нашел применение способ НТА для очистки смеси газа от тиолов на Оренбургском ГПЗ, где газ (после установок аминовой очистки) с концентрацией тиолов 400–500 мг/м<sup>3</sup> и температурой (после прохождения ряда теплообменников-конденсаторов E 01, E 02, E 03 (испаритель пропана)) минус 30 °С подается в низ колонны абсорбции. На верх колонны абсорбции подается абсорбент с температурой минус 30 °С. Технологическая схема очистки смеси газа от тиолов НТА представлена на рис. 5.5.

Сконденсировавшийся продукт из сепаратора B 02 под давлением попадает в сепаратор B 08, где происходит разделение на нестабильный конденсат и водный раствор гликолямина, который направляется на блок регенерации. Нестабильный конденсат с B 08, смещаясь с насыщенным

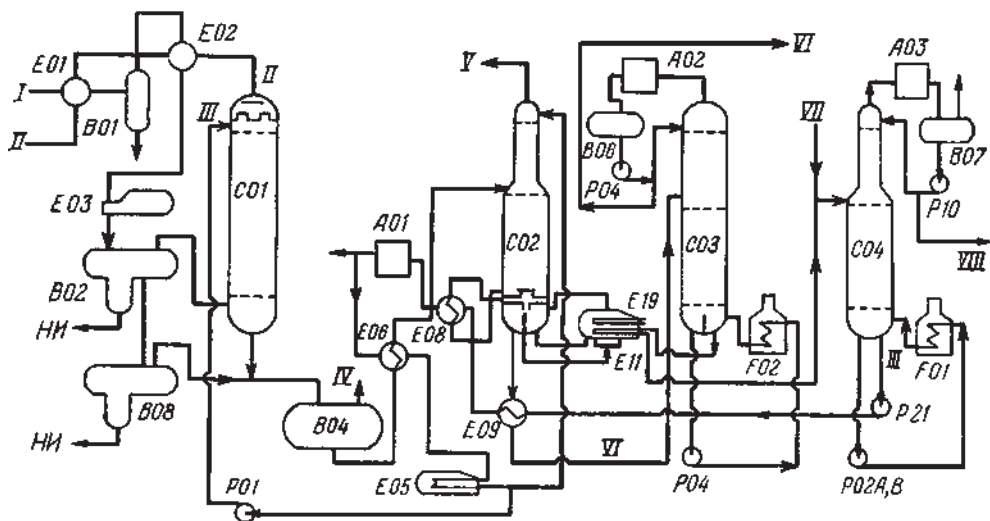


Рис. 5.5

C01 — колонна абсорбции; C02 — колонна — деэтаннизатор; C03 — колонна-дебутинизатор; C04 — колонна-десорбер; A01, A02, A03 — аппараты воздушного охлаждения; F01, F02 — трубчатые печи; B01, B02, B04, B06, B07, B08 — сепараторы; E01, E02, E06, E08, E09 — теплообменники; E03, E05 — пропановые холодильники; E11, E19 — подогреватели; P01, P02, P04, P10, P21 — центробежные насосы; НИ — насыщенный ингибитор; I — сходный газ; II — очищенный газ; III — регенерированный абсорбент; IV — газ дегазации (расширения); V — газ деэтаннизации; VI — сжиженный газ (пропан-бутановая фракция); VII — стабильный конденсат; VIII — легкая углеводородная фракция

раствором абсорбента с колонны абсорбции С 01, поступает на двухфазный сепаратор В 04, откуда насосом перекачивается через теплообменник Е 06 на 22 тарелку колонны деэтанизатора С 02, который совмещает функции абсорбционно-опарной колонны, так как на 44 тарелку колонны С 02 подается регенерированный абсорбент с температурой минус 30 °С. В колонне С 02 поддерживается рабочее давление 1,36 МПа. Выделившийся газ с В 04 подается на всас 2-й ступени компрессора (К-1) и с давлением 6,0 МПа направляется на блок низкотемпературной конденсации. Газ с верха колонны деэтанизатора С 02 подается на всас компрессора 1-й ступени (К-1). Состав газа с С 02 представлен в табл. 5.15.

Таблица 5.15

N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>5</sub> +выше
0,35	36,9	36,9	9,03	0,37	0,26

Пропан-бутановая фракция из раствора абсорбента выделяется в колонне С03, а с куба колонны С03 поток абсорбента через змеевик Е19 направляется на 17-ю тарелку колонны десорбера С04.

Для исключения накопления в системе циркуляции абсорбента различных механических примесей, смол, продуктов разложения гликоля, амина, тяжелых углеводородов с более высокой температурой начала кипения относительно температуры конца кипения раствора абсорбента на установке предусмотрен блок фильтрации.

На выходе газа из колонны абсорбции С01 получены следующие данные (при расходе раствора абсорбента с верха колонны 0,2л/м<sup>3</sup>):

- степень поглощения тиолов — 96 %; бутанов — 90 %; пропана — 45 %.

### 5.3. ОЧИСТКА СМЕСИ ГАЗОВ ОТ МЕРКАПТАНОВ ТРИБУТИЛФОСФАТОМ (ТБФ)

При очистке газов от меркаптанов (тиолов) в процессе «Этасольван» в качестве абсорбента применяют трибутилфосфат (ТБФ, формула (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O)<sub>3</sub>P = O). При этом используют газ, который предварительно прошел очистку от сероводорода, так как ТБФ селективно поглощает H<sub>2</sub>S в присутствии CO<sub>2</sub>.

В табл. 5.16 приведены основные свойства ТБФ.

#### Описание технологической установки

Сырьем технологической установки (рис. 5.6) для очистки от меркаптанов служит исходный газ, предварительно прошедший (как правило) аминовую очистку газа от кислых компонентов (H<sub>2</sub>S и CO<sub>2</sub>). Исходный

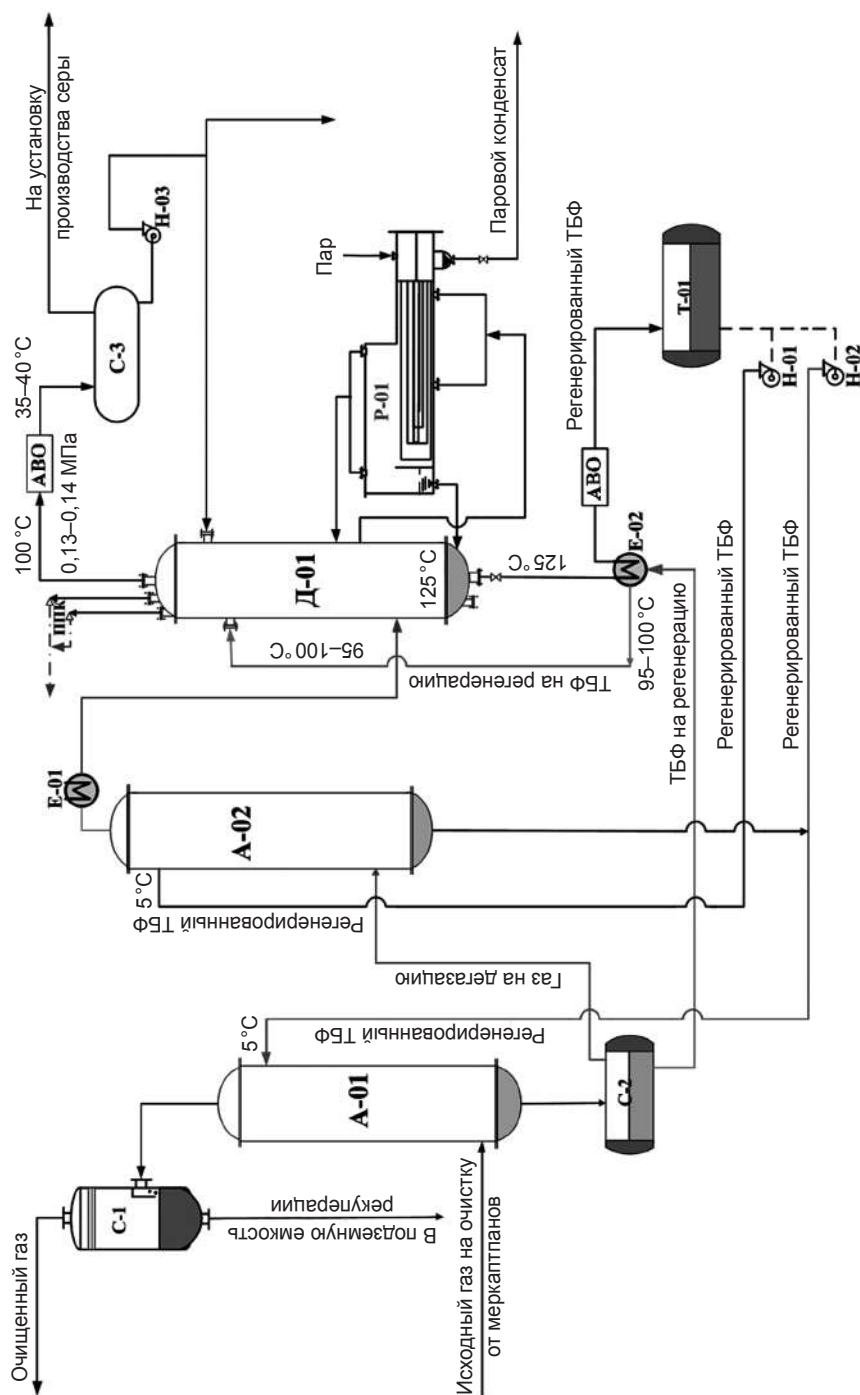


Рис. 5.6. Принципиальная технологическая схема установки очистки газа от меркаптанов с применением ТБФ как абсорбента:

А-01, А-02 — абсорберы; Т-01 — емкость хранения регенерированного ТБФ; Д-01 — десорбер; Е-01 — холодильник; С-1, С-2 — сепараторы; Р-01 — рибойлер; С-3 — рефлюксная емкость; Н-01, Н-02, Н-03 — насосы; Е-02 — рекуперативный теплообменник

Таблица 5.16

Основные свойства ТБФ,  $(C_4H_9O)_3PO$ 

№	Характеристики	
1	Молярная масса, г/моль	266,32
2	Цвет	Бесцветная жидкость, хорошо растворима в органических растворителях и плохо в воде (0,39 г/л)
3	Плотность, г/см <sup>3</sup>	0,9766
4	Динамическая вязкость, Па·с	0,00339
5	Температура плавления, °С	–90
6	Температура кипения, °С	289
7	Температура начала разложения, °С	150
8	Температура воспламенения, °С	>482

газ подается в адсорбер А-01 снизу, а сверху в адсорбер подается регенерированный ТБФ. Углеводороды, растворенные в абсорбционной колонне А-01, дегазируются в сепараторе С-2 при его расширении. Газ дегазации с С-2 направляется в абсорбер А-02, где отмывается раствор ТБФ от тяжелых углеводородов.

Насыщенный раствор ТБФ с низа С-2, направляется в рекуперативный теплообменник Е-02, где нагревается до 95–100 °С и далее поступает в десорбер Д-01 с давлением 0,13–0,14 МПа.

Газовый поток, выводимый с сепаратора С-3, насыщенный меркаптанами направляется на установки производства серы или одоранта.

Недостаток процесса очистки газа от меркаптанов раствором ТБФ — растворимость углеводородов в ТБФ и, соответственно, необходимость предварительной очистки раствора ТБФ от углеводородов (для исключения попадания углеводородов на установку производства серы).

При снятии технических характеристик с пилотной установки очистки газа от меркаптанов исходный газ имел состав, представленный в табл. 5.16.

Таблица 5.16

№	Компонентный состав исходного газа	Концентрация, %
1	Метан ( $CH_4$ )	92,6
2	Этан ( $C_2H_6$ )	2,7
3	Пропан ( $C_3H_8$ )	0,83
4	Бутан ( $C_4H_{10}$ )	0,29
5	Пентан и выше ( $C_5+C_{выш.}$ )	0,11
6	Концентрация меркаптанов, мг/м <sup>3</sup>	400–500

Экспериментальные исследования показали зависимость степени очистки газа от меркаптанов от давления. Так, при давлении 1,5 МПа и удельном расходе ТБФ  $V = 0,045$  моль/моль, степень очистки исходного газа от меркаптанов была ~94, а при повышении давления до 5,9 МПа степень очистки от меркаптанов увеличивалась до ~99,5%.

Основной недостаток ТБФ — это высокая растворимость углеводородов и, соответственно, наличие в газе десорбции (кислом газе) углеводородов, что является нежелательным явлением для установок Клауса.

### 6.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

В недавнем прошлом, когда добывали природный газ с месторождений без кислых компонентов, основной технологической задачей на газовом промысле был процесс осушки. Ввод в работу газоконденсатных месторождений, особенно с кислыми компонентами, привел к появлению различных достаточно сложных технологий по подготовке, переработке газа и углеводородного конденсата. Тем не менее осушка газа осталась обязательным технологическим процессом на всех месторождениях газа и ГПЗ.

В добываемом газе (или ПНГ) всегда присутствует влага в парообразном состоянии, растворенная в углеводородах. При охлаждении газа или повышении давления парообразная влага конденсируется и может образовать свободную воду, лед или гидраты (твердые частицы, похожие на лед и состоящие из воды и газа). Это в свою очередь вызывает проблемы, такие как коррозия металла, накопление жидкости в линейной части газопровода, закупорка технологического оборудования гидратными пробками и остановка подачи газа потребителям. Ситуация усложняется, когда в составе исходного газа имеются кислые компоненты, в таких случаях процессы коррозии существенно усиливаются. Поэтому одним из необходимых процессов подготовки газа к транспорту является его осушка и очистка (от кислых компонентов) — процесс удаления влаги и селективное поглощение кислых компонентов (процесс очистки) из углеводородного газа.

Существующие способы осушки газа:

- **Физико-химические** — это абсорбционные и адсорбционные способы осушки газа, основанные на свойствах жидкости и твердых веществ селективно поглощать пары влаги из исходного газа.
- **Физические**, основанные на использовании высокого давления потока газа из скважины с использованием эффекта Джоуля-Томпсона или подводом дополнительного холода для конденсации паров воды в газовых сепараторах.
- **Химические**. Имеются химические вещества, которые вступают в химические реакции с молекулами воды с образованием соединений, имеющих чрезвычайно низкую упругость водяных паров.



Учитывая то, что эти химические вещества не подлежат регенерации, этот способ применяется в химической лаборатории для определения влажности газов и не нашел промышленного применения в газовой отрасли.

Выбор способа осушки газа прежде всего зависит от исходного состава газа — основных свойств компонентов газа. При осушке тощих нежирных газов применяют как абсорбционные, так и адсорбционные процессы. При добыче газа с газоконденсатного месторождения выделение и переработка газа происходит с использованием низкотемпературных способов. Конденсация водяных паров в сепараторах из смеси газа проходит при ступенчатом охлаждении газа за счет смещения термодинамического равновесия.

Противоточные абсорбционные процессы, с применением различных химических реагентов, и в том числе водных растворов химических веществ, обычно имеет место для предварительной осушки легких кислых газов с последующей низкотемпературной переработкой или других процессов для осушки и разделения газовой смеси.

Прямоточные абсорбционные процессы нашли широкое применение по осушке попутного нефтяного газа на нефтяных месторождениях с использованием горизонтальных абсорберов.

Проектирование технологического процесса осушки газа на установке — это комплекс показателей, которые и определяют основные капитальные и эксплуатационные расходы:

- выбор способа осушки газа для достижения заданной точки росы как по воде, так и по углеводородам;
- выбор осушителя и определение алгоритма действий по регенерации осушителя и последующей его утилизации;
- расчет и выбор соответствующего оборудования как для блоков осушки, так и регенерации.

#### *Метод низкотемпературной сепарации (НТС) газа*

Метод газогидромеханического разделения в газовых сепараторах жидких углеводородов однократной конденсацией при низких температурах (от минус 10 °С до минус 25 °С) из смеси газа с газоконденсатных месторождений называется низкотемпературной сепарацией. Обычно на газоконденсатных месторождениях давление газа на выходе из скважин всегда выше 10 МПа, поэтому самым оптимальным вариантом разделения газоконденсатной смеси является вариант использования энергии пласта, т. е. вариант низкотемпературной сепарации газа. В состав установки НТС входит, как правило, несколько сепараторов, теплообменники и турбодетандер (или дроссельный клапан).

### Описание схемы установки НТС

На рис. 6.1 представлена принципиальная схема установки НТС. Исходный газ месторождения с давлением 9–13 МПа направляется во входной сепаратор 1, где жидкая фаза (углеводородный конденсат + + пластовая вода + различные ингибиторы) отделяется от газа за счет инерционных и гравитационных сил. Отсепарированный газ, дальше снижая давление, поступает в рекуперативные теплообменники 2, соответственно снижая температуру потока для рекуперации холода с дросселированного потока газа. Для исключения образования гидратов в трубопровод перед теплообменниками вводят дозировочными плунжерными насосами ингибитор гидратообразования (гликоль, метанол). Поток газа для существенного снижения температуры из теплообменников направляется на детандер (или дроссель) 3, где за счет дроссель-эффекта снижается температура потока газа. Поток охлажденного

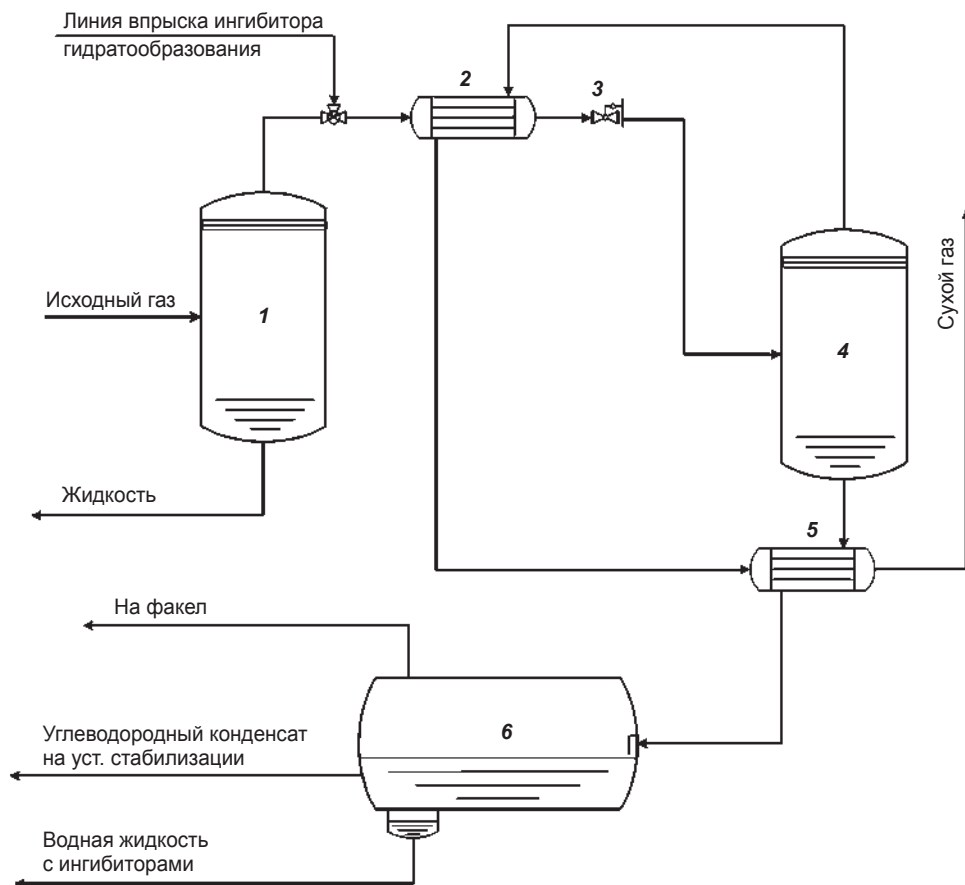


Рис. 6.1. Принципиальная схема установки НТС

(насыщенного) газа поступает в газовый вертикальный сепаратор 4, где сконденсируются насыщенные пары жидкости (углеводороды, растворы ингибитора гидратообразования, коррозии, солеотложений). С верха вертикального сепаратора 4 осушенный газ, проходя рекуперативный теплообменник 1 (нагревается), рекуперативный теплообменник 5 (для нагрева отходящей жидкости из блока НТС), направляется как осушенный газ в магистральный газопровод топливного газа. Жидкость из сепаратора 4, нагревшись в рекуперативном теплообменнике 5, направляется в горизонтальный трехфазный сепаратор 6. Газ с сепаратора 6 уходит на факел (если его количество ничтожно мало) или на ГПЗ, или в систему топливного газа на собственные нужды. Жидкость из сепаратора разделяется на водный раствор ингибитора и углеводородный конденсат. Углеводородный конденсат направляется на установку стабилизации конденсата (УСК), а водный раствор ингибиторов — на регенерацию или утилизацию.

*Преимущества технологических установок НТС:*

- Низкие капитальные и эксплуатационные затраты.
- Осушка газа до необходимой точки росы.

*Недостатки технологических установок НТС:*

- Низкая степень извлечения углеводородного конденсата, особенно это характерно для тощих газов.
- Снижение эффективности работы установки НТС в процессе эксплуатации из-за повышения температуры процесса НТС, что является следствием облегчения состава газа.
- Необходимость проведения реконструкции технологической схемы установки при снижении давления пласта.
- Необходимость использования ингибитора гидратообразования.

Проектирование установок НТС оправданно на небольших месторождениях с небольшим сроком разработки и как метод предварительной подготовки газа на промысле для последующей транспортировки на переработку на ГПЗ.

## 6.2. АБСОРБЦИОННЫЕ СПОСОБЫ ОСУШКИ ГАЗА

Наиболее востребованными осушителями газа являются гликоли — ЭГ (этиленгликоль), ДЭГ (диэтиленгликоль), ТЭГ (триэтиленгликоль), ПГ (пропиленгликоль), различные смеси гликолей с их эфирами и др.

Основные требования, предъявляемые к жидким поглотителям (абсорбентам) влаги:

- а) высокая поглотительная способность при различных давлениях и температуре;
- б) большая разница в температуре кипения воды и абсорбента, чтобы минимизировать расходы тепловой энергии при регенерации насыщенного влагой раствора абсорбента;
- в) низкое парциальное давление насыщенных паров абсорбента;
- г) большая разница в плотности между раствором абсорбента и углеводородным конденсатом;
- д) низкая вязкость раствора абсорбента;
- е) высокая селективность в отношении влаги;
- ж) нейтральность раствора абсорбента к ингибиторам, металлу оборудования;
- з) низкая способность к вспениванию раствора абсорбента;
- и) высокая устойчивость к термическому разложению и окислению.

На технологических установках абсорбционной осушки газа в качестве абсорбента (осушителя) используют концентрированные растворы ДЭГ и ТЭГ.

Отличительная черта ЭГ — высокое парциальное давление насыщенных паров. Так при 20 °С парциальное давление насыщенных паров для раствора ЭГ (99 %) в 2,5 выше, чем парциальное давление раствора ТЭГа, и в 7 раз выше, чем у раствора ДЭГ. Из-за этого и не нашло широкое применение ЭГ при осушке газа.

Зато водные растворы таких гликолей, как этиленгликоль (ЭГ), пропиленгликоль, широко используются как ингибиторы гидратообразования.

Водные растворы ДЭГ и ТЭГ не способствуют коррозионным процессам на технологическом оборудовании, что является еще одним преимуществом гликолей, так как это позволяет проектировать и изготавливать технологическое оборудование из дешевых материалов стали.

В табл. 6.1 представлены основные физико-химические свойства жидких абсорбентов ДЭГ и ТЭГ, производимых в РФ.

В Российской Федерации выпускаются марки ДЭГ и ТЭГ, которые представлены в табл. 6.2.

Поглощение раствором гликоля паров воды сопровождается выделением теплоты (экзотермическая реакция).

Растворимость природного газа в растворе ТЭГ на 30 % выше, чем в растворе ДЭГ, т. е. раствору ДЭГ характерна более высокая степень селективности в системе вода — углеводороды.

Зависимость давления насыщенных паров водных растворов ДЭГ от температуры представлена на рис. 6.2; то же для ТЭГ см. на рис. 6.3.

Зависимость вязкости водных растворов ДЭГ от температуры показана на рис. 6.4; то же для ТЭГ см. на рис. 6.5.

Т а б л и ц а 6.1

Показатели	ДЭГ	ТЭГ
Внешний вид	Бесцветная или желтоватая прозрачная жидкость	Бесцветная или желтоватая прозрачная жидкость без механических примесей
Химическая формула	$C_4H_8(OH)_2$	$C_6H_{12}(OH)_2$
Относительная молекулярная масса	106,12	150,17
Плотность при 20 °С, г/см <sup>3</sup>	1,1184	1,1254
Вязкость при 20 °С, МПа·с	35,7	47,8
Теплоемкость при 20 °С, кДж/кг·К	2,09	2,2
Температура начала разложения, °С	164,4	206,7
Температура воспламенения на воздухе, °С:	150,5	173,9
Температура замерзания, °С	-9,0	-7,6
Критическая температура, °С	410	440
Критическое давление, МПа	5,1	3,72

Т а б л и ц а 6.2

Показатели	ДЭГ по ГОСТ 10136-77 (ТУ)		ТЭГ по ТУ 6-01-5-88	
	Марка А	Марка В	Марка А	Марка В
Массовая доля органических примесей, %, не более	0,4	1,8	2	—
Массовая доля основного вещества, % не менее	99,5	98,0	98	90
Массовая доля воды, % не менее	0,05	0,2	0,1	0,3
Массовая доля кислот в пересчете на уксусную кислоту, % не более	0,005	0,01	0,002	
Число омыления, мг гидроокси калия (КОН) на 1 г продукта, не более	0,1	0,3		

Вязкость водных растворов гликолей уменьшается при увеличении температуры и увеличивается с повышением концентрации растворов и давления.

Для уменьшения вязкости гликолевых растворов в раствор можно внести гигроскопичные органические растворители, которые

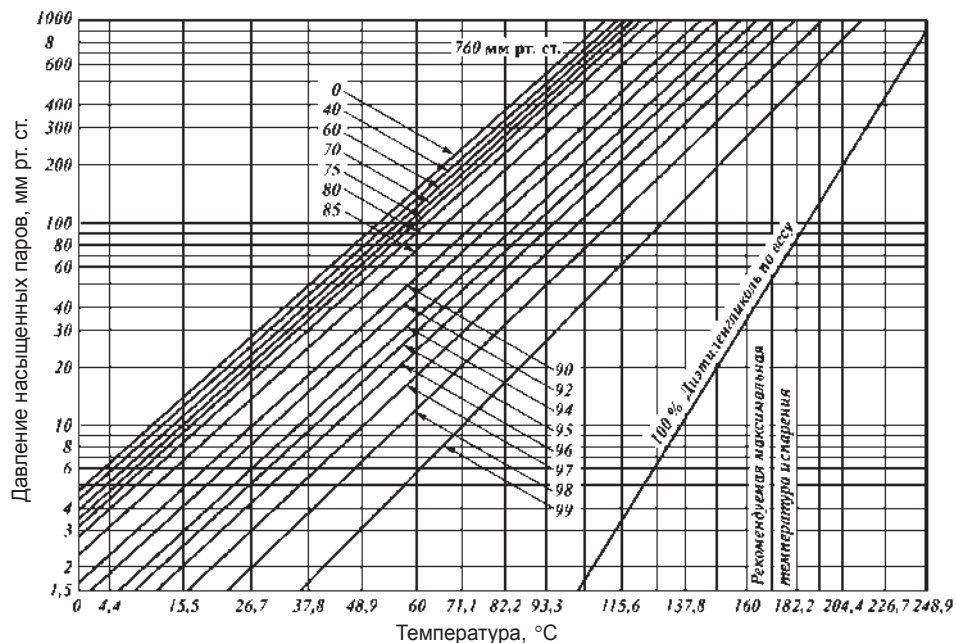


Рис. 6.2. Зависимость давления насыщенных паров водных растворов ДЭГ от температуры

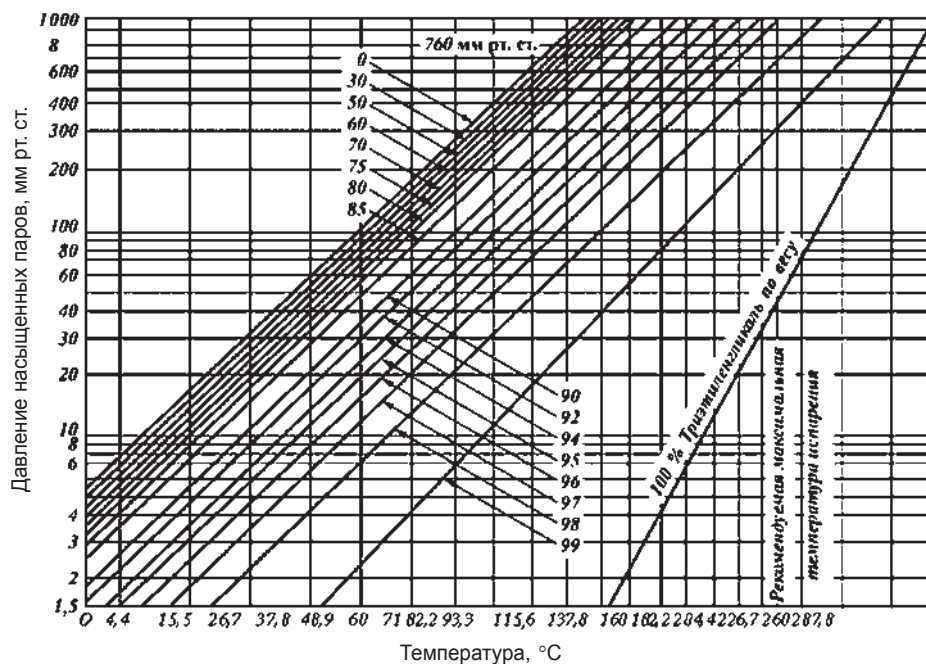


Рис. 6.3. Зависимость давления насыщенных паров водных растворов ТЭГ от температуры

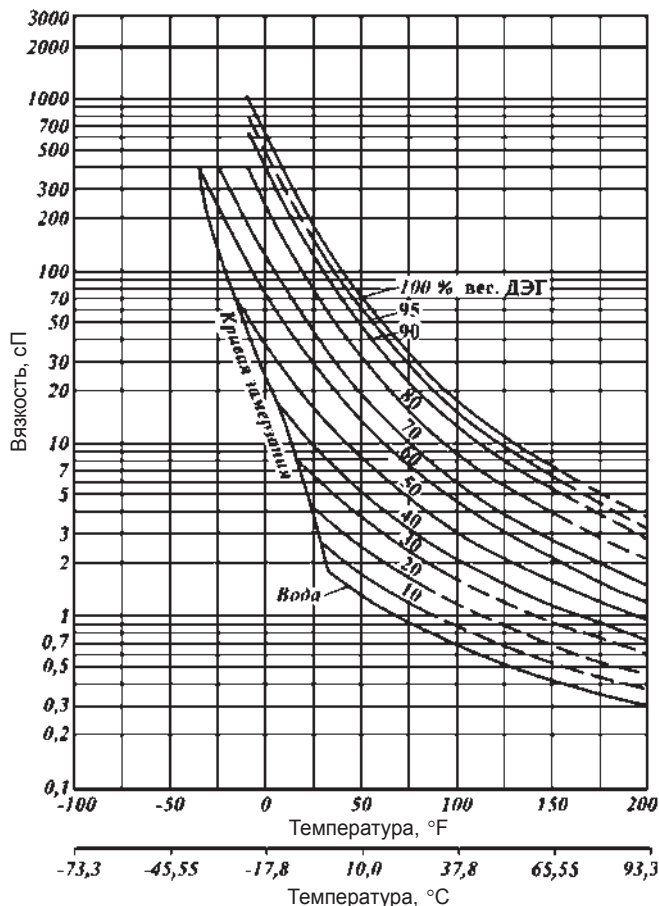


Рис. 6.4. Зависимость вязкости водных растворов ДЭГ от температуры

не способствуют вспениванию растворов, например, таких низкомолекулярных гликолей, как ЭГ, ПГ и др.

В настоящее время в РФ на месторождениях природного газа для осушки в основном используется растворы ДЭГ и ТЭГ.

Основными техническими показателями при проектировании технологических гликолевых установок осушки газа являются депрессия точки росы газа по влаге (разность между точкой росы исходного газа и осушенного газа), потери абсорбента с осушенным газом, возможность регенерации насыщенного раствора и др.

В табл. 6.3 ярко выражена глубина осушки ДЭГ и ТЭГ, которой руководствуются при выборе осушителя.

Сравнение данных в табл. 6.3 показывает преимущество раствора ТЭГ, особенно при высоких температурах (в летнее время), когда имеются

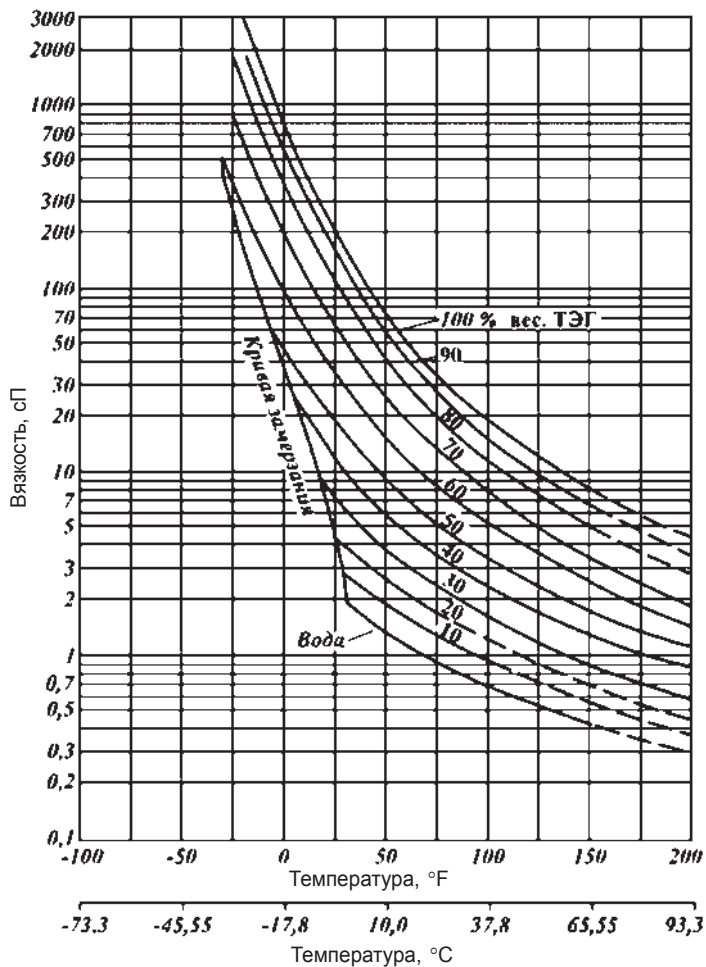


Рис. 6.5. Зависимость вязкости водных растворов ТЭГ от температуры

объективные причины и невозможно снизить температуру ниже 35–40 °С и, соответственно, поддерживать необходимую точку росы газа.

Таблица 6.3

Температура контакта, °С	98,0 %		99,0 %		99,5 %	
	ДЭГ	ТЭГ	ДЭГ	ТЭГ	ДЭГ	ТЭГ
10	–20,6	–27,1	–28,5	–35,3	–34,5	–41,7
20	–14,4	–20	–21,7	–28,4	–27,8	–35
30	6,2	–13,3	15,2	22,5	21,7	27,8
35	2,4	8	11,5	18,5	18,8	25,1
40	+ 0,7	5	9,2	15,8	15,8	23



В табл. 6.4 приведены токсические свойства гликолей.

Таблица 6.4

Токсические свойства гликолей

Гликоли	ЛД <sub>50</sub> * при введении через рот (крысы), мл/кг	Допустимая доза при введении через рот крысы, г/кг	Продолжительность испытаний, сут.
ЭГ	7,4	0,28	30
ДЭГ	28,3	0,18	30
ТЭГ	28,3	0,33	30

ЛД<sub>50</sub>\* — это количество гликоля в мл на килограмм живой массы крысы, поданное в рот крысе, после которого она погибала (50%) через 14 суток.

### Технологические схемы осушки газа растворами гликолей

Ниже приведены наиболее широко применяемые технологические схемы осушки природного газа.

Как правило, установка осушки газа состоит из блока абсорбции и блока десорбции, где происходит регенерация насыщенного влагой раствора гликоля. На рис. 6.6 приведена принципиальная технологическая

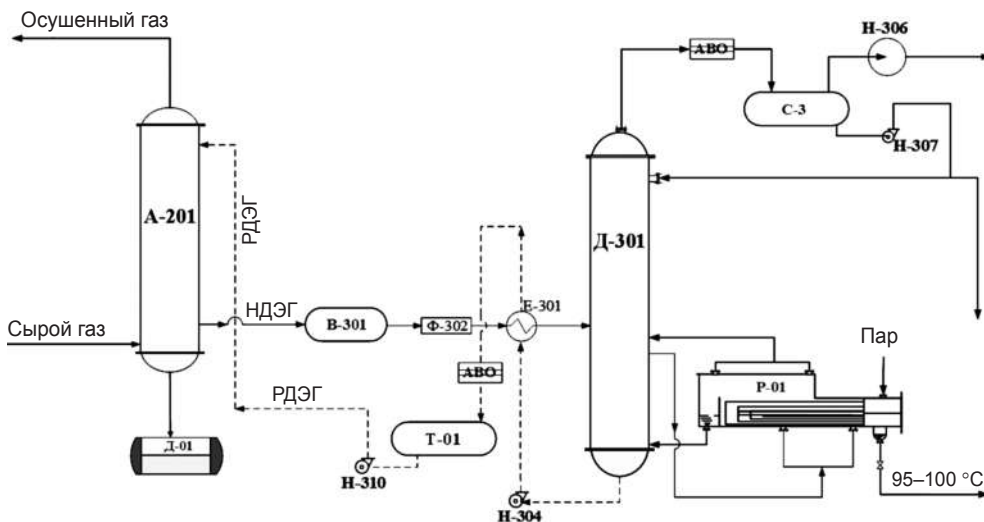


Рис. 6.6. Принципиальная технологическая схема установки осушки газа Уренгойского месторождения:

А-201 — абсорбер, В-301 — расширитель-сепаратор, Ф-302 — механический фильтр, Е-301 — кожухотрубчатый теплообменник, Д-301 — десорбер, АВО — аппарат воздушного охлаждения, С-3 — сепаратор рефлюксной жидкости, Н-306 — вакуумный насос, Н-304, 307, 310 — центробежные насосы, Р-01 — ребойлер, Т-01 — емкость хранения поглотительного раствора (гликоля), НДЭГ — насыщенный диэтиленгликоль, РДЭГ — регенерированный диэтиленгликоль

схема осушки газа на Уренгойском месторождении, которая состоит также из двух блоков: блок абсорбции и блок десорбции для регенерации насыщенного раствора гликоля.

В блок осушки установки входят входной сепаратор, колонны абсорбции. На некоторых колоннах абсорбции на выходе с колонны предусматривают систему улавливания капельной жидкости — сепарационные устройства.

В блок регенерации входят расширитель-сепаратор (дегазатор), колонна десорбции, рефлюксная емкость с насосами, ребойлеры, система подачи пара и т. д.

На рис. 6.7 представлена принципиальная технологическая схема осушки газа на Ямбургском месторождении, а на рис. 6.8 — принципиальная схема осушки газа месторождения Заполярное.

Принципиально технологические схемы установок осушки газа на Ямбургском и Уренгойском месторождениях не отличаются, кроме как

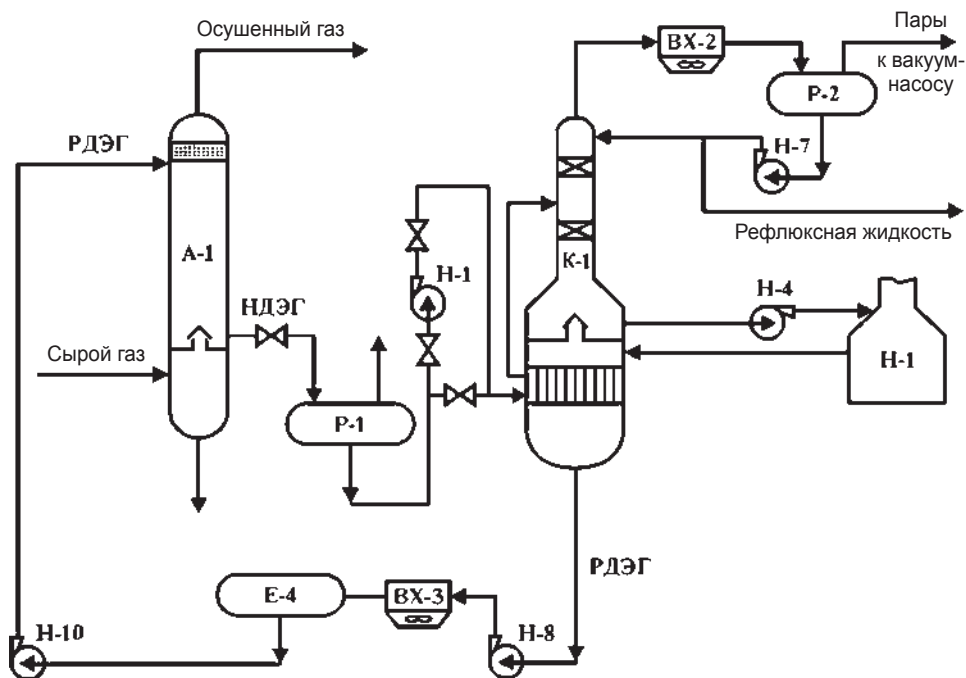


Рис. 6.7. Принципиальная технологическая схема УКПГ

Ямбургского месторождения — схема в настоящее время дополнена дожимными компрессорными агрегатами, установленными перед блоком осушки газа:

А-201 — абсорбер, РДЭГ — регенерированный диэтиленгликоль, Р-1 — расширитель, Н-1, Н-4, Н-7, Н-8, Н-11 — центробежный насос, К-1 — колонна десорбции, ВХ-2, ВХ-3 — аппарат воздушного охлаждения, Р-2 — сепаратор рефлюксной жидкости, П-1 — печь для нагрева гликолевого раствора, Е-4 — емкость хранения поглотительного раствора (гликоля)

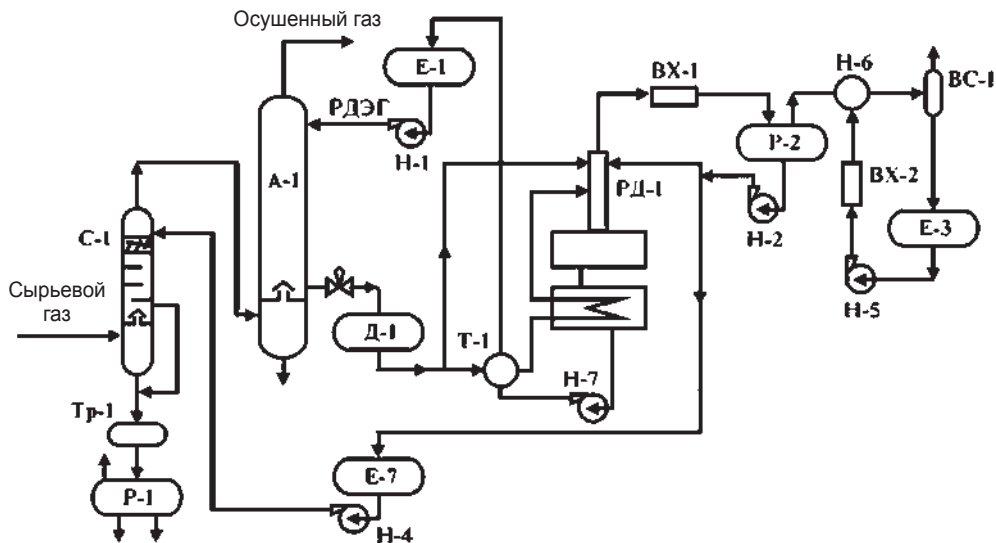


Рис. 6.8. Принципиальная технологическая схема установки осушки газа месторождения Заполярное:

С-1 — сепаратор с тарелками на входе на установку; А-1 — абсорбер; РДЭГ — регенерированный диэтиленгликоль; Д-1 — расширитель; Т-1 — кожухотрубчатый теплообменник; Н-1, Н-2, Н-4, Н-5, Н-7 — центробежный насос; Н-6 — инжектор; РД-1 — колонна десорбции; ВХ-2 — аппарат воздушного охлаждения; Р-2 — сепаратор рефлюксной жидкости; Е-1 — емкость хранения поглотительного раствора (гликоля); Е-7 — емкость с рефлюксной водой, которая откачивается насосом Н-4 на орошение в сепаратор С-1; ТР — емкость с водой орошения; Р-1 подземная емкость с продуктами продувок

на месторождении Уренгоя установки осушки газа более компактны и здесь используется оборудование большой единичной мощностью.

На рис. 6.8 исходный газ вначале направляется во входной сепаратор С-1, где из газа за счет инерционных и гравитационных сил отбивается капельная жидкость (углеводородный конденсат, пластовая вода, ингибиторы) и механические примеси, а потом направляется в низ колонны абсорбции А-1. С верха колонны подается абсорбент (раствор гликоля) и, стекая по тарелкам вниз, происходит массообмен между газом, поступающим снизу, и раствором абсорбента, стекающим с верха. С верха колонны абсорбции выходит осушенный газ, который направляется на компримирование с последующей подачей в систему магистрального газопровода.

### *Потери гликолей*

Один из важных показателей успешной работы установки осушки газа — это потери абсорбента (раствора ДЭГ или ТЭГ), и в этом отношении растворы ТЭГ выгодно отличаются низким парциальным

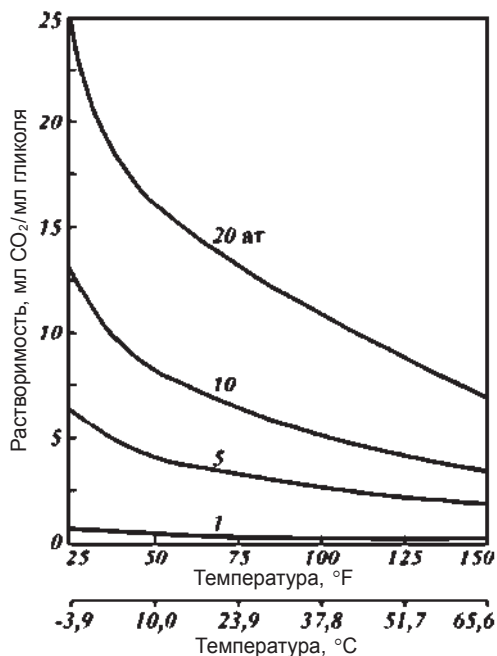


Рис. 6.9. Растворимость  $\text{CO}_2$  в ДЭГе в зависимости от его парциального давления (при  $16^\circ\text{C}$ )

но могут увеличиваться (в 3–4 раза) в процессе вспенивания раствора ТЭГ в колонне абсорбции или на блоке регенерации. Вспениванию раствора могут способствовать накопление в растворе до критического количества ПАВ, тяжелых углеводородов, различных солей, продукты аутоокисления, ингибиторы, механические примеси, продукты коррозии.

Кроме того, присутствующие соли могут инициировать коррозионные процессы технологического оборудования, а механические примеси, продукты коррозии могут выпадать из раствора на поверхностях теплообменного оборудования, следствием чего становятся ухудшение теплообмена на теплообменниках, преждевременный выход из строя технологического оборудования, дополнительные энергозатраты.

Использование антивспенивателей приводит к временному решению вопроса. А чрезмерная подача антивспенивателя может инициировать вспенивание раствора. Поэтому решением вопроса по уменьшению степени вспениваемости раствора ТЭГ на колонне абсорбции является постоянная очистка раствора ТЭГ (или ДЭГ) на механических и ионитных фильтрах (активированный уголь) для исключения из раствора ТЭГ (или ДЭГ) ПАВ, тяжелых углеводородов, различных солей, продуктов аутоокисления, ингибиторов, механических примесей, продуктов коррозии.

давлением его над раствором, следствием этого являются существенно низкие потери раствора ТЭГ с уходящим осушенным газом. Уменьшение или увеличение потерь раствора ТЭГ прежде всего связано с температурой процесса абсорбции. Так, при температурах  $20^\circ\text{C}$  потери раствора ТЭГ могут составить  $1,5 \text{ г}/1000 \text{ м}^3$ , а при температуре раствора ТЭГ  $30^\circ\text{C}$  потери раствора ТЭГ могут составить  $4 \text{ г}/1000 \text{ м}^3$ .

В основном потери раствора гликоля связаны с капельным уносом с очищенным газом, вспениванием раствора в колонне абсорбции. На действующих технологических установках при нормальном ведении технологического процесса потери раствора ТЭГ составляют  $8 \text{ г}/1000 \text{ м}^3$ . Однако потери раствора ТЭГ существен-

### *Аутоокисление гликолей*

Для растворов ДЭГ, ТЭГ характерны аутоокисление (из-за присутствия эфирных групп в молекуле ДЭГ и ТЭГ), т. е. окисление молекулярным кислородом, находящемся в очищаемом газе, как и кислородом воздуха с образованием муравьиной кислоты и формальдегида, гликолевого альдегида, ЭГ, диоксалана, воды.

Процесс аутоокисления может происходить ускоренно, если в составе раствора ТЭГ имеются вещества, генерирующие радикалы, или, наоборот, замедлиться при вводе в раствор антиокислителей.

Установлено, что при  $\text{pH} < 1,5$  скорость аутоокисления небольшая, а при  $\text{pH} = 2,5\text{--}4,5$  скорость аутоокисления увеличивается в 15–20 раз.

Снижать процесс аутоокисления раствора ТЭГ (ДЭГ) можно, если ввести в раствор химические реагенты. Известно, что при вводе в раствор ТЭГ гидрохинона 0,1 % от массы ТЭГ, процесс аутоокисления практически прекращается.

Физические свойства, характерные для растворов ДЭГ, ТЭГ (высокая гигроскопичность, вязкость, способность к аутоокислению), требуют соблюдения соответствующих условий при хранении и эксплуатации. Если есть необходимость хранить раствор ДЭГ (или ЭГ, ТЭГ) длительный срок, необходимо поддерживать низкие температуры (не ниже минус 4 °С) на складе хранения для исключения их самоокисления. Срок хранения для растворов гликолей разный в зависимости от марки гликоля. Так срок хранения ЭГ — 5–12 месяцев, ДЭГ — 3–6 месяцев, ТЭГ — не более 6 месяцев. Учитывая то, что растворы гликолей имеют высокую вязкость, емкости хранения, транспортировки должны иметь теплоизоляцию и возможность обогрева раствора гликолей в бочке, чтобы была возможность прогревать и с низкой вязкостью перекачивать раствор гликоля насосом.

### *Регенерация насыщенных растворов ДЭГ и ТЭГ*

Регенерацию раствора ТЭГ производят при температурах 190–195 °С ниже начала разложения — 206 °С, а ДЭГ ниже температуры начала разложения — 164 °С. Учитывая такую разницу в температурах разложения ТЭГ и ДЭГ, разработаны технологии регенерации раствора ТЭГа без применения вакуума, и концентрируем раствор до 99,5 % масс, в то время при регенерации раствора ДЭГ концентрируем раствор до 96,7 %, и, соответственно, точку росы раствором ТЭГ можно довести до минус 18 °С, раствором ДЭГ — только до минус 1 °С. То есть в системе ДЭГ без системы создания вакуума получить соответствующую точку росы не получится, тогда как с раствором ТЭГ для осушки газа таких проблем не существуют.

Таблица 6.5

## Зависимость температуры кипения гликолей от давления

Р, мм рт. ст.	Гликоли		Гликоли	
	ДЭГ	ТЭГ	ДЭГ	ТЭГ
1	91,8	114,0	174,0	201,5
5	120,0	144,0	187,5	214,6
10	133,8	158,1	207,0	235,0
20	148,0	174,0	226,5	256,6
40	164,3	191,3	244,8	287,3

## Описание технологического процесса осушки и регенерации газа

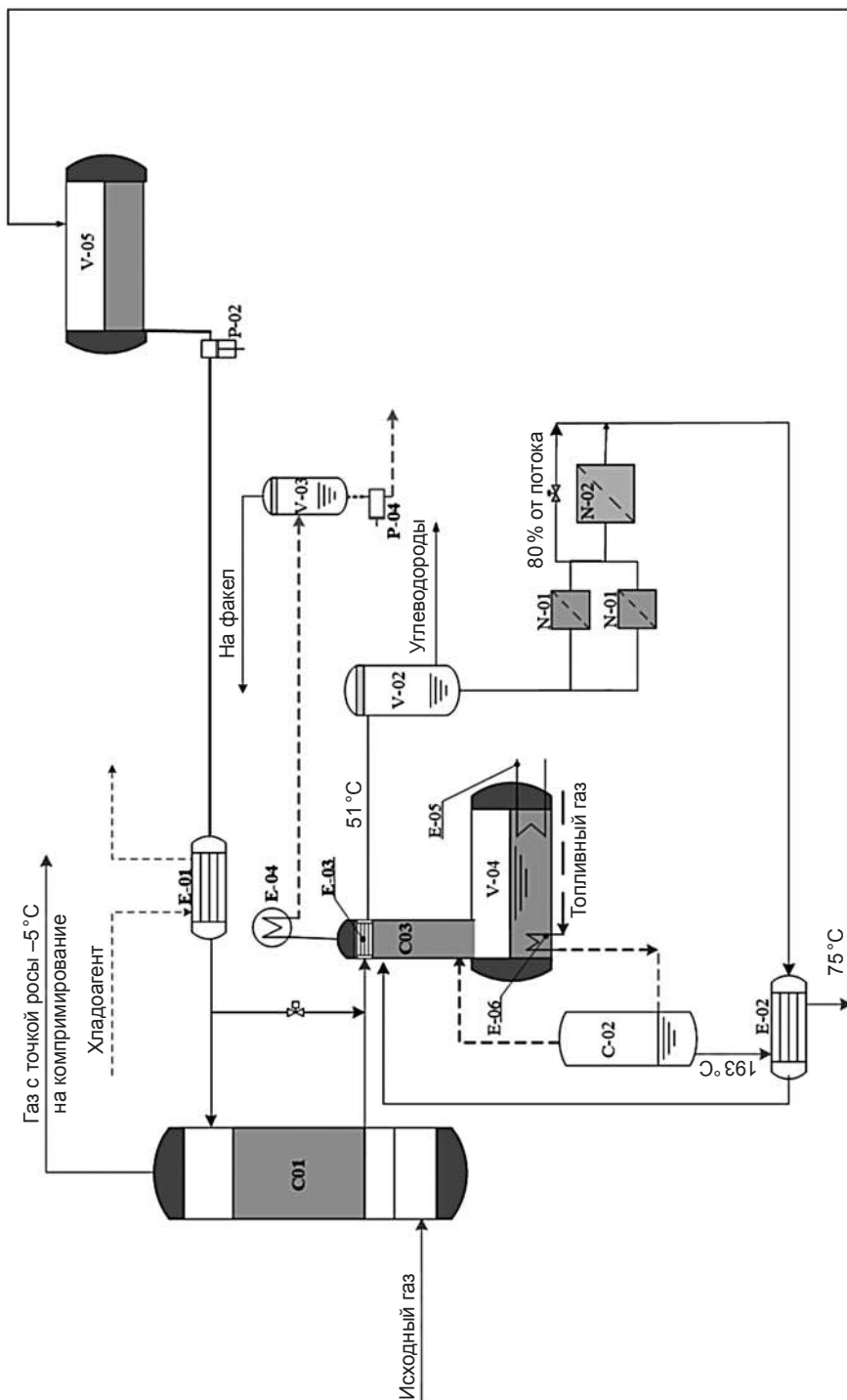
Технологические установки по осушке газа при проектировании предусматривают не менее двух параллельных линий, каждая из которых состоит из входного вертикального сепаратора, колонны абсорбции и блока регенерации гликоля (колонна десорбции, ребойлеры, теплообменники, насосы, расширитель-сепаратор). Общим для обеих линий являются дренажные емкости и емкость хранения поглотительного раствора и блок фильтрации.

Интересной представляется принципиальная схема осушки попутного нефтяного газа раствором ТЭГ на морских ледостойких стационарных платформах, представленная на рис. 6.10. Отличительной чертой здесь является отсутствие колонны десорбции и подача пара для регенерации раствора ТЭГ. Дело в том, что на МЛСП гораздо эффективнее необходимое количество тепловой энергии получать на трубчатых электронагревателях (ТЭН) с развитой поверхностью для регенерации насыщенного раствора ТЭГ.

Прежде чем подавать исходный газ в магистральный газопровод, газ подлежит дегидратации в колонне абсорбции С-01А/В при  $P = 4,0$  МПа и  $t = 40$  °С. Регенерация насыщенного влагой раствора гликоля происходит в блоке регенерации гликоля (см. рис. 6.10).

Абсорбционная колонна — это вертикальный цилиндрический аппарат с тарелками или насадкой (кольца Рашига, Палля и др.). Исходный газ направляется в нижнюю часть колонны, а на верхнюю тарелку подается регенерированный (99,5 %) раствор ТЭГ. На тарелках колонны происходит массообмен между фазами, и разбавленный (насыщенный влагой и углеводородами) раствор до концентрации 95 % с низа колонны абсорбции направляется на блок регенерации, т. е. на восстановление концентрации ТЭГ до 99,5 %.

Насыщенный раствор ТЭГ с низа колонны абсорбции с температурой 40 °С направляется в блок регенерации раствора ТЭГ. В дефлегматоре



**Рис. 6.10. Схема осушки и регенерации**

Е-03А/В раствор ТЭГ прогревается отходящими горячими парами до  $t = 51\text{ }^{\circ}\text{C}$ , что способствует отделению растворенных углеводородов в растворе ТЭГ в колонне абсорбции.

В трехфазном сепараторе V-02А/В происходит дегазация растворенных углеводородных газов при давлении 0,34 МПа.

В сепараторе за счет гравитационных сил происходит разделение на углеводородный конденсат, раствор ТЭГ и растворенные газы, которые подаются в систему топливного газа.

Углеводородный конденсат выводится в систему закрытого дренажа, а раствор гликоля через фильтры N-01А/В/С/Д, N-02А/В, теплообменник Е-02А/В подается в колонну десорбера С-03А. Углеводородные газы через редуцирующий клапан направляются в систему топливного газа.

В процессе регенерации раствора ТЭГ, возможно, на поверхности трубчатого электронагревателя из-за высоких температур будут происходить термодеструкция и как следствие — осмоление раствора ТЭГ. В процессе эксплуатации важно своевременно выводить из системы механические примеси (диаметром выше 10 мкм) и продукты деструкции ТЭГ — для этого в схеме предусмотрены фильтры — механический фильтр (N-2601А/В) и фильтр с активированным углем (N-02С/Д). Для своевременного перехода на резервный фильтр (для очистки, замены) на фильтрах предусматривают сигнализацию (визуальную и звуковую) при превышении давления выше 0,05 МПа (0,5 бар).

На угольный фильтр N-02А/В подается 20 % рециркулирующего потока раствора ТЭГ — для удаления продуктов деструкции раствора ТЭГ из цикла. Раствор ТЭГ нагревается до температуры 193–200 °С электронагревателем Е05.

Предварительно топливный газ подогревается регенерированным раствором ТЭГ в V-04 (в теплообменнике Е-06), стриппинг-колонне С02, теплообменнике Е02 и с 160 °С подается в низ колонны десорбции (с насадкой из нержавеющей стали) С-03. Также паровая фаза поднимается из V-04 в колонну С03.

С верха колонны десорбции С03 подается вниз насыщенный раствор ТЭГ. В колонне десорбции происходит процесс тепломассообмена и через верх пары поступают на теплообменник-холодильник Е-04 — и насыщенные пары поступают на сепаратор V-03. Сконденсировавшийся водный конденсат со следами ТЭГ направляется насосом Р-04 в систему дренажа, а газ с сепаратора V-03 направляется на факел.

Регенерированный раствор ТЭГ с колонны десорбции поступает в сепаратор V-04 и последовательно проходит стриппинг-колонну С-02, теплообменник Е-02 и с температурой 75 °С поступает в сепаратор V-03, откуда насосом Р-02 подается в колонну абсорбции, предварительно снизив температуру регенерированного раствора ТЭГ до 45 °С — на



3–5 °С выше температуры газа, поступающего в колонну абсорбции для исключения конденсации углеводородов из газа в растворе ТЭГ.

Первоначально перед пуском колонны абсорбции в работу пускают в работу блок регенерации и набирают необходимую температуру регенерации раствора ТЭГ, циркулируя раствор ТЭГ по контуру (по байпасу) по схеме: P02 → E03 → V02 → фильтры (N01/N02) → E02 → C03 → V04 → → C02 → E02 → V05 → P02.

Для охлаждения раствора ТЭГ в теплообменнике — холодильнике E01 используют хладагент — 60 % -ный раствор ТЭГ.

### 6.3. АДСОРБЦИОННЫЕ СПОСОБЫ ОСУШКИ ГАЗА

Адсорбционные способы осушки газа основаны на селективном поглощении паров воды из смеси газа твердыми поглотителями — адсорбентами, а при определенных условиях (температуре, давлении) десорбировать пары воды из твердого поглотителя.

Адсорбционным способом производится осушка газа в районах Крайнего Севера РФ с точкой росы минус 20–30 °С.

Этот способ также используется, когда имеется необходимость одновременно с осушкой газа удалить из газа ряд примесей, например, некоторые тяжелые углеводороды, кислые газы и их производные (не более 1–2,5 %). Твердыми поглотителями — адсорбентами, обычно являются твердые поглотители с большой развитой удельной поверхностью: цеолиты (молекулярные сита), силикагели, активированный оксид алюминия, бокситы, алюмосиликаты со схожими адсорбционными свойствами. Наиболее широко в процессах осушки газа используются цеолиты и силикагели.

Важнейшей характеристикой твердых поглотителей является их адсорбционная емкость, т. е. количество вещества, которое селективно поглощается единицей массы (объема) твердым поглотителем при заданных условиях.

Степень адсорбции того или иного вещества из смеси газа зависит от поглотительной емкости твердых поглотителей, свойств поглощаемого вещества, давления, температур, при которых происходит процесс адсорбции, концентрации поглощаемого вещества в смеси газа и состояния равновесия.

При адсорбции влаги из смеси газа твердый поглотитель постепенно насыщается влагой до равновесной величины. Полное насыщение влагой твердого поглотителя в статических условиях является предельным значением его поглотительной емкости. В процессе адсорбции на технологической установке количество поглощенной влаги адсорбентом всегда ниже его динамической активности — статическая поглотительная емкость.

Сам процесс адсорбции в условиях равновесия фаз количественно представляется изотермой адсорбции, которая выражает зависимость между количеством вещества, поглощенного единицей массы адсорбента, в зависимости от концентрации поглощаемого компонента из газовой смеси при постоянном давлении и температуре процесса.

Требования, предъявляемые к твердым поглотителям (адсорбентам):

1. Большая адсорбционная емкость.
2. Высокая селективность к поглощаемому веществу.
3. Большая механическая прочность.
4. Высокая термостойкость.
5. Способность к регенерации наименее затратным способом.
6. Нетоксичность адсорбента.
7. Не способствовать коррозионным процессам на технологическом оборудовании.
8. Стабильность поглотительных свойств в процессе длительной эксплуатации.
9. Низкая стоимость.

Выбор того или иного адсорбента зависит от того, насколько адсорбент соответствует вышеперечисленным требованиям и что мы адсорбируем из смеси газа или жидкости. Например, для глубокой осушки газа используют цеолиты, силикагели, для очистки смеси газа от кислых компонентов и их производных — цеолиты, для очистки смеси газа от тяжелых углеводородов — силикагели и активированные угли.

Существенно на процесс адсорбции влияет способ производства и активации твердых поглотителей.

*Преимущества способа осушки газа:*

- Большой срок эксплуатации адсорбента.
- Глубокая осушка газа (низкая точка росы — до минус 50 °С).
- Высокая селективность.
- Простота и надежность.
- Низкие эксплуатационные затраты.

*Основной недостаток* способа осушки газа — это большие капитальные затраты.

Технологическое оборудование установки осушки газа включает стандартную схему блока адсорбции и блока десорбции.

### **Основные свойства твердых поглотителей**

Природные цеолиты — это группа неорганических минералов (алюмосиликаты), насчитывающих более 50 видов, образованных в ходе вулканических и осадочных процессов.

Состав цеолитов описывается формулой:



где  $n$  — валентность катиона щелочного металла;  $x$  — мольное отношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $y$  — количество молей воды

В народном хозяйстве наиболее широко используются такие минералы, как: анальцим, гейландит, гармотом, клиноптилолит, морденит, натролит, стильбит, сколецит, филлилаит, феррьерит, эрионит.

Вот лишь несколько примеров эффективного применения цеолитов в медицине по предписанию врача:

а) очищает организм человека от воздействия радиации и способствует выведению стронция и цезия;

б) для лечения от язвы желудка;

в) для предупреждения возникновения таких болезней как гайморит, бронхит, псориаз, пиелонефрит и др.

г) является основой лекарства «Литовит», которое используется при:

- остром отравлении и интоксикации;
- нарушении работы печени;
- судорогах, малокровии;
- изжогах;
- аллергических реакциях;
- нарушении в работе сердечно-сосудистой и дыхательной системы.

д) очищает воду от микрофлоры, вредных примесей (примеси металлов, нитриты, нитраты, хлориды), и при этом вода защищена от цветения и водорослей.

Также широко цеолиты применяются в быту — в лотках для домашних животных для поглощения неприятных запахов и влаги.

Цеолиты, как экологически чистый минерал, нашли применение в медицине, сельском хозяйстве, космической, химической, нефтегазовой, атомной, строительной промышленности как активный сорбент по очистке воды, селективного поглощения воды или строго определенных веществ (например, кислых компонентов из смеси газа или кислорода из воздуха), как катализатор в каталитическом крекинге и т. д.

Также существуют и синтетические цеолиты, с характеристиками аналогичными природным цеолитам (см. вклейку, рис. 6.11).

Синтетические цеолиты производят одним из способов:

- В виде кристаллического порошка из алюмосиликатных гидрогелей. Эти цеолиты не нашли широкого применения.
- В виде гранул 1,5–2,0 мм или порошка из глинистого минерала, без связующего вещества.

Название *цеолит*, означающее в переводе «кипящий камень», дал шведский химик-минералог в 1756 г. Аксель Фредрик Кронштедт, который во время экспериментов с гидратированным алюмосиликатом (стильбитом) обратил внимание на то, как при нагреве камня тот вспучился — происходил процесс десорбции (регенерации) стильбита. На рис. 6.12 (см. вклейку) представлен гранулированный синтетический цеолит.

Каждому виду цеолитов характерны уникальные свойства:

1. Селективно поглощать определенные вещества из газа, жидкости и регенерироваться при повышении температуры.
2. Ионообменные свойства, подобно ионообменным смолам, которые существенно дороже.
3. Каталитические — ускорить процесс прохождения химической реакции при их наличии.
4. Стойкость в кислой среде и высокой температуре.

По внешнему виду цеолит — это светлый минерал с различными оттенками, от зеленоватого до коричневого.

Структура минерала цеолита схожа с пчелиной сотой и состоит из множества каналов с размерами молекул. Минерал цеолита состоит из воды (до 10 %) и различных элементов (до 84 химических элементов — катионов, которые селективно замещают различные ионы из раствора), где:

- 75–75 % — это аниониты кремния,
- 10–15 % — это аниониты алюминия;
- остальные примеси кальция, калия, магния, железа, натрия, титана, меди, кобальта, цинка и т. д.), которые располагаются на внутренней поверхности полостей, каналов, но не в самой кристаллической решетке. Эти примеси подвижны, и одни могут вступать в ионообменные процессы и замещаться другими примесями.

Кристаллическая структура минерала цеолита — это каркас из тетраэдров (оксиды кремния (Si) и алюминия (Al)), в вершине которого находится атом кислорода, который также становится вершиной для соседнего тетраэдра. Такая структура способствует созданию каркаса с полостями, каналами (не выше 2 нм), где могут располагаться самые разные атомы, ионы, молекулы (чаще всего молекулы  $H_2O$ ). Каркас цеолита имеет отрицательный заряд, и этот отрицательный заряд компенсируется положительными зарядами, катионами щелочных, щелочноземельных металлов, которые находятся в полостях-сотах. Диаметр каналов, пор минерала цеолита определяется соотношением анионитов кремния и анионитов алюминия и типом щелочных или щелочноземельных металлов (катионов).

То есть цеолиты выступают не только как селективные адсорбенты, но и молекулярными ситами, так как молекулы, диаметр которых

больше критического диаметра полости, не смогут войти в адсорбционную полость молекулы цеолита, или селективное поглощение из смеси газа молекул «вредного» вещества происходит в полостях цеолита, у которых критический диаметр меньше диаметра входной полости.

Наиболее простая структура свойственна каркасному силикату — содалиту. На нашей планете обнаружено пять модификаций содалита: гаюин ( $6\text{NaSiAlO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4$ ), гидросодалит ( $6\text{NaSiAlO}_4 \cdot 2\text{NaOH}$ ), нозеан ( $6\text{NaSiAlO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ ), лазурит ( $4\text{NaSiAlO}_4 \cdot 2\text{Na}_2\text{S}$ ), хлорсодалит ( $6\text{NaSiAlO}_4 \cdot \text{NaCl}$ ).

Свойства цеолитов напрямую зависят от их каркасной структуры. Для описания каркасной структуры цеолита относительно размеров пор, системы каналов, используют значения для 8-, 10- или 12-членных колец, диаметры которых равны соответственно 0,41, 0,55 и 0,74 нм, относительно радиуса молекулы кислорода (которая равна 0,135 нм). Пористая структура цеолита может быть как одно-, так и двух- или трехмерной, где каналы взаимосвязаны. Все эти особенности внутренней структуры цеолита (диаметр, форма каналов, окон (полостей)) влияют на адсорбционные свойства цеолита, и, соответственно, при производстве искусственных цеолитов нужно задавать исходные параметры выпускаемой продукции — адсорбционные и каталитические свойства.

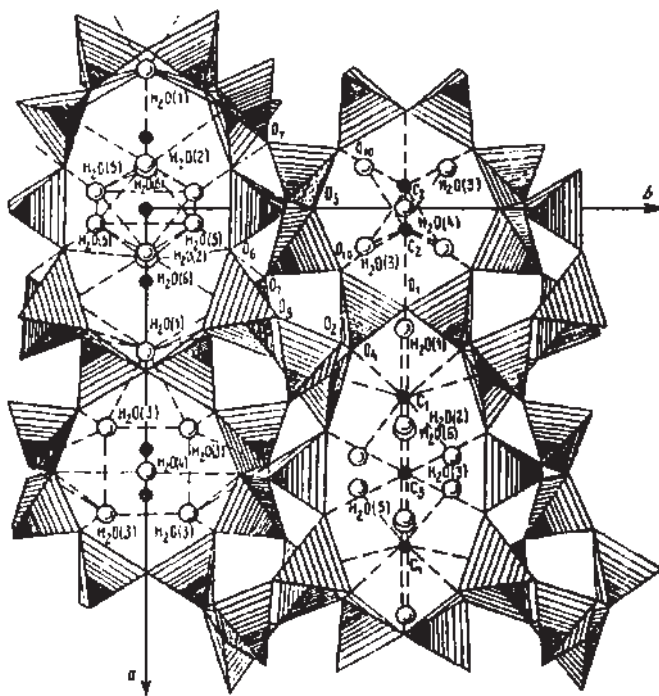


Рис. 6.13. Фрагмент каркаса клиноптилолита

Т а б л и ц а 6.6

## Классификация цеолитов

Структурные группы и цеолиты	Идеализированный химический состав	Число тетраэдров, образующих полости (окна)	Размер окон, нм
Анальцим	$\text{Na}(\text{AlSi}_2\text{O}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$		
<i>Группа натролита</i>			
Натролит	$\text{Na}_2(\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	8	0,26–0,39
Томсонит	$\text{NaCa}_2(\text{Al}_5\text{Si}_5\text{O}_{20}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	8	0,26–0,39
Эдингтонит	$\text{Ba}(\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	8	0,35–0,39
<i>Группа шабазита</i>			
Шабазит	$\text{Ca}_2(\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{24}) \cdot 13\text{H}_2\text{O}$	8	0,37–0,50
Гмелинит	$\text{Na}_2(\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	12	0,69
Эрионит	$(\text{Ca}, \text{K}_2, \text{Mg})_{4,5} \cdot (\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	8	0,36–0,48
Левинит	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	8	0,35–0,51
<i>Группа филлипсита</i>			
филлипсит	$(\text{K}, \text{Na})_5(\text{Al}_5\text{Si}_{11}\text{O}_{32}) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	8	0,28–0,48
жисмондит	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	8	0,28–0,49
<i>Группа гейландита</i>			
Брюстерит	—	8	0,23–0,50
Гейландит	—	8	0,24–0,61
Стильбит	—	8	0,27–0,57
<i>Группа морденита</i>			
Морденит	$\text{Na}(\text{AlSi}_5\text{O}_{12}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	12	0,67–0,70
		8	0,29–0,57
Дакиардит	$(\text{Na}_2\text{Ca})_2(\text{Al}_4\text{Si}_{20}\text{O}_{48}) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	10	0,37–0,67
		8	0,36–0,48
Эпистильбит	-	10	0,32–0,53
	-	8	0,37–0,44
Феррьерит	-	10	0,43–0,55
	-	8	0,34–0,48
Бикиатит	-	8	0,32–0,49
<i>Группа фожазита</i>			
Фожазит	$(\text{Na}_2\text{Ca})_{30}(\text{Al}, \text{Si})_{192}\text{O}_{384} \cdot 260\text{H}_2\text{O}$	12	0,74
Полингит	—	8	0,39

Природные цеолиты классифицируются по структурному признаку (сходству) (табл. 6.6). Классификация цеолитов носит чисто условный характер и усложняется способностью селективно замещать свои катионы ( $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и др.) из внутренних полостей на ионы газа или раствора жидкости (ионный обмен). Эта селективность,

характерная для цеолитов, входит в противоречие с установленными закономерностями для существующих ионообменников. Поэтому условный характер объясняется малоизученностью основных свойств, структуры цеолитов, связанных с существующими трудностями проведения точных измерений из-за малых размеров монокристаллов — 5–100 мкм при криогенных и высоких температурах, наличием различного количества молекул воды в полостях и каналах минерала в зависимости от месторождения. Установлено, что кристаллы клиноптилолита могут иметь в своем составе от 15 до 34 молекул воды на элементарную ячейку в зависимости от месторождения.

Эти и другие сложные процессы, протекающие в минерале цеолита, и в том числе трудности экспериментального характера, и являются причинами малоизученности физико-химических свойств цеолитов.

Получить 100 % -ный клиноптилолит невозможно даже в лабораторных условиях, так как всегда имеются сопутствующие примеси. Поэтому для изучения химико-физических свойств клиноптилолита работают с образцами, содержащими 95–98 % клиноптилолита, и такие минералы принято считать эталонными (мономинерал).

Установлено, что прогретый до температуры 500 °С клиноптилолит (с месторождения в Амурской области) все еще в своем каркасе содержит до 1 масс % воды. Оставшаяся вода покидает минерал только при температурах 600–700 °С.

По внешнему виду микроскопической структуры цеолиты делятся на:

- *волокнистые* — такую структуру имеют такие минералы, как натролит, сколецит, гоннардит, морденит, жисмондин и др.;
- *пластинчатые* — такую структуру имеют минералы: стильбит, брюстерит, гейландит и др.;
- *изометрические* — такую структуру имеют такие минералы, как шабазит, филлипсит, гармотом, фюзит, гмелинит, дакиардит клиноптилолит и др.

Разведанные запасы природных цеолитов в мире составляют около 1,6 млрд т, а ежегодная добыча цеолитов составляет ~3 млн т/год. Основные месторождения в РФ рассредоточены в разных регионах огромной страны, как на Западе, так и на Севере, Востоке — в настоящее время выявлено около 50 месторождений цеолита. Вот некоторые регионы, где открыты наиболее крупные месторождения цеолитов: Орловская область (Хотынецкое), Татарстан (Татарско-Шатрашанское), Красноярский край (Сахаптинское, Пашенское), Амурская область (Куликовское и Вангинское), Чукотский АО (Пастбищное), Камчатская область (Ягоднинское) и в других регионах, т. е. минерал достаточно распространенный и добыча не требует больших капитальных затрат в связи



с тем, что минерал всегда залегает неглубоко и, соответственно, его цена не столь высока.

В РФ 85 % общих разведанных запасов цеолита — это клиноптилолитовый минерал с  $\frac{\text{Si}}{\text{Al}} > 4$ , который термостоек до  $t = 700^\circ\text{C}$  и устойчив к ионизирующим излучениям. Клиноптилолит — это один из наиболее востребованных сорбентов из-за своей селективности и молекулярно-ситового действия по отношению к некоторым газам и жидким веществам.

К высококремнистым цеолитам с соотношением  $\frac{\text{Si}}{\text{Al}} > 3$ , обладающим практической ценностью и соответствующей высокой сорбционной и ионообменной емкостью, стойкостью к высокой температуре и ионизирующим излучениям, каталитической активностью, стойкостью к агрессивным средам), относится небольшая группа минералов, и в том числе минерал клиноптилолит.

Учитывая доступность и уникальные свойства, цеолит очень востребован и используется в разных областях народного хозяйства (в медицине, нефтяной и газовой отрасли, химической промышленности и т. д.).

Например, в процессах очистки газа от кислых компонентов имеет-ся возможность совмещать с процессом глубокой осушки газа.

Поэтому технологический процесс доочистки от следов кислых газов, меркаптанов следует за установкой очистки смеси газа от кислых компонентов растворами аминов.

В настоящее время на рынке имеются пять востребованных типов цеолитов общего назначения. В РФ принята классификация с двухзначным обозначением: первая буква — это катион, составляющий решетку цеолита (K, Na, Ca), а следующая буква обозначает тип кристаллической решетки цеолита (A или X).

В США для цеолитов типа A принята несколько другая классификация цеолитов: первые цифры — это размер диаметра (полости) цеолита (табл. 6.7).

Таблица 6.7

Классификация в РФ	КА	NaA	CaA	CaX	NaX
Классификация в США	3A	4A	5A	10X	13X
Диаметр входного окна, нм	0,3	0,4	0,5	0,8	0,9

Предложенная классификация, характеризующая свойства цеолитов для практического их применения, представлена в табл. 6.8.

Характеристики гранулированных цеолитов, производимых в РФ, представлены в табл. 6.9.



Таблица 6.8

## Классификация цеолитов

Тип цеолита	Вещества, селективно поглощающие данным цеолитом	Вещества, которые не поглощаются данным цеолитом
КА	H <sub>2</sub> O, NH <sub>3</sub> . Нашло применение при осушке нестойких веществ, которые способны к полимеризации	Изобутан, пропан и другие изопарафины, изоспирты, ароматические углеводороды; вещества с размером молекул выше >0,4 нм
NaA	Селективно поглощает из смеси газа NH <sub>4</sub> , CH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> S, CO <sub>2</sub> , CO, O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , CS <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , Ne, Kr, Xe, Ar, ацетиленовые углеводороды у которых размер молекул не выше 0,4 нм. Углеводороды с числом атомов углерода более 3 в молекуле углеводорода не адсорбируются	
CaA	Спирты только нормального строения, органические соединения с числом атомов углерода в молекуле, равным двум (этиловый спирт, этиламин, диборан и др.), метил- и этилмеркаптаны. Характеризуются высокой стойкостью в кислой среде, и поэтому цеолит CaA применяют для селективного поглощения кислых компонентов из смеси газа	Изобутан, пропан и другие изопарафины, изоспирты, ароматические углеводороды; вещества с размером молекул выше >0,4 нм
CaX, NaX	Все типы углеводородов, органических, сернистых, азотистых и кислородных соединений (тиофен, меркаптаны, фуран, хиолин, диоксан, пиридин и др.); галогензамещающие углеводороды (хлороформ, фреоны, четыреххлористый углеводород.), пентаборан и декаборан	Ароматические углеводороды и их производные с разветвленными радикалами

Таблица 6.9

## Характеристики гранулированных цеолитов, производимых в РФ

Показатели цеолита	Тип цеолита	
	А	Х
Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	0,68–0,78	0,62–0,72
Диаметр зерна цеолита (цилиндры, таблетки, шарики), мм	2–4	2–4
Предел прочности гранул при сжатии, кгс/мм <sup>2</sup>	0,8–1,5	0,6–1,2
Динамическая влагоемкость, мг/см <sup>3</sup>	90–140	100–160

*Морденит.* Для очистки смеси газа от кислых компонентов используют цеолиты — минерал морденит с высоким соотношением  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 8,3\text{--}10,7$  с тетраэдрической структурой, где каждый атом кремния или алюминия находится в окружении четырех атомов кислорода. Минерал морденит адсорбирует вещества, у которых критический диаметр не выше 0,4 нм.

В РФ месторождения морденита ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) находятся в Крыму (район Карадага), Сибири (бассейн Нижней Тунгуски), на Дальнем Востоке (исток реки Коман). Обозначают морденит буквой М, например, КМ, NaM, CaM и т. п.

Синтетические мордениты термостойки до температуры 800 °С (NaM) и кислотостойки.

*Эрионит.* Еще одним кислотостойким (при pH до 2) цеолитом является эрионит (NaЭ, КЭ и т. п.), где соотношение  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 6\text{--}7,4$  с полостью: диаметр 0,63 нм и длиной 1,51 нм. Эффективная полость эрионита равна 0,45–0,54 нм, общий объем полостей, способных селективно поглощать, составляет 0,21 см<sup>3</sup>/г.

Эрионит термостоек до температуры 650–700 °С, а после декатионирования — замещения катионов калия (или натрия) на катионы кальция (или магния) термостойкость увеличивается до 800 °С, а адсорбционная емкость на 30 %.

*Цеолит типа L* — также является термостойким (не выше 700 °С) кислотостойким цеолитом (калиевый алюмосиликат KL), где соотношение  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 5\text{--}7$ . Общий объем полостей, способных селективно поглощать влагу, у цеолита KL в 2 раза ниже, чем у цеолита NaX.

У водородной формы HKL (декатионированного цеолита) общий объем полостей, способных селективно поглощать влагу, увеличивается на 35 % по сравнению с исходным цеолитом KL.

Декатионированный цеолит L широко используется как катализатор при реакциях крекинга углеводородов.

### Силикагели

Силикагель (см. вклейку, рис. 6.14) также является одним из эффективных твердых, пористых сорбентов, имеющих большую внутреннюю поверхность, которая селективно поглощает пары воды, органических веществ (ацетона, бензола, бензина, толуола и пр.), а также другие вещества из смеси газа и из смеси различных растворов.

Химическую формулу силикагеля можно выразить  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , выпускается более ста сортов в виде твердой сферической формы, характерные цвета от бесцветного (стекловидного) до темного.

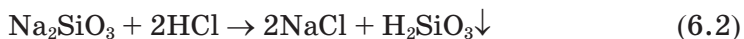
Выпуск силикагеля в РФ регулируется государственным стандартом (ГОСТ 3956–76) и классифицируется:

- по геометрической форме — кусковые или гранулированные;
- по размерам пор (мелкопористые или крупнопористые).
- по размерам зерен (мелкие или крупные).

Согласно ГОСТ 3956–76, силикагели имеют следующее буквенное обозначение:

- первая буква показывает размер гранул (А — активированный, М — мелкий, К — крупный, Ш — шихтовый);
- вторая буква — это всегда С (силикогель);
- третья буква — это размер пор (М — мелкопористый, К — крупнопористый);
- четвертая буква показывает форму частиц (К — кусковой, Г — гранулированный).

Силикагель получают подкислением (кислотами  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) водного раствора силиката щелочных металлов последующим удалением из раствора (промывкой) соли щелочного металла и осушкой, обезвоживанием полученного кремнезема  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  (геля), и в итоге получают исходный высушенный гель (затвердевший) — силикагель с  $\text{pH} > 5\text{--}6$ :



Впервые силикагель нашел широкое применение как сильный сорбент для очистки воздуха в противогазах во время Первой мировой войны.

Промышленный способ производства силикагеля впервые был описан (запатентован в 1918 г.) профессором химии А. Патриком из университета Джонса Хопкинса (США). Некоторые свойства силикагелей представлены в табл. 6.10–6.11.

Внутренняя пористая поверхность силикагеля может иметь удельную поверхность до  $1000 \text{ м}^3/\text{г}$ .

Преимущества силикагеля:

- высокая поглотительная (сорбционная) емкость;
- инертен и не способствует коррозии технологического оборудования;
- низкая температура регенерации ( $110\text{--}200^\circ\text{C}$ ) и, соответственно, низкие энергозатраты;
- высокая механическая прочность;
- низкая себестоимость силикагеля;
- пожаробезопасность и взрывобезопасность.

Таблица 6.10

## Технический силикагель марки КСМГ

Показатели	Требования по ГОСТ 3956–76, Силикагель КСМГ, высший сорт
Внешний вид: силикагель КСМГ имеет стекловидные зерна овальной, сферической формы, цвет — от белого до бесцветного	
Массовая доля зерен, %, при размере зерен 3–5 мм	94
Механическая прочность, %, не менее	98
Насыпная плотность, г/дм <sup>3</sup> , не менее	760
Влагоемкость, %, не менее при относительной влажности:	
20 %	9,5
40 %	18,5
60 %	30
Массовая доля потери при высушивании, %, не более	8

Таблица 6.11

## Технический силикагель марки КСКГ

Показатели	Требования по ГОСТ 3956–76, силикагель КСКГ, высший сорт
Внешний вид: силикагель КСМГ имеет стекловидные зерна овальной, сферической формы, цвет — от белого до бесцветного	
Массовая доля зерен, %, при размере зерен 3–5 мм	94
Механическая прочность, %, не менее	86
Насыпная плотность, г/дм <sup>3</sup> , не менее	400
Влагоемкость, %, не менее при относительной влажности 100 %	70
Массовая доля потери при высушивании, %, не более	5

Благодаря своим уникальным свойствам, силикагель нашел широкое применение как в промышленности, так и в быту. Вот некоторые области использования силикагеля:

1. Для осушки природных газов, водорода, воздуха «КИП и А», азота, хлора, углекислого газа, кислорода и других промышленных газов.
2. Как сорбент платиновых металлов.
3. Для селективной очистки и осушки различных жидкостей от «вредных примесей», например, сорбция смол и влаги из нефти, очистка от соединений серы продуктов дистилляции нефти, или осушка масла и очистка промышленных сточных вод от тяжелых металлов и др.

4. Как катализатор для интенсификации органических реакций.
5. Для адсорбции паров полярных веществ (ацетона, бензола, спиртов, эфиров и др.), радиоактивных изотопов.
6. В медицине при различных интоксикациях, как адсорбент для селективного поглощения радона и его изотопов.
7. Для консервации и защиты технологического оборудования от коррозионных процессов, различных изделий (изделия из кожи, пищевых продуктов).

Силикагель не рекомендуется использовать в процессах осушки смеси газа с непредельными углеводородами, бутанами и углеводородами выше бутана, хотя эти углеводороды легко сорбируются силикагелем. Не рекомендуются из-за того, что при регенерации (при высокой температуре) вышеперечисленные углеводороды (как и растворы аминов, гликолей) с продуктами их разложения забивают поры силикагеля, соответственно снижает поглотительную способность силикагеля.

Для своевременного проведения таких процессов, как регенерация силикагеля, используют цветовые индикаторы, т. е. такие, которые при насыщении влагой меняют свой цвет, например хлорид кобальта. Эта соль при насыщении влагой меняет свой цвет темно-синий на светло-розовый.

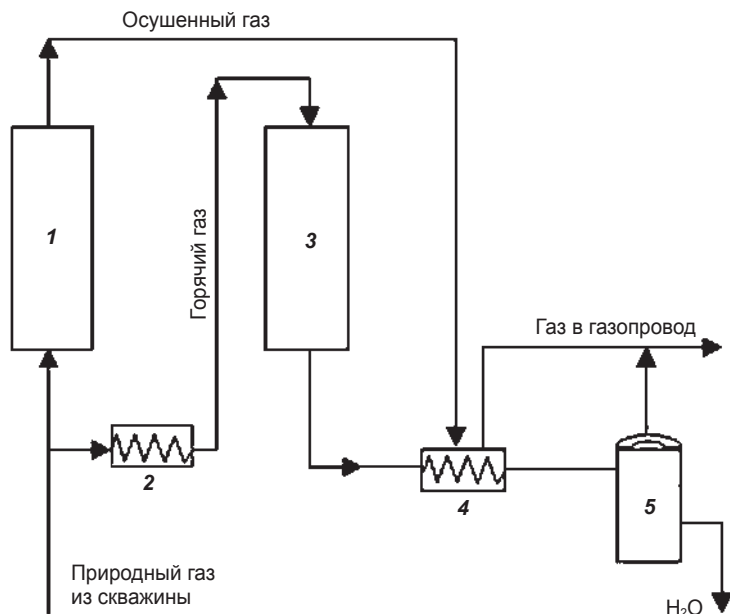
#### **Технологические схемы установки осушки природного газа твердыми поглотителями (силикагелями, цеолитами)**

Принципиальной разницы в технологической схеме осушки газа цеолитами или силикагелем нет (рис. 6.15, 6.16). Этим технологическим схемам свойственна простота управления. Отличия есть в процессе регенерации — цеолиты регенерируются при более высоких температурах, и срок службы цеолитов — 2–3 года.

##### *Описание технологической схемы осушки газа*

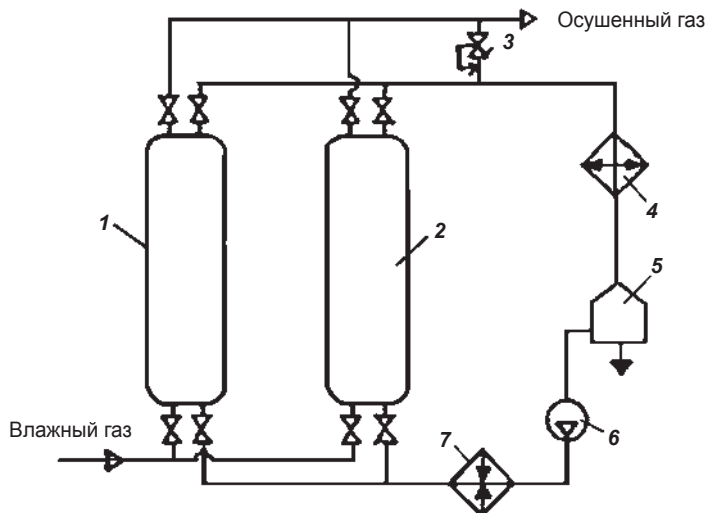
Влажный исходный газ направляется в низ адсорбера 1 и проходит через твердый слой поглотителя вверх. При прохождении слоя адсорбента в течение 12–16 часов газ осушается и выводится в магистральный газопровод через верх адсорбера 1.

Через 12–16 часов осушки газа на адсорбере 1, автоматически влажный газ подается на осушку на резервный адсорбер 2, а адсорбер 1 автоматически выводится на регенерацию. Для этого небольшую часть (менее 10 %) осушенного газа регулятор давления 3 воздушодувкой 6 подают в теплообменник 7 и с температурой 180–200 °С направляют на регенерацию адсорбента в адсорбере 1 в течение 6–8 часов. Газ с адсорбера 1 с влажным газом направляется в холодильник-конденсатор



**Рис. 6.15.** Принципиальная схема осушки газа цеолитами на промысле:

1 — адсорбер в процессе осушки газа; 2 — подогреватель газа при регенерации; 3 — адсорбер в процессе десорбции — регенерации; 4 — теплообменник; 5 — сепаратор влаги



**Рис. 6.16.** Принципиальная схема установки осушки газа твердыми адсорбентами:

1, 2 — адсорберы с твердыми поглотителями; 3 — регулятор давления типа «после себя»; 4 — холодильник-конденсатор; 5 — сепаратор; 6 — газодувка; 7 — теплообменник (электрический подогреватель или печь)

4. В сепараторе 5 из насыщенного газа отбивается капельная жидкость, а газ снова направляется на регенерацию твердого адсорбента. После регенерации твердого адсорбента адсорбер 1 подлежит охлаждению до температуры окружающей среды в течение 7–9 часов. Потом процесс осушки и регенерации снова повторяются.

## 6.4. УСТАНОВКА ОСУШКИ И ОТБЕНЗИНИВАНИЯ ГАЗА

В настоящее время не менее актуальным является не только технологический процесс осушки газа, но и процесс отбензинивания попутного нефтяного газа (ПНГ) на месторождениях нефти или углеводородного конденсата, так как в газовой фазе наряду с метаном оказываются такие ценные компоненты для химической промышленности, как этан, пропан, бутан.

Отбензинивание газа — это технологический процесс с применением различных способов по извлечению из природного газа этана, пропана, бутана и частично пентана. Процесс этот осуществляется в основном на газоперерабатывающих заводах, и редко когда это получается на промыслах. В результате отбензинивания газа мы получаем товарный газ и нестабильный углеводородный конденсат в составе этана, пропана, бутана и частично с пентаном.

Наиболее отработанными технологиями по отбензиниванию ПНГ являются низкотемпературные процессы, в основе которых заложены различные температуры кипения у различных углеводородных газов:

- Низкотемпературная сепарация (НТС) — технологический процесс для разделения ПНГ на углеводородный конденсат и товарный газ с использованием низких температур.
- Низкотемпературная конденсация (НТК) — технологический процесс изобарного снижения температуры ПНГ при постоянном давлении до появления (конденсации) жидкой фазы.
- Низкотемпературная ректификация (НТР) — технологический низкотемпературный процесс, основанный на снижении температуры (различными способами) до конденсации из ПНГ этана, пропана, бутана и частично пентана и последующая подача этой жидкости (смеси сжиженных газов) на ректификационную колонну для их разделения по фракциям.

Существующие способы снижения температуры ПНГ для отбензинивания ПНГ (или газа с газоконденсатных месторождений):

- Дросселирование. При понижении давления ПНГ процесс сопровождается снижением температуры в дроссельном вентиле (эффект Джоуля–Томпсона) и эффект является не самым эффективным.

- Применение холодильных циклов, где в качестве хладагента используются углеводороды: метан, пропан, пропилен, фреоны и др. Необходимым условием эффективной работы холодильной установки является наличие тепловой энергии.
- Турбодетандер — это лопаточная турбинная машина с непрерывным действием, с помощью которой происходит расширение газа с целью наиболее эффективно снижать температуру исходного газа ниже минус 20 °С.
- Комбинация всех вышеперечисленных способов.

Наибольший интерес представляет технологическая схема осушки ПНГ со следами кислых компонентов и отбензинивание этой смеси газа (от  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_4H_{10}$ ,  $C_5H_{12}$ ).

Как правило, газ с установок аминовой очистки от кислых компонентов направляют на установку осушки и отбензинивания ПНГ.

Описание схемы осушки и отбензинивания ПНГ:

ПНГ направляется в низ колонны  $CO_2$  с насадкой (кольца Рашига или Палля), а сверху в колонну подается техническая вода для отмывки газа от капельной жидкости аминового раствора.

Первый поток промытого ПНГ с верха колонны  $CO_2$  поступает на охлаждение в трубное пространство теплообменника  $E01$ . Температуру газа снижают до 20 °С холодным потоком осушенного и отбензиненного газа.

Второй поток промытого ПНГ направляют в межтрубное пространство кожухотрубчатого теплообменника  $E03$  для охлаждения до 25–30 °С.

Охлажденный поток насыщенного ПНГ с теплообменников  $E01$ ,  $E03$  единым потоком направляется в вертикальный сепаратор  $B01$ , где отбивается капельная жидкость и с температурой 25 °С поступает на блок глубокой осушки — на адсорберы  $B05$  А/В с молекулярными ситами. Молекулярные сита (цеолиты) работают в режиме: один адсорбер находится в режиме адсорбции до концентрации влаги до 1 ppm, а другой адсорбер — в режиме регенерации.

Для исключения пристеночного эффекта желательно, чтобы высота каждого слоя цеолита в адсорбере была не выше 2,3 м.

В блок осушки ПНГ входит два адсорбера  $B05A/B$  (или три адсорбера) и трубчатые печи  $F01/F11$  для прогрева до 270–300 °С ПНГ.

Для очистки от механической пыли после адсорберов  $B05A$  ПНГ направляется на механические фильтры  $FL01A(B)$  с последующим охлаждением газа в теплообменниках  $E04$ ,  $E02$ . С этой же линии предусмотрена схема подачи газа на прогрев в печи  $F01(F11)$  — для регенерации адсорбера  $B05B$ .



Для исключения образования кристаллогидратов в трубопроводах и аппаратах в процессе отбензинивания на линии потока осушенного газа предусматривают дроссельную шайбу для создания перепада давления до 0,1 МПа и последующей подачи перед дроссельной шайбой осушенного газа в метанольный испаритель.

За дроссельной шайбой ПНГ из метанольного испарителя с парами метанола вновь входит в основной поток ПНГ.

Основной поток ПНГ направляется на два параллельно работающих теплообменника-охладителя E04, E02A/B:

1. В межтрубное пространство теплообменника E04, который охлаждается обратным потоком широкой фракцией легких углеводородов (ШФЛУ) с температурой минус 85–90 °С.

2. В трубное пространство теплообменника E02A/B, который охлаждается обратным потоком отбензиненного осушенного газа, с температурой минус 78–82 °С.

На выходе ПНГ с теплообменников должен иметь температуру минус 48–52 °С, затем он направляется в вертикальный сепаратор B02.

### Блок отбензинивания газа

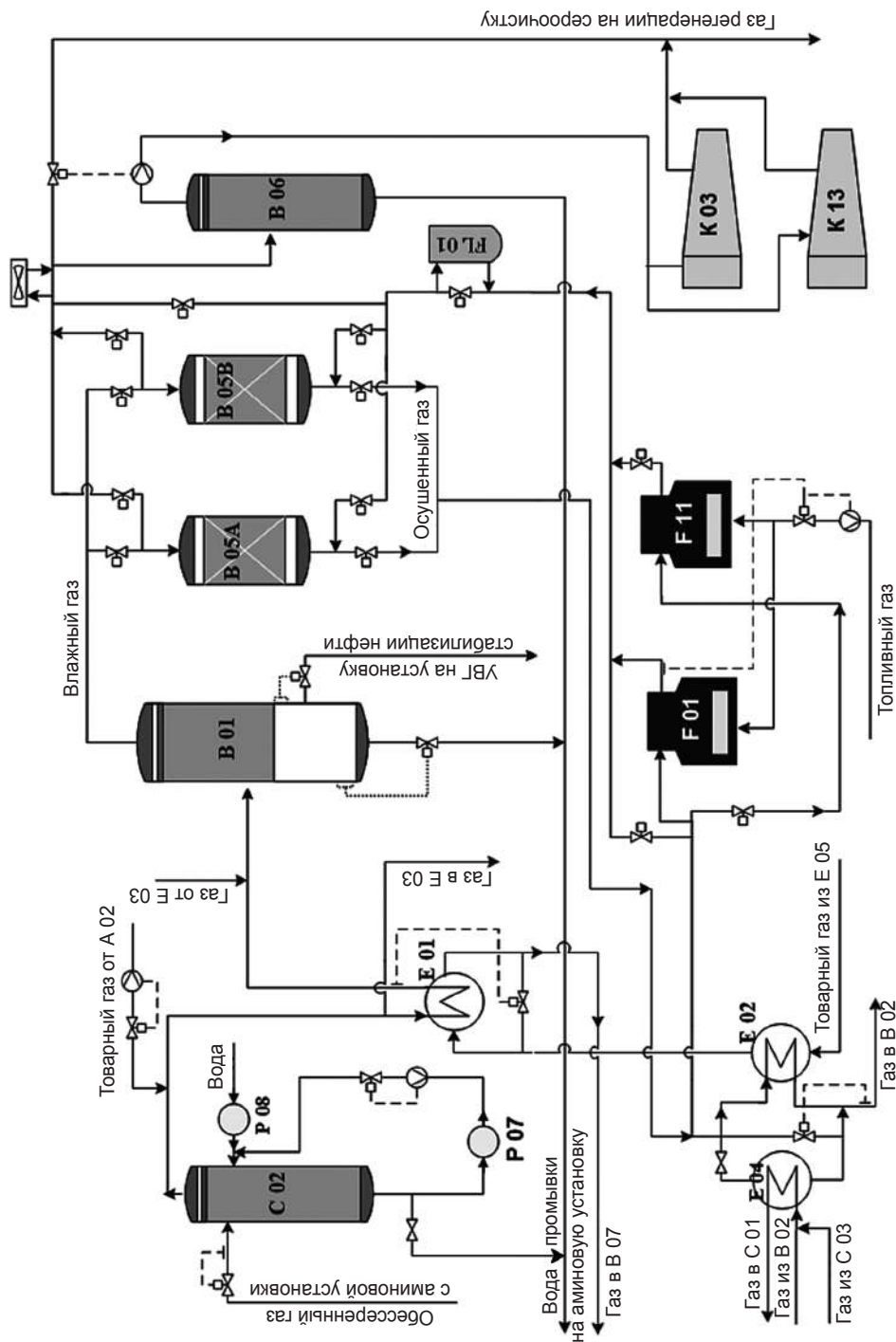
Конденсат из B02 и C03 направляется в трубное пространство теплообменника E04, а затем подается в деэтанализатор C01 (рис. 6.17, 6.18).

Газ с верха вертикального сепаратора B02 направляется с давлением 6,1 МПа на всас турбодетандера KТ01А, где за счет изоэнтروпического расширения газа на лопатках детандера снижается давление до 1,8 МПа и, соответственно, газ снижает свою температуру до минус 103 °С и ниже. Это приводит к конденсации пропан-бутановой фракции, которая за счет перепада давления направляется в колонну с 7 тарелками клапанного типа C03, где происходит разделение на газовую и жидкостную фазу.

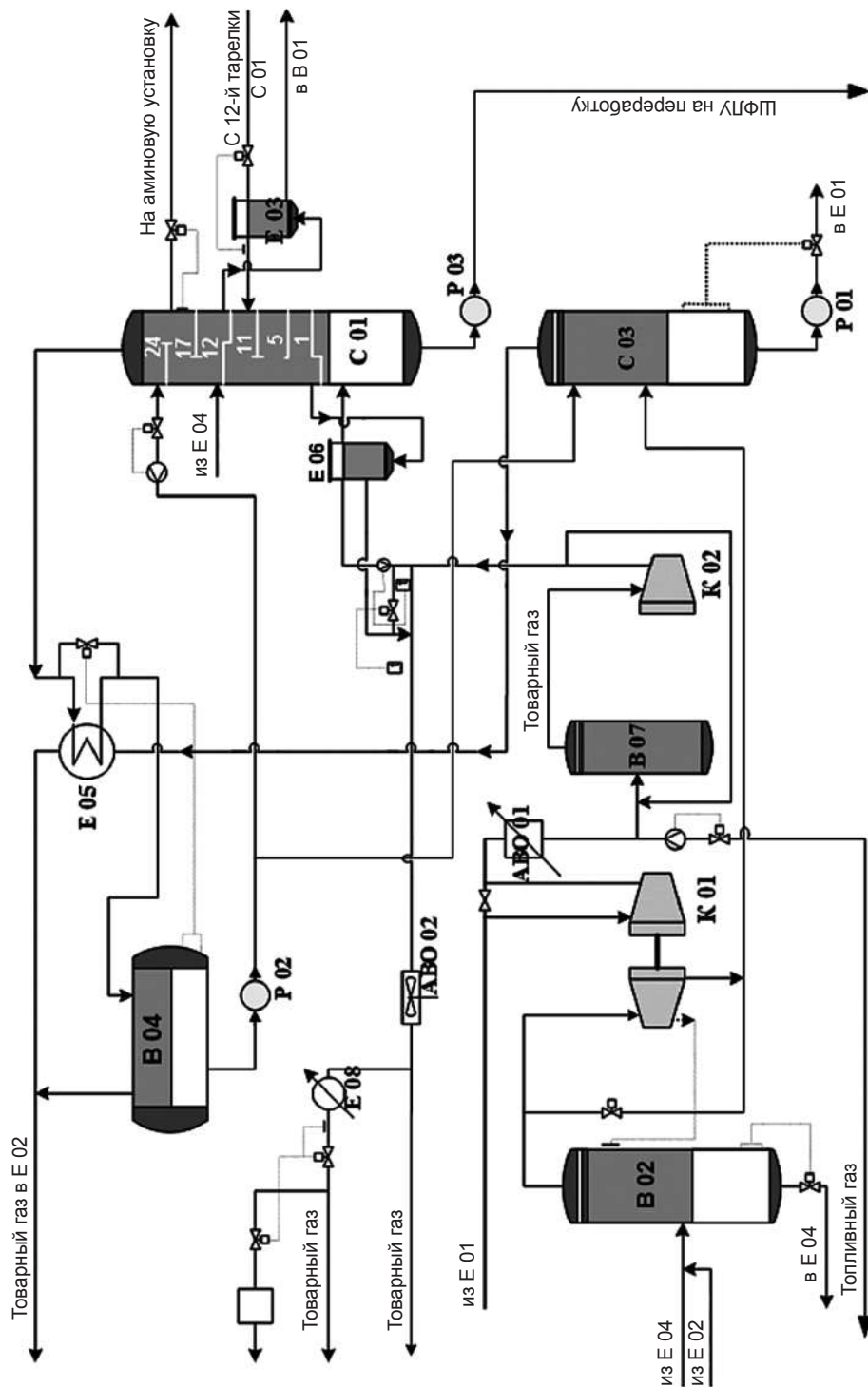
В процессе изоэнтропического расширения газа для снижения температуры газа ниже 103 °С наиболее оптимальным является использование кинетической энергии сжатого газа на детандере для привода спаренного с детандером центробежного компресса K01А.

Газожидкостная смесь после детандера направляется под первую тарелку колонны C03, где происходит разделение на жидкую и газовую фазу.

Смесь газа, проходя с низа колонны C03 на верх, вступает в массообменные процессы на тарелках с жидкими углеводородами (этановая фракция), подается как орошение на верх колонны насосами P02A/B из рефлюксной емкости B04. Жидкость, стекая по тарелкам с верха колонны, абсорбирует, насыщается из газа меркаптанами, сероокисью углерода (COS), собирается в кубе колонны C03.



**Рис. 6.17.** Принципиальная схема осушки газа на установке отбеливания газа (часть 1)



**Рис. 6.18.** Принципиальная схема сжижения газа на установке отбензинивания газа (часть 2)

Сжиженные углеводороды с куба колонны С03 откачиваются насосом Р01А/В и через теплообменник Е04 (трубное пространство), с сжиженными углеводородами из В02 направляются в ректификационную колонну (деэтанализатор) С01 с 24-клапанными тарелками.

Газ с температурой ниже минус 103 °С из колонны С03 направляется в теплообменник (в межтрубное пространство) Е05, где подогревается газом с деэтанализатора С01 до минус 84 °С и последовательно проходит межтрубное пространство теплообменников Е02А/В, Е01, где нагревается соответственно осушенным газом до температуры плюс 9–16 °С и 38–44 °С и направляется на всас компрессора К01А.

Процесс ректификации ШФЛУ в колонне С01 проходит за счет орошения на 24-ю тарелку и создания нисходящего потока с низа колонны за счет подогрева ШФЛУ рибойлерами Е03, Е06 на двух уровнях.

В трубное пространство теплообменника рибойлера Е03 жидкость поступает с 12-й тарелки ректификационной колонны С01 с температурой не более +16 °С.

Отбензиненный газ на компрессоре К01 компримируется спаренным турбодетандером до 2,1 МПа и поступает на охлаждение в аппарат воздушного охлаждения (АВО) А01 с последующей подачей товарного газа по схеме: → сепаратор В07 → компрессор К02 и с давлением 6,0 МПа в систему товарного магистрального газопровода, предварительно проходя охлаждение в АВО А02 до температуры 65 °С, затем поступает в холодильный Е08, где снижается температура до 40 °С.

Для более рационального использования тепловой энергии компримирования разогретую часть газа на нагнетании компрессора К02 направляют в теплообменник (рибойлер) Е06 (в межтрубное пространство для разогрева куба ректификационной колонны С01) с температурой 165 °С, а затем поток газа, объединившись с другой частью газа с К02, подается на охлаждение в АВО А02 и с температурой 65 °С направляется потребителю как товарный газ.

### Пути совершенствования схемы отбензинивания газа

1. Совмещать процессы отбензинивания газа с производством сжиженного природного газа. Затраты минимальны, а эффект не маленький.

2. Для собственных нужд производства на ГПЗ часть товарного газа с давлением 6,0 МПа дросселируется через клапан (обогреваемый) для получения топливного газа давлением 0,3–0,6 МПа. Необходимо максимально использовать энергию высокого давления, например, для выработки электроэнергии и т. д.

## СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ СМЕСИ ГАЗОВ С КИСЛЫМИ КОМПОНЕНТАМИ

Селективная очистка газовой смеси на мембране (перегородке) от кислых компонентов происходит из-за различной проницаемости различных газов на газоразделительном слое мембраны. Движущей силой технологического процесса разделения газовой смеси является разность парциальных давлений компонентов газа до мембраны и после мембраны. Эффективность применения мембранной технологии оценивается по двум параметрам: селективности и проницаемости.

Внедрение мембранного процесса очистки природного газа на промысле имеет свои преимущества:

- Природный газ с забоя скважин выходит под высоким давлением.
- Обогащенный кислыми компонентами газ на мембране можно снова использовать для поддержания пластового давления (ППД).
- Получаем товарный газ (очищенный и осушенный), согласно ГОСТ ОСТ 51.40–93 «Газы горючие природные, поставляемые и транспортируемые по магистральным газопроводам».

Для очистки природного и ПНГ от кислых компонентов использование мембранных методов предоставляет возможность предварительно удалить основную массу примесей из газовой смеси (тяжелые углеводороды, влагу, кислые газы), а затем провести более тонкую доочистку газа с использованием абсорбционных или адсорбционных методов. Применение комбинированного двухступенчатого способа очистки газа (вначале мембранный способ, а затем доочистка диэтаноламином (ДЭА)) показывает, что капитальные + эксплуатационные затраты гораздо ниже (более чем на 30%), чем на абсорбцию водными растворами ДЭА. Использование комбинированных методов особенно эффективно при концентрации  $\text{CO}_2$  в газовой смеси более 20% об.

В США широко используются мембранные процессы в нефтяной и газовой отрасли для повышения нефтеотдачи закачкой в пласт  $\text{CO}_2$ . Мембранные технологии в США производят такие известные компании, как Air Liquid, Dow Chemical, Air Products, DuPont, Monsanto, Union Carbide и др.

Тем не менее мембранная технология очистки газов от кислых компонентов по ряду причин (нет внедренных пилотных проектов с большой производительностью) не нашла такого широкого внедрения, как абсорбционные и адсорбционные методы.

I. Мембранная технология разделения газов широко используется во всем мире для извлечения азота из воздуха, выделения водорода из водородсодержащих газовых смесей, углекислого газа и воды из природного газа.

В основе этого спектра применений лежит хорошо изученная «традиционная» мембрана, которая позволяет прекрасно справляться с вышеперечисленными задачами, но не может быть применена для разделения газов, содержащих тяжелые углеводороды, которые разрушают и/или пластифицируют «традиционные» мембраны.

Кроме того, подготовленный такими мембранами газ необходимо дополнительно компримировать, так как при разделении на «традиционных» мембранах происходит значительная потеря давления продуктового потока.

Принцип мембранного разделения смеси газов основан на различных размерах молекул смеси газов и, соответственно, проникании и прохождении компонентов смеси газов через полимерную мембрану за счет перепада парциальных давлений газа по обе стороны мембраны. Отличительными особенностями мембранной технологии являются полволоконная конфигурация, которая принципиально меняет последовательность скоростей проникновения компонентов газа (рис. 7.1), высокая селективность и химическая стойкость к кислым компонентам смеси газов. При этом селективно нежелательные примеси концентрируются в потоке низкого давления, а прошедший мембрану газ без потери давления готов для последующих технологических операций.

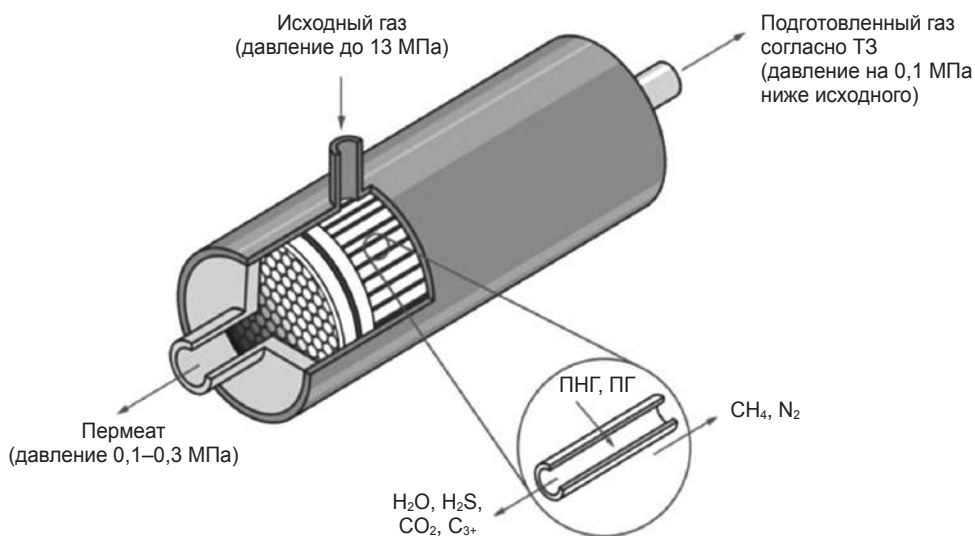


Рис. 7.1. Схема распределения газовых потоков в модуле Грасис



**Рис. 7.2.** Внешний вид установки подготовки попутного нефтяного газа по мембранной технологии



**Рис. 7.3.** Внутри установки подготовки попутного нефтяного газа по мембранной технологии

Мембранные технологии позволяют решить следующие задачи по подготовке попутного и природного газа:

- Кардинальное решение экологических проблем, существенное снижение или полное исключение сжигания смеси газов на факелах.



- Производство товарного газа на промысле до требований СТО Газ-пром 089–2010 — полная подготовка, очистка, осушка газа на промысле для транспорта в магистральные трубопроводы.
- Автономность мембранных технологий от огромных систем энергообеспечения и различных инфраструктур.
- Существенная экономия капитальных и эксплуатационных затрат за счет новых технологических решений.

По мембранной технологии одновременно проводится очистка от кислых компонентов в 10–100 раз, осушка газа и снижение в газе содержания  $\text{CO}_2$ . При необходимости можно использовать комбинированную (гибридную) мембранно-сорбционную подготовку или мембранную технологию с низкотемпературной технологией подготовки газа. При этом добиваемся снижения содержания углеводородов  $\text{C}_{4+}$  в 2,5–8 раз, а пентановой фракции и выше — в газе в  $\text{C}_{5+}$  в 6–12 раз.

Применять гибридные технологические схемы имеет смысл, если:

1. Исходная смесь газа содержит примеси, которые ухудшают работу мембран, а существующая технологическая установка позволяет очистить газ и, соответственно, улучшить работу мембран.

2. Существует на объекте традиционная технологическая установка, и предлагаемые мембранные технологии дополняют технологическую схему, улучшают работу существующей установки и позволяют получить максимальную прибыль.

Мембранные технологии позволяют выделить  $\text{CO}_2$  из смеси ПНГ (или природного газа), интенсифицировать существующие технологические процессы химической и физической абсорбции — для максимальной прибыли. В табл. 7.1 приведены капитальные и эксплуатационные затраты как на установках традиционных технологий, так и с использованием мембранной технологии для извлечения из газа  $\text{CO}_2$  (в США).

Таблица 7.1

Капитальные и эксплуатационные затраты на установках традиционных технологий

Затраты	Процесс	
	ДЭА	Трехступенчатая мембранная установка
Капитальные затраты, млн долл./год	5,45	3,87
Эксплуатационные затраты, млн долл./год	2,33	0,97

II. Существующие технологические схемы очистки газа от кислых компонентов с производством газовой серы по методу Клауса достаточно



трудоемки и затратны. Учитывая те огромные разведанные запасы газа с сероводородом, не менее интересными представляются идеи (которые пока что не нашли применения на производстве):

1. *Разложение сероводорода* (при температуре 1500–2000 °С в плазменных реакторах) с получением серы и экологически чистого топлива — водорода.

2. *Электролиз водного раствора (или жидкого) сероводорода*. В случае жидкого сероводорода на катоде будет выделяться водород, а на аноде — сера. При этом выход серы составляет 84 %, а водорода 98 %.

3. *Фотохимическое разложение сероводорода (с использованием ламп УФ)* основано на высоком селективном поглощении молекулами сероводорода ультрафиолетового излучения, отличного от спектров поглощения  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ . При этом степень разложения сероводорода составляет 99,9 %. Основной недостаток этого способа — высокие энергетические затраты при низком КПД УФ ламп.

4. *Термическая диссоциация сероводорода в присутствии катализатора  $\text{MoS}_2$*  и температуре в печи 980–1060 °С. В процессе термической конверсии смеси  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CH}_4$  на выходе с реактора имеем водород (не выше 40 %), серу (не более 30%), сероуглерод. Учитывая высокую стоимость сероуглерода, возможно, проект будет рентабелен, если непрореагировавшую смесь газа повторно подавать в голову (рецикл). Основной недостаток этого способа — это невысокие температуры и, соответственно, небольшое количество степени конверсии  $\text{H}_2\text{S}$ .

5. *Плазмохимическая диссоциация сероводорода* — это диссоциация (разложение) сероводорода сверхвысокочастотным разрядом (СВЧ-разряд) (применяется переменное электрическое поле с частотой  $10^9$ – $10^{11}$  Гц).

6. *Электродуговой метод производства серы*. В случаях небольшого содержания  $\text{H}_2\text{S}$  (когда в смеси газа концентрация  $\text{H}_2\text{S}$  ниже 3,3 %, а количество газа не более 1000 м<sup>3</sup>/ч) в смеси газа, в условиях пилотной исследовательской установки, наиболее привлекательные показатели были получены электродуговым способом с утилизацией  $\text{H}_2\text{S}$  и генерацией газовой серы.

## ОЧИСТКА НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ ОТ КИСЛЫХ КОМПОНЕНТОВ

### 8.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Сернистые соединения в нефти и нефтепродуктах — это сложные смеси различных гетероциклических соединений, меркаптанов, сульфидов (дисульфидов). Сера, сернистые соединения всегда входят в состав нефти и нефтепродуктов в том или ином количестве, если в исходной нефти имеется сероводород.

Концентрация серы в нефти, углеводородного конденсата может составлять от сотых долей процента (сахалинские, бакинские, туркменские нефти) до 14 % (Астраханское газоконденсатное месторождение, месторождения «Кашаган» (Казахстан), Пойнт (США)). Количество сернистых соединений в товарной нефти жестко регламентируется государственными стандартами.

В мире ежегодно добывается более 20 марок нефти. Из России основные экспортные марки нефти — это тяжелая нефть Urals и легкая нефть Siberian Light (всего добывается 5 сортов нефти). Цена каждой марки нефти определяется относительно маркерных сортов (эталонных) — британской нефти Brent (содержание серы — до 0,5 %), американской WTI (содержание серы — до 0,25 %) и ближневосточной Middle East Crude (содержание серы — до 2 %).

Стоимость каждой марки нефти в зависимости от качества сырья определяется скидкой или надбавкой по отношению к маркерному сорту. Например, тяжелая нефть с большим содержанием примесей и серы будет торговаться дешевле той же Brent или WTI.

Легкие сорта нефти стоят дороже, так как из них (без особых затрат) производят бензин, керосин, ДТ. Из тяжелых сортов нефти (у которых цена марки существенно ниже) получают печное топливо, мазут, гудрон.

В XIX веке нефтяники нефть с небольшим содержанием серы называли «сладкая», а с высоким содержанием серы — «кислая». В то время нефтяники пробовали нефть на язык. Безусловно, сладкая нефть всегда выигрывает конкуренцию и гораздо дороже, чем кислая.

Сера и ее сернистые соединения в составе нефти, нефтепродуктах могут находиться в нижеперечисленных формах:

- соединения серы с кислородом, азотом и т. д.;
- R-SH — меркаптановые соединения (тиолы);
- сера элементарная;

- $R-S-S-R$  — дисульфиды;
- $H_2S$  — сероводород;
- $R-S-R$  — сульфиды;
- $C_4H_4S$  — тиюфен и его гомологи;
- сернистые высокомолекулярные соединения.

Сернистые соединения нежелательные вещества при сборе, подготовке и переработке нефти. Присутствие сернистых соединений в нефти-сырце придает флюиду неприятный запах и превращает объект в объект повышенной опасности с усиленными коррозионными процессами на технологическом оборудовании. Наличие сернистых соединений в нефтепродуктах негативно сказывается на эксплуатационных свойствах нефтепродуктов:

- ухудшаются детонационные свойства топлив;
- смолообразование топлив;
- снижается приемистость к ТЭС (тетраэтилсвинецу);
- уменьшается стабильность нефтепродуктов (топлив);
- увеличивается нагарообразование;
- усиливается коррозионный износ аппаратуры и оборудования из-за образования сернистой и серной кислоты во влажной среде (из-за присутствия  $SO_2$  и  $SO_3$ );
- ухудшаются смазывающие свойства топлив;
- уменьшается срок службы катализаторов.

Наиболее стабильными (нейтральными) из сернистых соединений являются тиюфены, сульфиды и дисульфиды; совершенно никак не влияют на термическую стабильность нефтепродуктов.

Меркаптаны (тиолы, тиоспирты) — это производные сероводорода, где один атом водорода замещен аналогом алканов (алкенов, фенолов)  $SH-R$ , где  $R$  — гомолог алкана, алкенов, фенолов.

Низкомолекулярные тиолы (меркаптаны, тиоспирты) — это легколетучие вещества (с низкой температурой кипения), бесцветные жидкости с плотностью меньше единицы. Меркаптаны — это достаточно сильные яды, поражающую нервную систему человека. Отличительной чертой меркаптанов от сероводорода является то, что меркаптаны (тиолы) ощутимы в тысячу раз меньших концентрациях в воздухе, чем сероводород.

Содержание в нефти меркаптанов является нежелательным, так как наличие меркаптанов — это крайне неприятный запах на местах слива и откачки нефти, приводит к усиленной коррозии технологического оборудования, к смолообразованию в бензинах. Очистка нефти от попутных нефтяных газов, пластовых вод (и растворенных в воде солей)

и сернистых соединений являются очень важными актуальными техническими и экологическими задачами нефтегазопереработки.

Товарная нефть, отправляемая потребителю, согласно ГОСТ Р 51858–2002, в зависимости от степени подготовки, концентрации сероводорода и меркаптанов подразделяется на классы, типы, группы и имеет каждый раз свою цену (стоимость).

Таблица 8.1

## Группы нефти

№	Наименование параметра	Норма для нефти типа			
		0	1	2	3
1	Плотность, кг/м при температуре 20 °С	Не более 830	830,1–850	850,1–870,0	870,1–895,0
	Плотность, кг/м. при температуре 15 °С	Не более 833,7	833,8–853,6	853,7–873,5	873,5–898,4
2	Выход фракций, % об., не менее 200 °С	30	27	21	
	Выход фракций, % об., не менее 300 °С	52	47	42	
3	Массовая доля парафина, %, не более	6	6	-	-

Таблица 8.2

## Типы нефти

№	Наименование показателя	Норма для нефти группы		
		1	2	3
1	Массовая доля воды, %, не более	0,5	0,5	1,0
2	Массовая концентрация хлористых солей, мг/дм, не более	100	300	900
3	Массовая доля механических примесей, %, не более	0,05		
4	Давление насыщенных паров, кПа (мм рт. ст.), не более	66,7 (500)		
5	Массовая доля органических хлоридов во фракции, выкипающей до температуры 204 °С, млн (ppm), не более	10	10	10

Таблица 8.3

## Виды нефти

№	Наименование показателя	Вид нефти	
		1	2
1	Массовая доля сероводорода, млн (ppm), не более	20	100
2	Массовая доля метил- и этилмеркаптанов в сумме, млн (ppm), не более	40	100

## 8.2. ОБОРУДОВАНИЕ И ПРОЦЕССЫ ОЧИСТКИ НЕФТИ (ИЛИ УГЛЕВОДОРОДНОГО КОНДЕНСАТА) ОТ МЕРКАПТАНОВОЙ СЕРЫ

Для очистки газов от кислых компонентов ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ ) в промышленности давно освоены технологии аминовой очистки, которые обеспечивают очистку от  $\text{H}_2\text{S}$  до 4–10 мг/л, что соответствует требованиям ОСТ 51.40–83. Однако аминовая очистка газов от кислых компонентов не обеспечивает очистку газов от меркаптанов (тиолов).

Для очистки газов от меркаптанов (тиолов) используются процессы, основанные на адсорбции, низкотемпературной абсорбции, на поглощении водными растворами гидроксида натрия (каустическая сода —  $\text{NaOH}$ ), гидроксида железа ( $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ), абсорбента трибутилфосфата (ТБФ).

Концентрация сероводорода и меркаптанов  $\text{CH}_3\text{-SH} \div \text{C}_4\text{H}_9\text{-SH}$  при экспорте нефти строго регламентированы в ГОСТ Р 51858–2002 «Нефть. Общие технические условия», так как транспорт нефти становится не безопасным, особенно содержание метил- и этилмеркаптанов (из-за того, что они легколетучи).

Физические свойства и предельно допустимые концентрации (в рабочей зоне) некоторых меркаптанов метана–бутана ( $\text{C}_1\text{-SH} \div \text{C}_4\text{-SH}$ ) представлены в табл. 8.4:

Таблица 8.4

**Физические свойства и предельно допустимые концентрации (в рабочей зоне)  
некоторых меркаптанов метана–бутана**

№	Меркаптаны углеводородов	Формула	Молекулярная масса, кг/кмоль	$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	ПДК, мг/м <sup>3</sup>	Плотность при 20°C, гр/см <sup>3</sup>
1	Метилмеркаптан (метантиол)	$\text{CH}_3\text{SH}$ ( $\text{C-S-H}$ )	48,11	+5,97	0,8	
2	Этилмеркаптан (этантиол)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ ( $\text{C-C-SH}$ )	62,13	+ 35	1	0,8617
3	Изопропил-меркаптан	$(\text{CH}_3)_2\text{CHSH}$ ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{S}$ )	76,16	+67,6	1,5	
4	Н-бутилмеркаптан (2-бутантиол)	$\text{H}_3\text{C} \text{---} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$	90,18	+98,46	1,5	0,842
	Изобутил-меркаптан	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}$	90,18	+98	1,5	0,8337
	Трет-бутил-меркаптан	$(\text{CH}_3)_3\text{CSH}$	90,18	+62	1,5	

Основная масса серосодержащих веществ (меркаптанов) в нефти имеют большую температуру кипения и молекулярную массу, поэтому

они легко отгоняются в ректификационной колонне, тогда как сероводород дегазируется в период подготовки и стабилизации нефти при ступенчатой сепарации нефти с попутным нефтяным газом.

Концентрация меркаптанов в нефти в зависимости от месторождения представлена в табл. 8.5.

Таблица 8.5

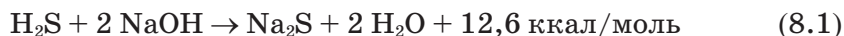
№	Наименование меркаптана	Концентрация меркаптана, ppm		
		Катарский конденсат	Тенгизская нефть	Дугласская нефть
1	Метилмеркаптан	17	182	26
2	Этилмеркаптан	313	205	26
3	Н-пропилмеркаптан	80	47	22
4	Изопропилмеркаптан	247	163	36
5	Трет-бутилмеркаптан	11	34	27
6	2-Бутилмеркаптан	205	59	47
7	1-Бутилмеркаптан	10	10	42

В настоящее время также наиболее промышленно освоенной технологией удаления низкомолекулярных меркаптанов из нефти и газового конденсата является технология окислительной демеркаптанизации нефти серии ДМС, когда происходит окисление меркаптанов в нефти кислородом воздуха в щелочной среде в присутствии катализатора ИВКАЗ (ВНИИУС).

### 8.3. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС ДМС-1

Технологические установки были пущены в работу в марте и августе 1995 и 1996 г. соответственно на Тенгизском месторождении с производительностью 4 млн т/год, позже производительность этих установок довели до 15 млн т/год.

Нефть (стабилизированная) с температурой 50–60 °С перемешивается в смесителе М-1 с однопроцентным раствором гидроксида натрия (NaOH) и направляется в емкость защелачивания V-1 для избирательного извлечения из нефти сероводорода и нафтеновых кислот:



Нефть без сероводорода и нафтеновых кислот направляется в куб реактора R-1. Перед этим нефть в смесителе М-2 смешивается с каталитическим комплексом (КТК) в соотношении нефть: КТК = 20 : 1. В смеситель М-2

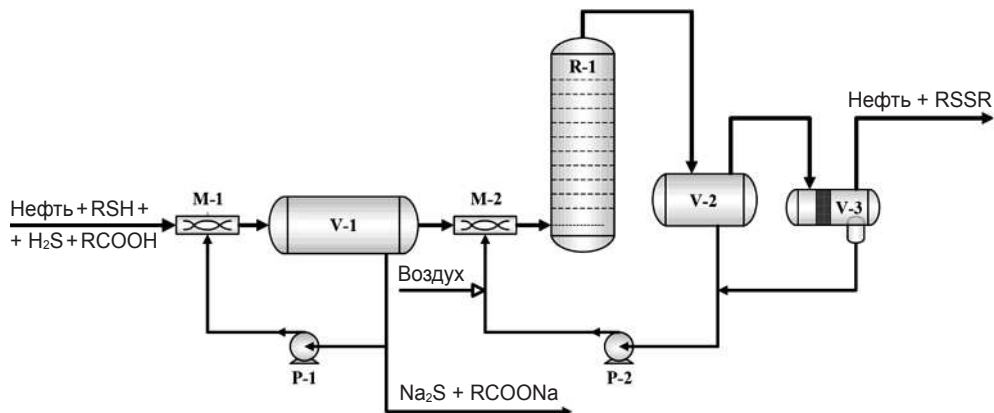


Рис. 8.1. Технологическая схема процесса ДМС-1:

М-1, М-2 — смесители; V-1 — емкость предварительного зашлакачивания; R-1 — реактор; V-2 — аппарат-отстойник; V-3 — сепаратор-коалесцер; P-1, P-2 — насосы

также подается под давлением расчетное количество воздуха (компрессором). Катализаторный комплекс — это 5–10 %-ный раствор гидроксида натрия (NaOH) с 0,005 % катализатора ИВКАЗ. В колонне с ситчатыми тарелками (R-1) при температуре 50–60 °С и давлении 1,2 МПа протекает реакция окисления меркаптанов до дисульфидов по реакции:



С верха R-1 газожидкостная смесь поступает в аппарат-отстойник V-2, в котором происходит гравитационное разделение нефти от катализаторного комплекса (КТК).

С низа V-2 КТК снова насосом P-2 подается на смеситель М-2, и снова процесс повторяется. Нефть (без меркаптанов) с верха V-2 направляется в сепаратор с коалесцирующей насадкой (тонкая металлическая сетка) V-3 отстоя от нефти каплей КТК. Демеркаптанизованную нефть с V-3 направляют в товарные резервуары.

Раствор гидроксида натрия по мере насыщения сероводородом и сульфидами из емкости V-1 выводится на утилизацию и заново вводится 1 %-ный свежий раствор щелочи.

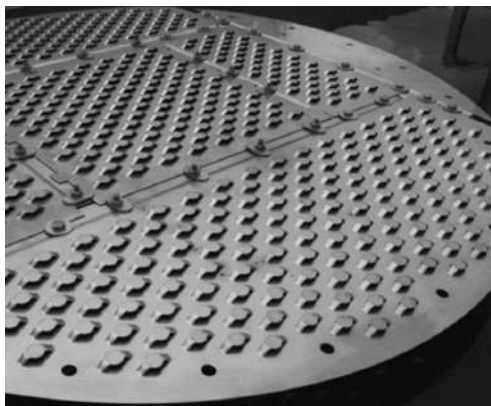


Рис. 8.2. Ситчатая тарелка колонны

На технологической установке ДМС-1 метил- и этилмеркаптаны удаляются (выводятся) полностью, пропилмеркаптаны удаляются на 70 %, бутилмеркаптаны на 20 %.

Расход катализатора составляет не более 0,05 граммов на тонну очищаемой нефти, а гидроксида натрия (NaOH) в перерасчете на сухой — менее 40 граммов на тонну нефти.

Содержание меркаптанов до и после установки ДМС-1 представлено в табл. 8.6.

Таблица 8.6

Содержание меркаптанов до и после установки ДМС-1

№	Меркаптаны	До очистки на установке ДМС-1, ppm	После очистки на установке ДМС-1, ppm
1	Метилмеркаптан	157	0,26
2	Этилмеркаптан	174,32	1,39
3	Изопропилмеркаптан	82,72	
4	Третбутилмеркаптан	15,82	15,44
5	Метилэтилдисульфид	17,38	122,08
6	Диэтилдисульфид	2,96	96,5

#### 8.4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС ДМС-2

Для избирательного извлечения низкомолекулярных меркаптанов (метилмеркаптана и этилмеркаптана), сероводорода в легкой нефти (газоконденсата) был разработан процесс ДМС-2. Исходная (стабилизированная) нефть (газовый конденсат) подвергается очистке от серо-

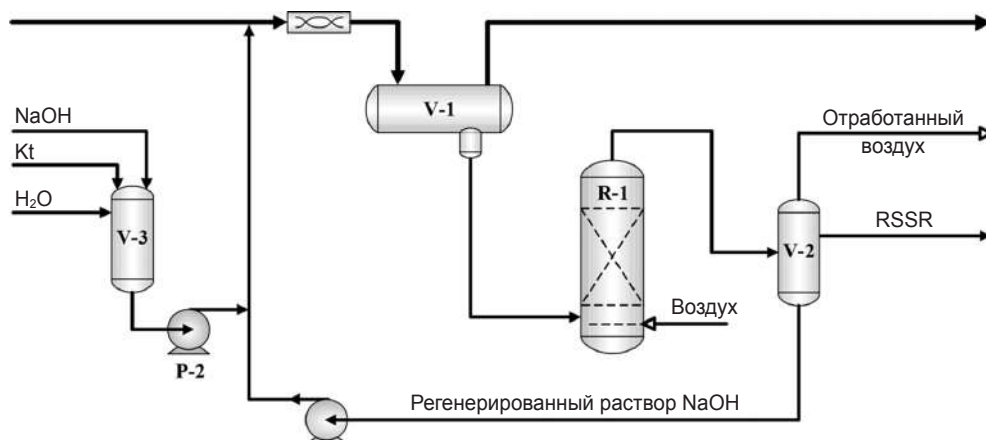


Рис. 8.3. Принципиальная технологическая схема процесса ДМС-2:

М-1 — смеситель; V-1 — гравитационный сепаратор; R-1 — регенератор; V-2 — сепаратор воздуха; V-3 — емкость раствора КТК; P-1, P-2 — насосы



водорода и нафтеновых кислот раствором 1 %-го едкого натра, а затем 10–20 %-ным раствором каустической соды извлекаются меркаптаны  $C_1-C_3$ , с его последующим окислением воздуха (регенерацией) в при катализаторе ИВКАЗ.

### 8.5. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС ДМС-3

Процесс ДМС-3 — это использование опыта эксплуатации технологии демеркаптанизации на ДМС-1 и ДМС-2. Технология ДМС-3 для очистки от меркаптанов  $C_1-C_4$  на Оренбургском ГПЗ была внедрена в 2000 г. (углеводородный конденсат с Карачаганакского месторождения).

Технологический процесс демеркаптанизации карачаганакского газконденсата проводился в две ступени. Сероводород и низкомолекулярные меркаптаны  $C_1-C_2$  на первой ступени селективно извлекаются регенерируемым раствором каустической соды, на второй извлекаются меркаптаны  $C_3+V$  и окисляются воздухом до дисульфидов.

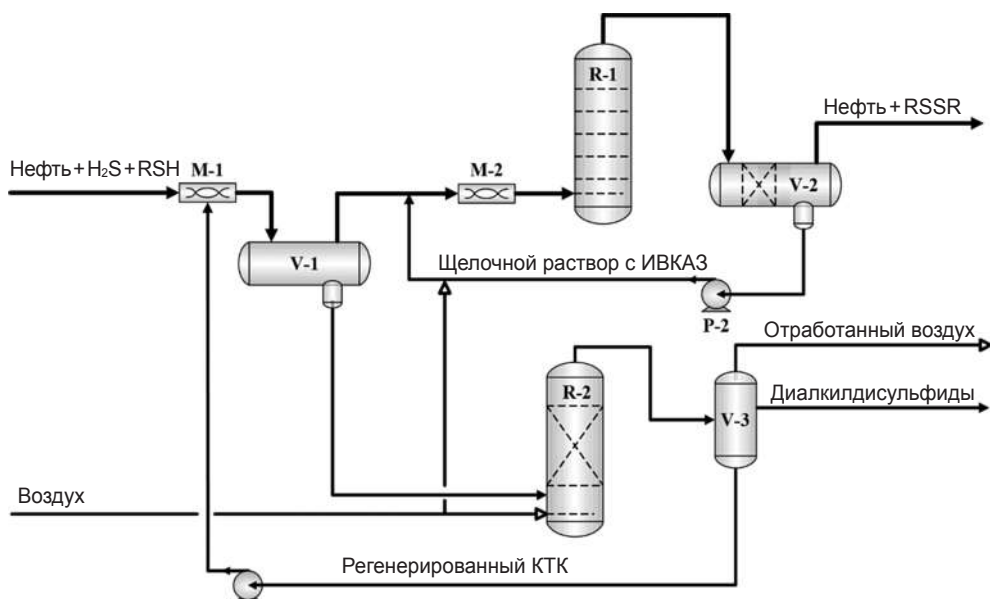


Рис. 8.4. Принципиальная технологическая схема процесса ДМС-3.

М-1 — смеситель первой стадии; V-1 — сепаратор первой стадии; M-2 — смеситель второй стадии; V-2 — сепаратор второй стадии; R-1 — реактор; R-2 — регенератор; V-3 — сепаратор воздуха; P-1, P-2 — насосы

ДМС-3 позволяет довести концентрацию меркаптанов  $C_1-C_3$  ниже 30 ppm, что позволяет карачаганакскому конденсату конкурировать на международном рынке.

## 8.6. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС ДМС-4

Недостатки ДМС-1:

Непосредственный контакт воздуха с нефтью в процессе демеркаптанзации ДМС-1, соответственно, это требует последующей сепарации нефти, следствием чего становится потеря определенного количества легких углеводородов на факеле.

Для исключения вышеназванных недостатков была проведена реконструкция технологии ДМС-1, в результате появился технологический процесс ДМС-4 с проектной производительностью 22 500 т/сутки демеркаптанзированной нефти, где суммарная концентрация меркаптанов метилмеркаптана и этилмеркаптана не превышала 5 ppm.

Технологическая схема процесса ДМС-4 представлена на рис. 8.5.

На первой ступени очистки в смесителе М-1 и сепараторе V-1 при температуре 60–65 °С происходит экстракция сероводорода и основного количества низкомолекулярных меркаптанов C1-C2, а также нафтеновых кислот циркулирующим щелочным раствором по реакциям (1), (2) соответственно, а на второй ступени экстракции в смесителе М-2 и сепараторе V-2 осуществляется окончательная доочистка нефти от C1-C2 меркаптанов. Объемное соотношение нефть: щелочной раствор на обеих ступенях экстракции поддерживается на уровне 20:1, содержание

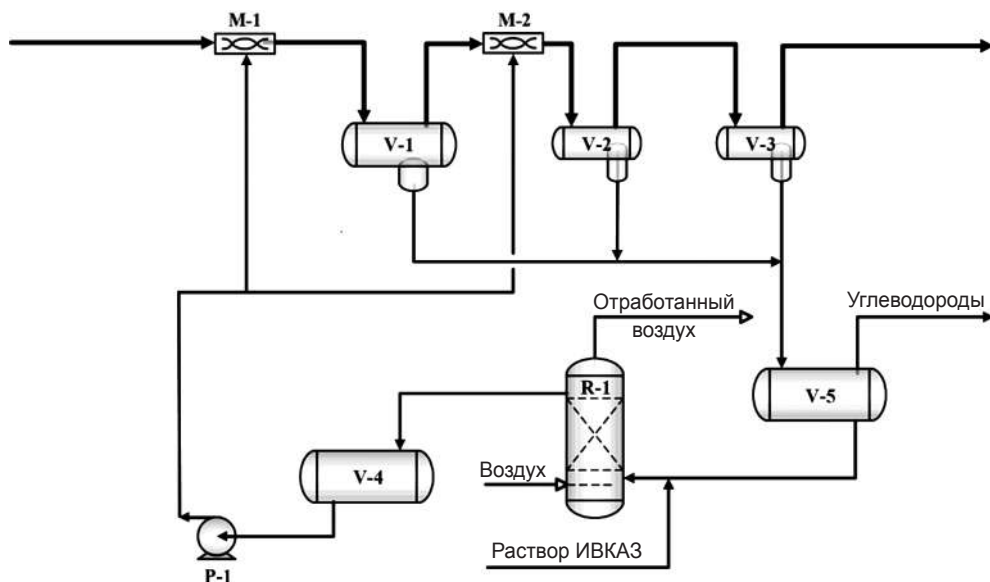
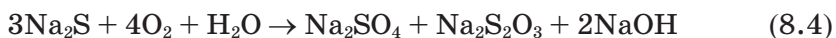


Рис. 8.5. Принципиальная технологическая схема процесса ДМС-4:

М-1 — смеситель 1-й ступени; V-1 — сепаратор 1-й ступени; М-2 — смеситель 2-й ступени; V-2 — сепаратор 2-й ступени; V-3 — сепаратор-коалесцер; V-5 — сепаратор; R-1 — регенератор; V-4 — уравнильная емкость; P-1 — насос

активной щелочи в циркулирующем растворе — на уровне 4–5 % масс. Очищенная нефть, отделенная от щелочного раствора в сепараторе V-2, поступает в сепаратор-коалесцер V-3 для отделения капельной жидкости (раствора щелочи) из очищенной нефти, а затем направляется в аппараты воздушного охлаждения. Охлажденная до 40–45 °С нефть с давлением насыщенных паров, соответствующих норме, поступает в резервуарный парк для кратковременного хранения (2–4 часа) и дальнейшей транспортировки по трубопроводной системе КТК.

Раствор каустической соды (гидроксида натрия (NaOH)), насыщенный меркаптидами натрия и сульфидами V-1 и V-2, поступает в систему регенерации каустической соды через сепаратор V-5, в котором происходит сепарация унесенной нефти. Регенерация каустической соды проходит в регенераторе R-1 при температуре 50–55 °С, давлении 0,4–0,5 МПа и в присутствии катализатора ИВКАЗ — окисления (каталитического) сульфида и меркаптидов натрия воздухом по реакциям:



Регенерированный раствор каустической соды из R-1 поступает в емкость V-4 и далее насосом P-1 снова подается на ступени экстракции, где образовавшиеся в результате окисления меркаптидов диалкилдисульфиды растворяются в сырье.

Отработанный воздух из систем регенерации и циркуляции щелочи с обеих установок направляется в систему утилизации отработанного воздуха. Для очистки щелочного раствора с различных участков установки с целью полного удаления меркаптидов и диалкилдисульфидов и устранения запаха сернистых соединений при последующем использовании или утилизации щелочи в составе установки ДМС-4 предусмотрена система очистки рециркулируемой щелочи (ОРЩ). После системы ОРЩ щелочной раствор может храниться в существующих открытых резервуарах без экологического ущерба для окружающей среды.

Внедрение процесса экстракционной демеркаптанизации ДМС-4 позволило при сохранении высокой степени очистки от низкомолекулярных меркаптанов решить проблему потерь легких углеводородов нефти.

## 8.7. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС «DEMERUS GASCOND»

Технологический процесс используется при очистке газового конденсата от низкомолекулярных меркаптанов путем перевода их в дисульфиды (рис. 8.6).

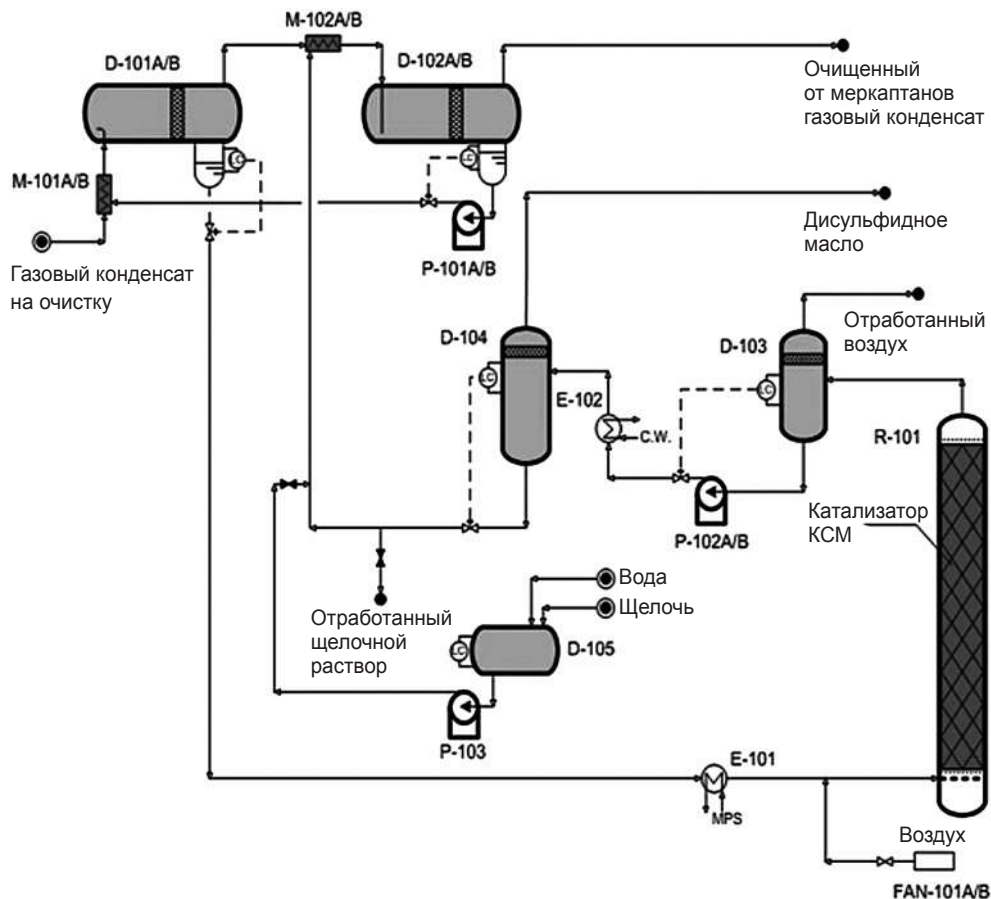


Рис. 8.6. Принципиальная схема очистки газового конденсата

Экстракция раствором каустической соды меркаптанов из углеводородного конденсата, с последующим переводом меркаптидов в дисульфиды. Использование гетерогенного катализатора КСМ позволяет получить желаемые результаты по концентрации меркаптанов в товарном конденсате.

### Описание технологического процесса «DEMERUS GASCOND»

Конденсат (стабильный), как и на ДМС-1, вначале поступает на две ступени экстракции каустической содой от меркаптанов, согласно схеме на рис. 8.6.

Газовый конденсат вначале поступает в смеситель M-101, где смешивается с каустической содой, поступающей из отстойника D-102, через дозировочные насосы P-101A/B.

Газовый конденсат далее поступает в емкость (отстойник) D-101. Газовый конденсат с верха емкости (отстойника) D-101 направляется в смеситель М-102, где смешивается с регенерированным экстрагентом и поступает в отстойник D-102. В смесителях протекают процессы хемосорбции содержащихся в сырье меркаптанов с образованием нерастворимых в углеводородах меркаптидов по реакции (1):



Стабильный газовый конденсат (без меркаптанов) с верха D-102 направляется потребителю.

Насыщенный раствор сульфидами, меркаптидами выводится из куба отстойника D-101, подогревается в теплообменнике Т-101 до 60–70 °С и через распределительное устройство поступает в регенератор R-101. Раствор, направленный в регенератор R-101, по пути смещивается с воздухом (0,5 МПа). На поверхности катализатора КСМ происходит окисление воздухом меркаптидов до дисульфидов (2):



С регенератора (верха) R-101 в отстойник D-103 выводится отработанный воздух и регенерированный экстрагент с дисульфидами, а с низа емкости (отстойника) D-103 регенерированный экстрагент с дисульфидами (дисульфидное масло) направляется в сепаратор дисульфидов D-104. Дисульфиды (дисульфидное масло) с сепаратора D-104 выводятся в емкость хранения.

Дисульфиды с сепаратора D-104 вновь направляются в смеситель 2-й ступени М-102 на очистку углеводородного конденсата от меркаптанов.

Преимущества технологии «DEMERUS-GASCOND»:

- максимальное удаление меркаптанов;
- Большой срок эксплуатации катализатора — 8 лет;
- выделение концентрата дисульфидов (дисульфидное масло).

## 8.8. ДЕМЕРКАПТИЗАЦИЯ НЕФТИ (УГЛЕВОДОРОДНОГО КОНДЕНСАТА) НА УСТАНОВКЕ «МЕРОКС»

Назначение технологического процесса — это селективное удаление меркаптанов из газов, сжиженного пропан-бутана, низкокипящих фракций и бензинов (нафты) и нефти путем перевода меркаптанов в дисульфиды. На установке «Мерокс» происходит окисление тиолов в менее активные сернистые соединения и дисульфиды. Очистка нефти от меркаптанов (тиолов) происходит путем их непосредственного окисления

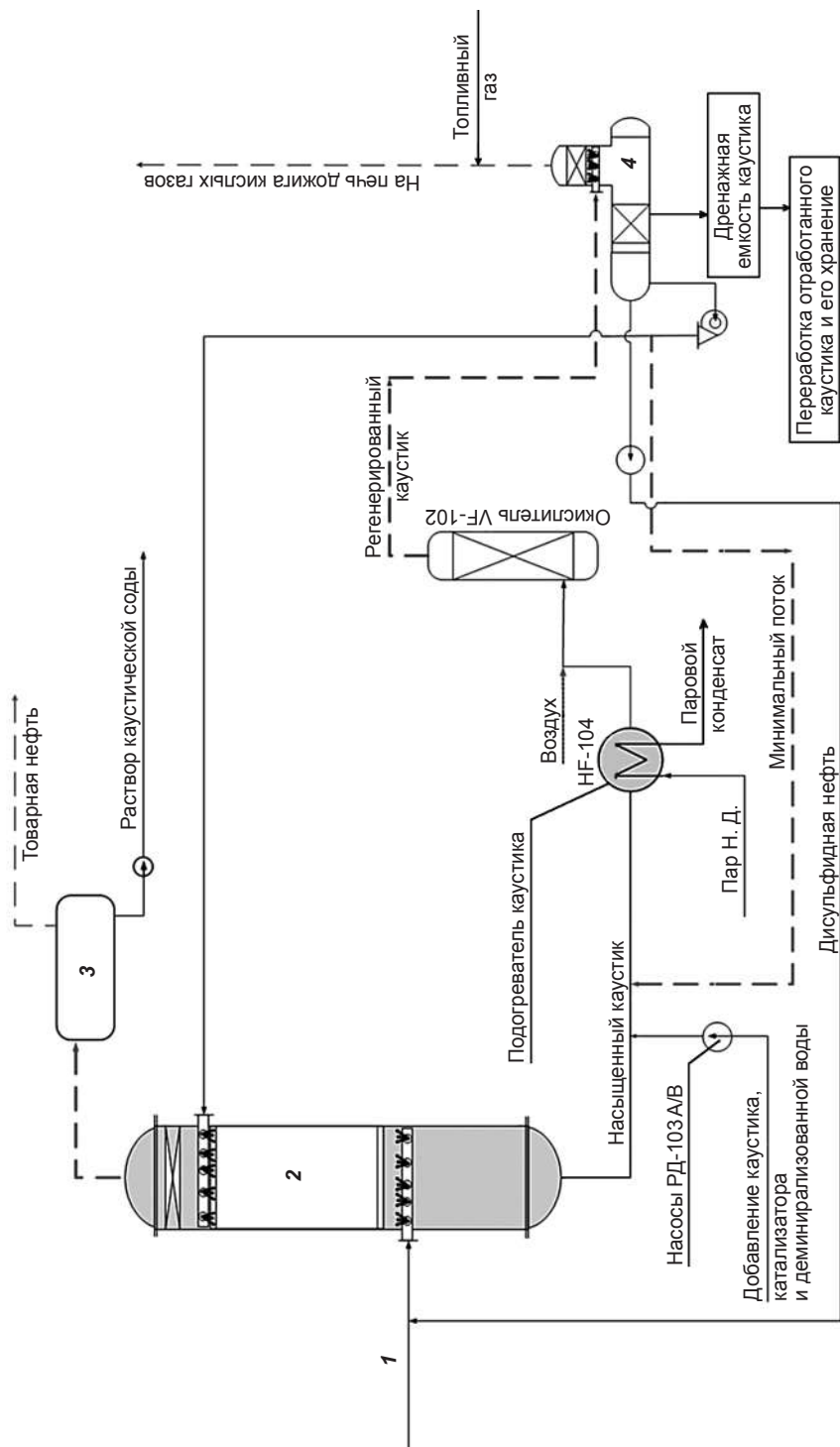


Рис. 8.7. Технологический процесс «Мерокс»:

1 — поток нефти на демеркаптинизацию; 2 — экстрактор VC-101; 3 — сепаратор; 4 — сепаратор десульфидов VS-10; пар Н.Д. — пар низкого давления

различными перекисными соединениями, высшими окислами металлов переменной валентности, гипохлоритом натрия и т. п. либо каталитическим окислением воздухом. Окисление меркаптанов кислородом воздуха происходит в щелочном или аммиачном растворе при наличии катализаторов (органических и неорганических комплексов переходных металлов). Технологический процесс «Мерокс» — достаточно простая технология с низкими эксплуатационными затратами (см. рис. 8.7).

Меркаптаны удаляются из потока нефти таким образом, чтобы экспортируемая нефть соответствовала регламенту. Нефть промывается раствором каустической соды в противоточной контактной колонне, где меркаптаны извлекаются раствором каустической соды. Затем меркаптаны удаляются из раствора каустика путем их окисления до дисульфидной нефти. Дисульфидная нефть нерастворима в растворе каустика и отделяется от раствора каустика. Поэтому каустик можно использовать заново. Удаленная дисульфидная нефть закачивается в поток сырой нефти с концентрацией метилмеркаптана и этилмеркаптана в сумме не выше 5 ppm. Подготовленная нефть снова смешивается с охлажденным кубовым продуктом нафтоотгонной колонны, и смешанный поток поступает на установку транспортировки и хранения сырой нефти.

## ПРОИЗВОДСТВО ГАЗОВОЙ СЕРЫ

Увеличение народонаселения нашей планеты на 90 млн человек ежегодно привело к освоению месторождений нефти и газа с кислыми компонентами (сероводородом  $\text{H}_2\text{S}$ , углекислым газом  $\text{CO}_2$ ) как на суше, так и на море. Это тем более актуально, так как около 40 % месторождений нефти и газа содержат в своем составе сероводород.

Со временем появились различные технологии по очистке попутных нефтяных и природных газов от кислых компонентов на технологических установках и последующей переработке кислых газов для производства высококачественной газовой серы с концентрацией серы не ниже 99,5 %.

Производство серы из обогащенного сероводородом газа (не менее 50 % содержания  $\text{H}_2\text{S}$  в перерабатываемом газе) оказалось не только выгодным (по себестоимости относительно традиционных методов получения серы, например, выплавкой самородной серы), но и экологически необходимым. В современных условиях перенаселенности нашей планеты, когда остро стоят перед человечеством вопросы охраны окружающей среды, сбрасывать сотни тысяч тонн сероводородсодержащего газа в окружающую среду ежедневно оказалось невозможным и недопустимым.

В настоящее время, наиболее распространенным процессом производства серы из  $\text{H}_2\text{S}$  является метод Клауса (К. Клаус — английский химик, который в 1883 г. запатентовал способ получения серы из сероводорода, полученный при производстве соды по методу Леблана). Процесс К. Клауса — это в основном двух- или трехступенчатый процесс окисления сероводорода кислородом и извлечения серы (в виде элементарной серы) до 99 %. Процесс состоит из термической и каталитической стадии. Позже, когда стала актуальна переработка нефти и газа с сероводородом, метод К. Клауса оказался востребованным для утилизации сероводорода из отходящих газов предприятий и производства серы. Существуют несколько технологических схем установок Клауса, на основе которых разработаны десятки технологических установок по производству серы из газа с содержанием  $\text{H}_2\text{S}$  свыше 50 % и углеводородов не выше 2 %. В получаемом кислом газе с сероводородом сопутствующими веществами являются углекислый газ, влага и гомологи серы ( $\text{SO}_2$ , сероводород ( $\text{H}_2\text{S}$ ), сульфиды ( $\text{R}'\text{-S-R}$ ), меркаптаны ( $\text{R-SH}$ ), дисульфиды ( $\text{R}'\text{-S-S-R}$ ) и др.). Учитывая ввод в оборот все новых месторождений нефти и газа с кислыми компонентами, очистка попутных нефтяных газов от кислых компонентов (сероводорода и углекислого газа) и последующее



их окисление с получением газовой серы высокого качества стали магистральной дорогой для производства товарной нефти и газа. Комплексный подход к переработке нефти и газа с кислыми компонентами существенно снижает себестоимость продукции на предприятии. Впервые установки с утилизацией сероводородсодержащих газов по методу Клауса были спроектированы и успешно пущены в работу в 50-х годах XX столетия.

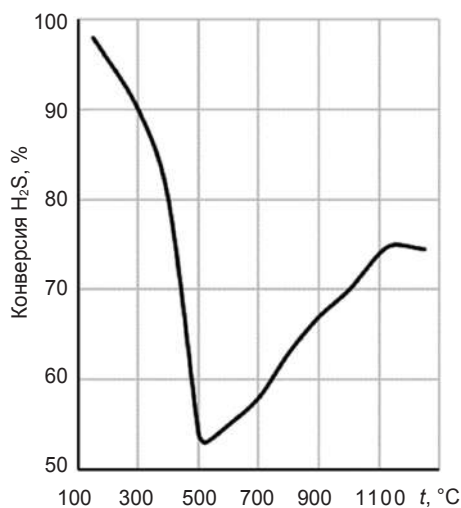
С тех пор было проведено огромное количество исследований по конструкционному оформлению и оптимизации технологического процесса по снижению эксплуатационных затрат на установках Клауса. В настоящее время успешно работают установки производства газовой серы с производительностью 8 млн т/год.

Однако существуют и случаи, когда концентрация сероводорода в газе на месторождении ниже 5 %. В таких случаях применяют схему без термической ступени (без печей F01, F11 — рис. 9.4) и процесс окисления воздухом сероводорода проходит на катализаторе, так как невозможно будет поддерживать необходимую температуру выше 930 °С и стехиометрическое соотношение «воздух: кислый газ» с таким газом. Поэтому в таких случаях используют схему с разветвленным потоком и необходимое соотношение для реакции Клауса  $\text{H}_2\text{S}:\text{SO}_2 = 2:1$  поддерживают через термическую ступень пропуская через эту ступень 1/3 часть сероводорода, где окисляется  $\text{H}_2\text{S}$  до  $\text{SO}_2$ , а 2/3 части сероводорода поступают напрямую в конверторы с катализатором (R01, R02 — рис. 9.1).

Теоретическая степень конверсии  $\text{H}_2\text{S}$  в серу и степень извлечения серы на установках Клауса представлены в табл. 9.1.

Зависимость конверсии  $\text{H}_2\text{S}$  от температуры представлена на рис. 9.1.

Конверсия сероводорода тем выше, чем выше температура на термической ступени, т. е. при 1100–1350 °С с минимальным образованием  $\text{CS}_2$ ,  $\text{COS}$  по побочным реакциям. По графику (рис. 9.1) видно, что конверсия  $\text{H}_2\text{S}$  минимальна (53 %) в интервале температур 500–600 °С. Это объясняется переходом аллотропной модификации  $\text{S}_2$  в  $\text{S}_4$ ,  $\text{S}_6$ ,  $\text{S}_8$ . В конверторах (R01–R05) с катализатором, наоборот, степень



**Рис. 9.1.** Степень конверсии  $\text{H}_2\text{S}$  в зависимости от температуры по реакции Клауса

Таблица 9.1

**Теоретическая степень конверсии  $\text{H}_2\text{S}$  в серу и степень извлечения серы  
на установках Клауса**

Технологические аппараты установки Клауса	Газ с высокой концентрацией $\text{H}_2\text{S}$			Газ с низкой концентрацией $\text{H}_2\text{S}$		
	Температура на выходе, °C	Степень конверсии, %	Степень извлечения, %	Температура на выходе, °C	Степень конверсии, %	Степень извлечения, %
Термическая ступень	—	66,6	—	—	0	—
Конденсатор, E01	126	—	66,47	—	—	0
Первый конвертор <sup>1</sup> , R01	343	88,35	—	343	81,22	—
Конденсатор, E02	126	—	88,22	126	—	80,85
Второй конвертор <sup>1</sup> , R02	212	98,07	—	200	97,7	—
Конденсатор, E03	126	—	97,93	126	—	97,31
Третий конвертор <sup>1</sup> , R03	166	99,4	—	153	99,31	—
Конденсатор, E06	126	—	99,2	126	—	98,91

*Примечание.*

Газ с высокой концентрацией  $\text{H}_2\text{S}$  — это смесь газа, где концентрация  $\text{H}_2\text{S}$  = 81,05 %,  $\text{CO}_2$  = 14,3 %,  $\text{H}_2\text{O}$  = 4,64 %; газ с низкой концентрацией  $\text{H}_2\text{S}$  — это смесь газа, где концентрация  $\text{H}_2\text{S}$  = 17,19 %,  $\text{CO}_2$  = 78,31 %,  $\text{H}_2\text{O}$  = 4,5 %; 1 — точка росы серы.

конверсии выше, когда температура среды невысокая, точка росы для серы в конверторе 188 °C. Поэтому на конверторах с катализатором устанавливают температуру чуть выше — на уровне 220 °C.

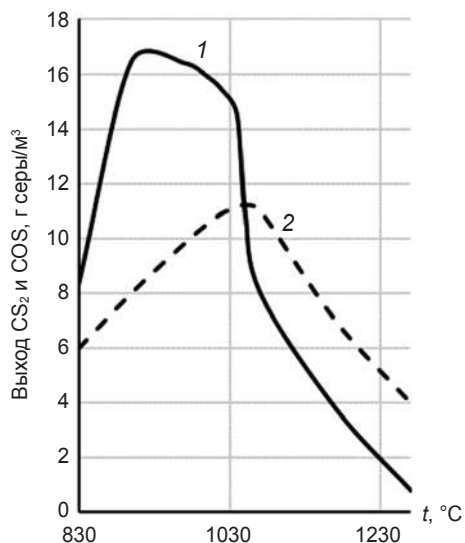
При понижении температуры до 120 °C (от 500 °C) степень конверсии достигает величины 100 %, и это объясняется полимеризацией молекул серы ( $\text{S}_6$ – $\text{S}_8$ ) и уменьшением доли серы модификации  $\text{S}_2$ .

Было установлено, что степень конверсии в значительной степени зависит от концентрации исходного газа с сероводородом и температурой в печи — в табл. 9.2 представлены результаты исследований.

Таблица 9.2

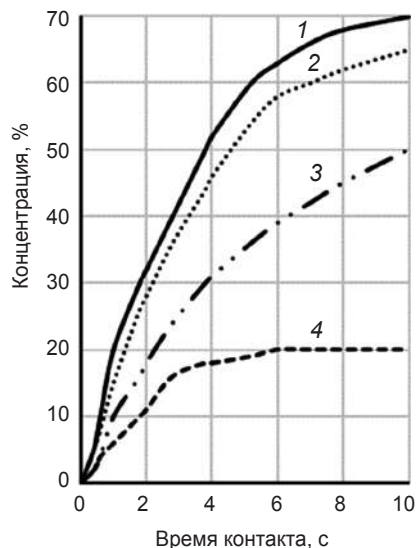
Концентрация $\text{H}_2\text{S}$ в газе, %	Температура в печи, °C	Степень конверсии $\text{H}_2\text{S}$ , %
80–95	1100–1250	70–75
40–50	800–900	25–35

Увеличение температуры также приводит к уменьшению образования побочных продуктов, таких как  $\text{CS}_2$ , COS. График зависимости образования побочных продуктов представлен на рис. 9.2.



**Рис. 9.2.** Влияние температуры пламени на выход  $\text{CS}_2$  и  $\text{COS}$  в термической ступени процесса Клауса:

1 —  $\text{CS}_2$ ; 2 —  $\text{COS}$



**Рис. 9.3.** Зависимость степени конверсии сероводорода в серу от времени контакта при различных температурах в каталитическом конверторе:

1 — 220 °C (теоретическая конверсия 68,8 %);  
2 — 210 °C (73,7 %); 3 — 200 °C (78,7 %); 4 — 190 °C (83,8 %)

Оптимальным давлением для прохождения реакции между  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{SO}_2$  на катализаторах с максимальным эффектом считается давление 0,12–0,17 МПа. Для максимальной конверсии сероводорода в серу не меньшую роль играет время контакта  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{SO}_2$  на катализаторе. Если на термической ступени время контакта составляет 1,4–3,0 с, то время контакта на конверторах несколько выше. Эта зависимость представлена на рис. 9.2.

Зависимость степени конверсии  $\text{H}_2\text{S}$  в жидкую серу над катализатором в зависимости от времени контакта.

Были рассмотрены четыре варианта конверсии  $\text{H}_2\text{S}$  при различных температурах (табл. 9.3).

Т а б л и ц а 9.3

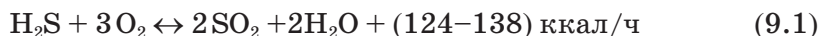
	Температура, °C	Степень конверсии, %
I	220	68,8
II	210	73,7
III	200	78,8
IV	190	83,8

### 9.1. ХИМИЗМ ПРОЦЕССА ПО МЕТОДУ КЛАУСА

Прямоточный метод К. Клауса используют, когда концентрация (в объемных долях) сероводорода в смеси кислых газов выше 50 %, а концентрация углеводородов в смеси ниже 1 % (рис. 9.2).

Конструктивно реакционную печь (термическая ступень установки К. Клауса) помещают в одном контуре с котлом — утилизатором для генерации пара (тепловой энергии), так как процесс сопровождается выделением большого количества тепла (экзотермическая реакция).

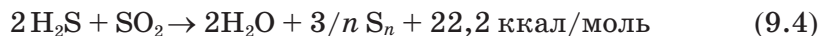
В реакционную часть печи с огнеупорной кирпичной кладкой при температуре 900–1350 °С подается подогретый воздух со стехиометрическим количеством кислорода и смесь кислого газа, который окисляется (сжигается) в токе воздуха. При этом в термической части обычно 1/3 часть сероводорода окисляется до SO<sub>2</sub> и протекает реакция:



Одновременно в топке реакционной части печи наряду с реакцией по формуле 10.1 проходят и побочные реакции:



На второй, каталитической стадии, полученный по формуле (9.1) диоксид серы в печи F01, F11 вступает в реакцию с оставшимся сероводородом по реакции в каталитических конверторах R01, R02:



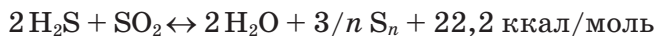
Степень конверсии в печах F01/F11 составляет 53–57 %.

Учитывая, что в кислом газе имеется большое количество паров воды, сераорганические вещества с 1-го этапа подвергаются реакции гидролиза на катализаторе при температурах 900–1100 °С. Схематично это выражено формулами (9.5) и (9.6):



Установлено, что повышение температуры в печи выше 1100 °С снижает количество CS<sub>2</sub> в отходящих газах термической стадии метода Клауса.

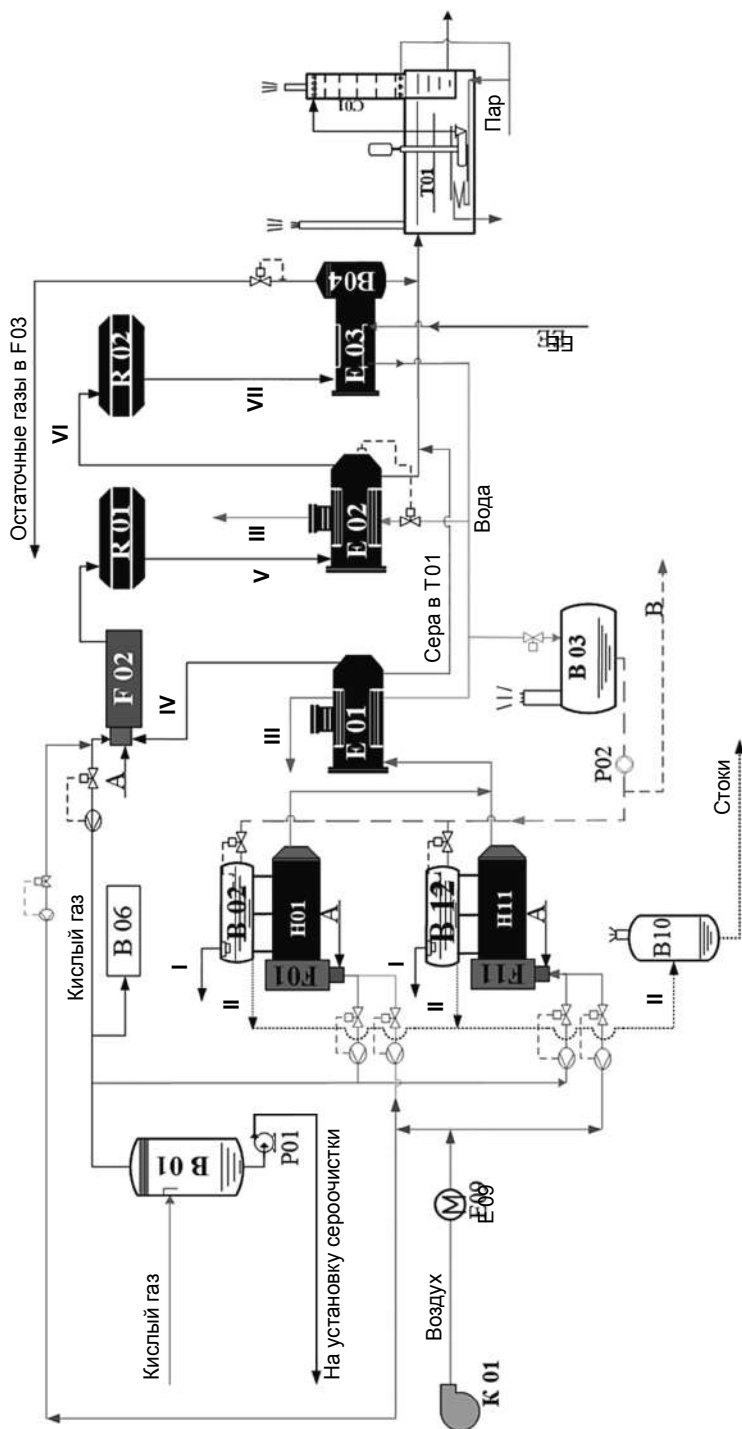
На втором этапе (каталитическом) газ проходит два последовательно установленных каталитических конвертора, где две трети неокисленного  $\text{H}_2\text{S}$  реагируют с образующимся  $\text{SO}_2$ .



Технологическая схема установки Клауса представляет собой термическую ступень, за которой следуют последовательно включенные каталитические конверторы (рис. 9.4). При этом в схеме предусмотрено, что после термической ступени (F01, F11) технологические газы (отходящие газы с печей F01, F11) проходит через трубное пространство (H01, H11) котлов-утилизаторов высокого давления B02, B12 (2,5 МПа), где снижается температура газа до 300–350 °С и направляются на снижение температуры отходящих технологических газов в котел-утилизатор E01 с давлением 0,5 МПа до 150 °С — для конденсации серы находящейся в технологических отходящих газах.

Технологические отходящие газы направляются на подогрев в печь F02 и дальше поступают на конвектор с катализатором R01. При этом в печь F02 для окисления (сжигания) подается 1–2 % кислого газа (от общего количества), который смешивается с основным потоком отходящих технологических газов для увеличения температуры до 240–280 °С. Необходимым условием является соотношение воздуха: кислый газ = 4:1 — для поддержания избыточного количества  $\text{SO}_2$  в газе, для нормального ведения технологического процесса гидролиза в конверторе R01. Технологические газы в конвертор с катализатором подаются сверху вниз, где происходят экзотермические реакции с преобразованием  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{SO}_2$  в серу и гидролиз  $\text{COS}$ ,  $\text{CS}_2$ . Технологические газы из конвертора R01 с температурой 350–360 °С направляются в теплообменник (котел-утилизатор с давлением 0,5 МПа) E02, где температура снижается до 180 °С и происходит частичная конденсация серы, которая направляется в серную яму T01.

Технологические газы из E02 направляются в конвертор с катализатором R02 через верх и проходят слой катализатора. На катализаторе происходят реакции с преобразованием  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{SO}_2$  в серу и выделением тепловой энергии (экзотермические реакции) и с температурой 260 °С направляются на экономайзер E03, совмещающий в себе еще и коагулятор B04, где происходит снижение температуры технологических газов до 135 °С и, соответственно, в E03 и B04 происходит конденсация серы. Жидкая сера из B04 направляется в серную яму T01. Снижение температуры технологических газов происходит за счет питательной воды, которая подогревается до 160 °С в E03 и направляется как питательная вода в котлы-утилизаторы B02, B12, где давление поддерживается на уровне 2,5 МПа.



**Рис. 9.4. Технологическая схема установки Клауса:**

A — поток топливного газа; В — поток питательной воды на пароперегреватель E07; B01 — сепаратор на входе установок; P01, P02 — центробежные насосы; K01 — вентилятор высокого давления для подачи горячего воздуха на печи; I — поток насыщенного пара высокого давления (2,5 МПа); II — поток продуктов с КУ; III — поток насыщенного пара с КУ среднего давления; IV, V, VI — поток технологических газов; R01, R02 — конверторы с катализатором

Колебания концентрации углеводородов выше 1 % в кислом газе не желательно, а превышение концентрации углеводородов в кислом газе ускоряет процесс загрязнения катализаторов. Особенно нежелательно сиюминутное увеличение углеводородов, поступающих на установку Клауса с установок сероочистки (аминовых установок очистки от кислых компонентов), так как инерционная система неспособна тут же подавать стехиометрическое количество воздуха в топку печи F01, F11.

## 9.2. БЛОК СУЛЬФРИН

На блоке Сульфрин происходит доочистка технологических газов на катализаторе (активированный глинозем) от остатков  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  с преобразованием их в серу. Дело в том, что на установке Клауса конверсия сероводорода в серу не превышает 95–99 % и поэтому доочистка отходящих технологических газов от остатков  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  является обязательной технологической операцией.

Все технологические процессы доочистки отходящих технологических газов с установки Клауса, условно можно разделить на группы:

1. Процессы как следующую ступень процесса Клауса — перевод  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  в серу на слое катализатора.
2. Процессы, где все сернистые соединения переводятся в сероводород, и последующее направление этого потока на установку Клауса.
3. В ходе химических реакций все сернистые соединения переводят в  $\text{SO}_2$  и последующим переводом в элементарную серу.

Наиболее широко распространен первый способ:

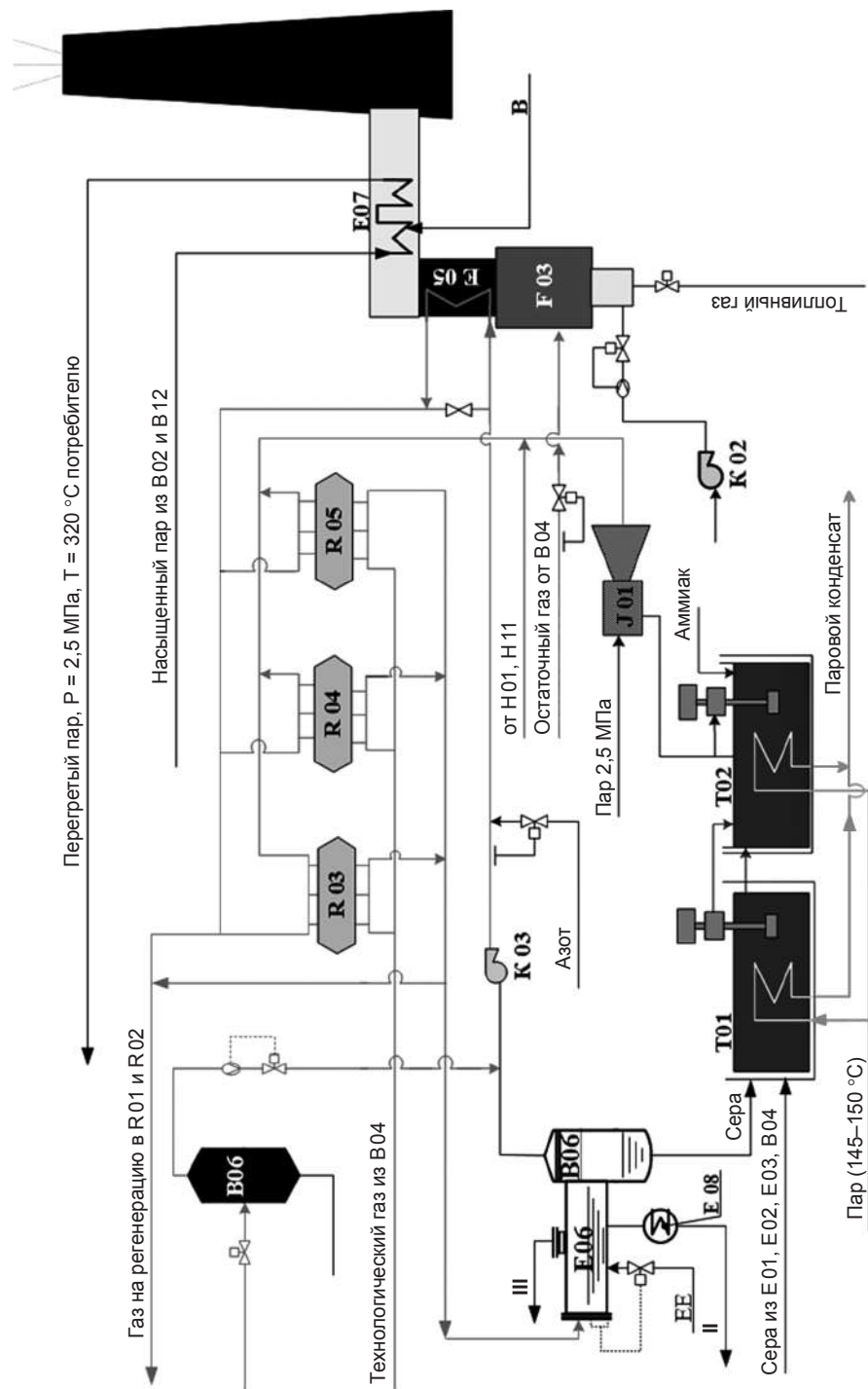
Технологический газ с температурой 135–140 °C поступает на конвертор с катализатором R03, R04, R05 с низа аппарата, и реакция проходит при температуре 150 °C, и катализатор адсорбирует серу.

По мере насыщения катализатора производится его регенерация при температуре 300 °C. Процесс Сульфрин (рис. 9.5) состоит из процесса адсорбции и процесса десорбции (регенерации катализатора и его охлаждения) продолжительностью 30 часов.

При регенерации с нижних точек газоходов предусмотрен вывод серы через гидрозатворы и серопроводы в серную яму T01.

Для регенерации катализатора на конверторах блока Сульфрин и конверторов блока Клауса применяется циркулирующий газ с давлением 0,4 кгс/см<sup>2</sup> в системе регенерации.

От газодувки K03 газ регенерации направляется в теплообменник-подогреватель E04, который конструктивно входит в систему отходящих технологических газов печи F03. Газ регенерации в подогревателе E04 нагревается до 300 °C и направляется на верх одного из трех





конверторов на регенерацию, где насыщается парообразной серой из катализатора и поступает в котел — утилизатор E05, где происходит охлаждение отходящих технологических газов до 155 °С. Котел-утилизатор E05 с давлением 0,6 МПа конструктивно совмещают с коагулятором B05.

Для восстановления активности катализатора в конце процесса регенерации катализатора в конверторе в систему циркуляции газа регенерации вводится кислый газ до получения 10 % -ной концентрации сероводорода в системе регенерации газа, после чего конвертор подлежит охлаждению в течение трех часов до температуры 160 °С. Для этого газ регенерации направляют байпасу подогревателя E04.

Система регенерации установки включает в себя и регенерацию катализатора с температурой 300 °С в конверторах R01, R02, который проводится при выводе установки на ремонт и в период пусконаладочных работ на установке.

### 9.3. КАТАЛИЗАТОРЫ ПРОЦЕССА КЛАУСА

В состав технологических установок Клауса входит еще и блок доочистки технологических газов (конверторы с катализатором) по методу «Сульфрен».

Катализатор — это вещество, которое селективно ускоряет течение химической реакции. Количество используемого катализатора в ходе химической реакции не меняется.

В промышленности известны следующие типы каталитических процессов:

- Гомогенные — это такие процессы, при которых катализаторы находятся в одной фазе с химическими веществами, вступающими в химические реакции. Классическими катализаторами гомогенного типа выступают кислоты и основания.
- Гетерогенные — это процессы при которых в ходе химической реакции имеется четкая граница раздела фаз от реагирующих веществ. Классическими катализаторами гетерогенного типа являются различные бокситы, металлы, сульфиды и т. п.
- Микрогетерогенные — это процессы, проходящие в жидкой фазе в присутствии катализатора, который находится в растворе в коллоидном состоянии.
- Ферментативные — это процессы, проходящие в биологических средах под воздействием ферментов.

Основные требования к гетерогенным катализаторам, используемым на установке Клауса:

- высокая активность;
- температура зажигания катализатора — та минимальная температура процесса, при которой проходит химическая реакция с приемлемой (высокой) скоростью;
- селективность — способность катализатора избирательно ускорит одну из возможных реакций для получения целевого продукта;
- высокая пористость — удельная поверхность катализатора, и чем выше удельная поверхность контакта катализатора со средой, тем выше скорость протекания реакции в единицу времени и получения целевого продукта в единицу времени. Современные катализаторы имеют высокоразвитую удельную поверхность — более  $300 \text{ м}^2/\text{г}$ ;
- механическая и термическая устойчивость — загруженный в конвертор катализатор не должен разрушаться под действием собственного веса при переменных рабочих температурах;
- время контакта;
- устойчивость к действию различных контактных ядов, встречающихся в газе;
- регенерация с минимальными затратами и т. д.

Каталитическое восстановление серы в технологических газах, которое следует за термической ступенью, состоит из следующих технологических операций:

1. Нагрев газа до температуры  $200\text{--}400^\circ\text{C}$ .
2. Каталитическая стадия, завершающаяся переводом сероводорода и диоксида серы в серу в газовой фазе.
3. Снижение температуры технологического газа и конденсация из газа жидкой серы.

Для наибольшего эффекта эти операции повторяются несколько раз (но не более 3 раз), и технологическая схема после каталитического восстановления завершается печью сжигания хвостовых газов  $\text{F03}$ .

Реакция Клауса, которая проходит на катализаторе, можно выразить формулой



Первоначально на установках Клауса для восстановления серы из сероводорода в качестве катализатора использовали дешевые природные бокситы, состоящие из оксидов алюминия, железа,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  и др.

В процессе эксплуатации установок Клауса выявились, что степень конверсии сероводорода в серу невысокая — не более 90 %. Также природному катализатору свойственны:

- непостоянство химического состава природного минерала и, соответственно, непостоянство химических свойств;
- неразвитость удельной поверхности минерала;
- быстрая сульфатация поверхности катализатора, т. е. дезактивация природного катализатора контактными ядами и т. д.

Бурное развитие газовой отрасли и открытие все новых месторождений нефти, газа с кислыми компонентами привели к разработке современных алюмооксидных и титанооксидных катализаторов, отвечающих основным требованиям к катализаторам.

Современный катализатор — это шарик или экструдат диаметром 4–6 мм, в состав которого входит 94 % оксида алюминия (и более) с удельной поверхностью 260–345 м<sup>2</sup>/г. В состав катализатора установки Клауса также входят такие вещества, представленные в табл. 9.4.

Таблица 9.4

Состав	%, масс.
Na <sub>2</sub> O	0,04
SiO <sub>2</sub>	0,02
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,04
TiO <sub>2</sub>	0,01

Средний срок работы катализатора на установке Клауса — 4 года. Хороший катализатор на установке Клауса — это залог высокой конверсии H<sub>2</sub>S, COS и CS<sub>2</sub> с минимальными выбросами газа с кислыми компонентами в окружающую среду.

В РФ выпуск катализатора для установок Клауса производится с 1996 г. на ЗАО «Щелковский катализаторный завод» (марка ИКА-27-75) (см. вклейку, рис. 9.6).

В табл. 9.5 представлены сравнительные характеристики 1-го отечественного катализатора, а в табл. 9.6 представлены характеристики различных катализаторов.

Таблица 9.5

Сравнительные характеристики первого отечественного катализатора

Марка катализатора	Удельная поверхность, S <sub>уд.</sub> , м <sup>2</sup> /г	Объем пор, V <sub>пор.</sub> , см <sup>3</sup> /г	Насыпная плотность, с <sub>нас.</sub> , г/см <sup>3</sup>	Каталитическая активность, ч (H <sub>2</sub> S), %
ИКА-27-75	260 — 290	0,48 — 0,55	0,72 — 0,78	71
CR	280 — 300	0,48 — 0,53	0,67 — 0,75	70

Характеристики различных катализаторов

№	Наименование параметра	Производители				
		Щелковский катализаторный завод	Новомичуринский катализаторный завод, марка АК2	CRS-31 Rhone-Poulenc (Axens)	CRS-21 Rhone-Poulenc (Axens)	CSR-7 Rhone-Poulenc (Axens)
1	Внешний вид	Шарик белого цвета	Шарик белого цвета	Цилиндрический	Цилиндрический	Цилиндрический
2	Диаметр, мм	2,8–8,0	2,8–8,0	3,5–4	4–6	4–7
3	Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	0,73–0,78	0,65–0,80	0,95–1,05	0,66–0,76	0,8
4	Механическая прочность при раздавливании, МПа, не менее	6,0	6,0	9,0	8,0	5,0
5	Общий объем пор, см <sup>3</sup> /г, не менее	0,5	0,5	0,4	0,4	0,32
6	Гарантийный срок службы катализатора, не менее	4 года	—	3 года	3 года	3 года

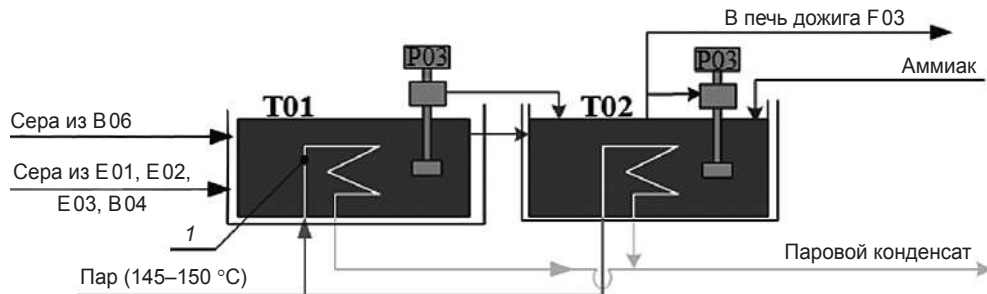
Выпуск отечественного катализатора ИКА-27-75 существенно повысил эффективность установок Клауса в РФ прежде всего из-за того, что стоимость ИКА-27-75 гораздо ниже импортного катализатора (см. вклейку, рис. 9.6).

Тем не менее в РФ все еще широко применяются катализаторы импортного производства такие как катализатор CR 4/6, DR 5/10, AM4/6 и др.

#### 9.4. СЕРНЫЕ ЯМЫ

Конденсированная сера с аппаратов E01, E03, B03, B05, E02 самотеком по трубопроводам «труба в трубе» собирается в приемную яму серы T01 (рис. 9.7). В межтрубное пространство подается насыщенный пар с температурой 145 °С для поддержания температуры (вязкости) жидкой серы (рис. 9.8, 9.9).

Приемная яма серы T01 проектируется на площадке установки и представляет собой обогреваемый паром через змеевики полуподземный бетонный короб с взрывными предохранительными клапанами и воздушными клапанами. При этом важно, чтобы температура пара не превышала 155 °С, так как это резко увеличивает вязкость серы.



**Рис. 9.7.** Принципиальная схема дегазации (удаления) от сероводорода из жидкой серы в серной яме

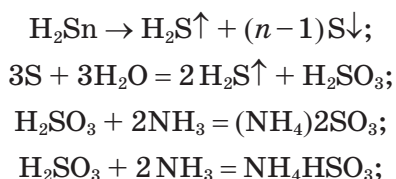
1 — змеевик прогрева для сохранения серы в жидком состоянии с наименьшей вязкостью; P03 — вертикальный центробежный насос

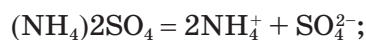
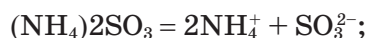
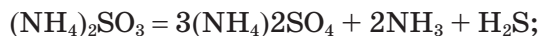
Жидкая сера, производимая на установках Клауса, содержит 200–700 ppm по массе растворенного сероводорода и полисульфида водорода. При перекачке, перемешивании серы насосами и при снижении температуры полисульфиды разлагаются с образованием сероводорода. Отвод сероводорода из серных ям (T01, T02) из газового пространства над жидкой серой, которая дегазировалась, происходит по трубопроводу, напрямую в печь дожига хвостовых газов F03 с помощью струйного эжектора.

Сероводород может создавать взрывоопасные ситуации на серных ямах, в процессе получения из него гранулированной серы и т. п., т. е. сероводород является нежелательным веществом и его дегазация является актуальной задачей.

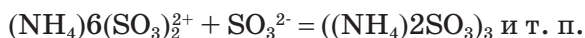
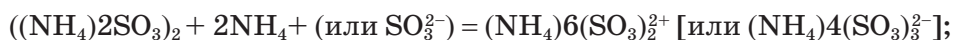
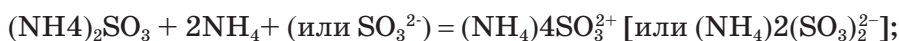
В основном на производстве широко распространен способ дегазации с использованием такого катализатора как аммиак (тиосульфат аммония), который подается на всас вертикального центробежного насоса P03 при наличии рабочего уровня в T01, T02, который включается на циркуляцию. Аммиак способствует разрушению сульфатов и разгазированию серы. При достижении концентрации сероводорода в сере до 10 ppm в серных ямах T01, T02 прекращается подача аммиака и циркуляция серы насосами и производится откачка жидкой серы из T01, T02 на склад хранения жидкой серы.

В процессе подачи аммиака (как катализатора) на всас насоса для дегазации серы будут происходить следующие реакции:

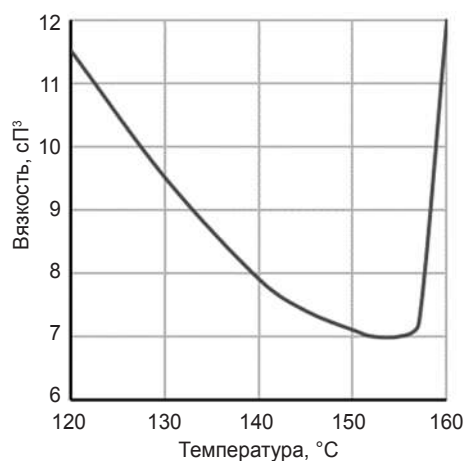




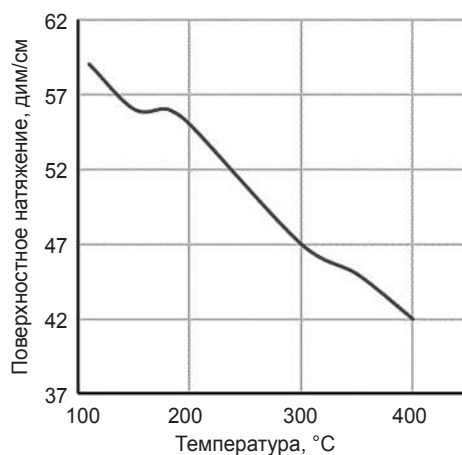
Образовавшиеся в процессе химических реакций аммонийные соли ( $\text{NH}_4\text{HSO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) остаются в жидкой сере в растворенном состоянии, позже при снижении температуры они проходят химические реакции с образованием твердой фазы:



При перекачке жидкой серы насосами эти реакции будут сопровождать жидкую серу, и поиск оптимального решения вопроса по сокращению времени дегазации, исключению самопроизвольного выделения сероводорода и повышению качества серы все еще остается актуальной задачей производства серы.



**Рис. 9.8.** Зависимость вязкости жидкой серы от температуры



**Рис. 9.9.** Зависимость поверхностного натяжения жидкой серы на границе с воздухом от температуры

Недостатками существующей схемы дегазации сероводорода из жидкой серы в серных ямах также являются низкая эффективность и низкая степень окисления сероводорода в печи дожига, где температура не выше  $600^{\circ}\text{C}$ , следствием чего являются выбросы сероводорода в окружающую среду, так как температура  $600^{\circ}\text{C}$  является недостаточной для полного окисления сероводорода и оксидов серы. Установлено, что при обработке отходящих газов в печи дожига F03 при температуре  $750\text{--}800^{\circ}\text{C}$  в отходящем газе присутствует до 10 ppm сероводорода. При температуре  $600^{\circ}\text{C}$  степень окисления сероводорода в оксиды серы в печи дожига F03 не превышает 50 %, поэтому дегазация сероводорода в печь дожига F03 представляет собой дополнительный источник загрязнения атмосферного воздуха сероводородом.

Интерес представляет схема дегазации серы, представленная на рис. 9.10.

Для дегазации газовой серы от следов сероводорода жидкую серу из серной ямы периодически подают на скруббер с наклонными желобами, с углом откоса не менее  $120^{\circ}$ . Уровень на наклонных желобах поддерживается ограничителем выше 40–50 мм.

Подаем нагретый воздух (с температурой  $145\text{--}153^{\circ}\text{C}$ ) в серную яму во все точки, чтобы исключить «застойные зоны» по объему серных ям. Горячий воздух с паром с серной ямы поступает на скруббер C01 и дегазирует серу.

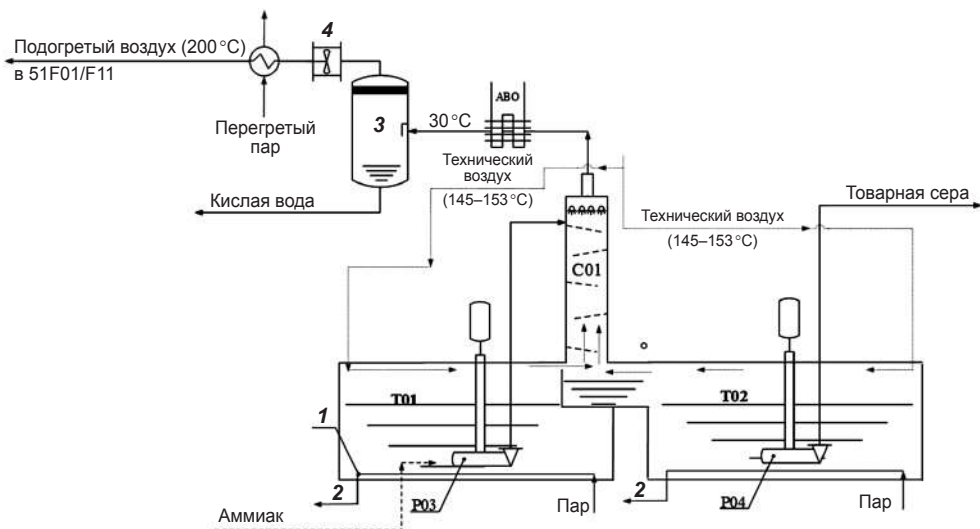


Рис. 9.10. Схема дегазации:

1 — вертикальный центробежный насос; 2 — змеевик прогрева для сохранения серы в жидком состоянии с наименьшей вязкостью; 3 — сепаратор; 4 — вентилятор; C01 — скруббер с 5 наклонными полками (желобами)

Влажный воздух с сероводородом с скрубера С01 поступает в аппарат воздушного охлаждения, где снижает температуру воздуха до 30 °С и подают на газовый сепаратор З, где из воздуха сконденсируется влага. С сепаратора З, воздух поступает на всас дутьевого вентилятора 4, который откачивает воздух в термические печи установки Клаус (F01, F11). Предварительно воздух подогревают до температуры не ниже 200 С.

Преимущества:

Технический воздух со следами сероводорода направляется не в печи дожига установки Клауса, а в технологические печи установки, где температура 900–1350 °С, и, соответственно, снижаются выбросы кислых компонентов в окружающую среду и получаем дополнительно товарную серу.

## 9.5. ТОВАРНЫЕ ФОРМЫ СЕРЫ

В недавнем прошлом в РФ было налажено производство только двух видов товарной серы — это комовая и жидкая. Производство серы технологически было несложным — жидкую серу с установок Клауса по обогреваемому серопроводу транспортировали на подготовленные бетонированные площадки под открытым небом и заливали огороженную с боков площадку. Сера застывала в блоки высотой 1–1,5 метра, которые потом экскаватором разрушали на более-менее мелкие куски и транспортировали заказчику.

Недостатки этого метода:

- качество серы было невысокое;
- потери твердой серы во время раскалывания и погрузки экскаватором в виде пыли и крошки;
- невозможность автоматизации процесса.

### Жидкая сера

Жидкую серу хранят в подземных обогреваемых бетонных резервуарах (серных ямах) и транспортируют потребителю в железнодорожных и автомобильных цистернах.

Достоинства жидкой серы:

- высокая чистота продукта;
- отсутствие потерь.

Недостатки:

- затраты на обогрев цистерн по пути следования до потребителя;
- опасность возгорания жидкой серы во время слива с цистерн.



### Формованная сера

Формованную серу выпускали в двух видах в 50-х годах прошлого столетия:

- чешуируванная (в виде чешуек толщиной 0,5–0,7 мм);
- пластинчатая (в виде тонкого застывшего листа, который, спадая с движущейся ленты, ломался на мелкие пластины).

Сейчас формованную серу уже не выпускают.

### Гранулированная сера

*Гранулированную серу* получают с помощью различных технологий. Впервые *водная грануляция* серы была внедрена в 1964 г. английской фирмой «Эллиот», основная идея которой заключалась в том, что капли жидкой серы, попадая в воду, охлаждаются быстрее, чем на ленте.

Основной недостаток — большая хрупкость гранул серы.

*Грануляция серы в кипящем слое.* Разработчик этой технологии — французская фирма «Перломатик». Капли жидкой серы застывают под действием воды и воздуха, поднимаясь в грануляторе вверх, смачиваются жидкой серой, и первоначальная гранула растет до 4–7 мм, выводится из аппарата.

*Воздушно-башенная грануляция.*

Диспергированная на верху башни жидкая сера падает вниз в противотоке воздуха. Внизу гранулы собираются на конусное дно и через отверстие в центре попадают на транспортную ленту.

### Молотая сера

*Молотая сера.* Процесс включает операции: дробление комовой серы и последующее ее измельчение, разделение частиц по геометрическим размерам, пылеулавливание и транспорт.

Наиболее эффективными оказались струйные мельницы. На струйных мельницах можно получать чистую серу размером 10 мкм и менее, т. е. получить серу сверхтонкого помола.

### Коллоидная сера

*Коллоидная сера* — это та же молотая сера с размером частиц менее 20 мкм, которые приобретают особые свойства. Получают коллоидную серу различными способами в зависимости от назначения:

- метод измельчения в жидкости;
- метод катодного распыления;
- метод распыления на быстровращающихся дисках;
- метод разложения полисульфидов;

- метод получения коллоидной серы путем размола комовой, гранулированной и других видов;
- метод получения коллоидной серы из расплава либо паров;
- экстракционные методы получения коллоидной серы и др.

## 9.6. ГЕНЕРАЦИЯ ПАРА НА УСТАНОВКАХ ПРОИЗВОДСТВА ГАЗОВОЙ СЕРЫ

Современные нефтегазоперерабатывающие предприятия являются крупными как потребителями так и генераторами топливно-энергетических ресурсов. Статья расходов на топливно-энергетические ресурсы в структуре себестоимости выпускаемой продукции на предприятии не может быть несущественной.

Теплоэнергетическая система нефтегазоперерабатывающего предприятия спроектирована для своевременного обеспечения предприятия и внешних потребителей энергоресурсами соответствующего качества с наименьшими издержками. И здесь важными показателями выступает количество произведенного пара и количество собранного с минимальными затратами парового конденсата вновь введенного в состав приготовленной питательной воды для котлов-утилизаторов.

Основным фактором, влияющим на технико-экономические показатели нефтегазоперерабатывающих предприятий в области топливно-энергетических ресурсов, являются технические решения, заложенные в проекте, и компетентная организация эксплуатации теплотехнического оборудования на предприятии.

Однако в настоящее время в нефтегазопереработке мы сталкиваемся с тем, что до 50 % и более образующегося парового конденсата по самым различным причинам (прежде всего из-за некомпетентного проектирования системы сбора парового конденсата) сливается в канализацию, т. е. теряется безвозвратно.

К энергоресурсам нефтегазоперерабатывающего предприятия с установками Клауса относится прежде всего организация:

1. Эффективной системы подготовки питательной воды для котлов-утилизаторов.

2. Организация режима эксплуатации котлов-утилизаторов:

- Поддержание нормативной концентрации солесодержания и щелочности котловой воды организацией периодических и непрерывных продувок котловой воды. При этом длительность периодической продувки не должна превышать 10–30 секунд, а количество котловой воды при непрерывной продувке, выводимой из котла-утилизатора (КУ), не должно превышать 5 % от паропроизводительности КУ. К сожалению, пока что на некоторых ГПЗ в РФ

часто имеет место, когда продувки превышают 25 %, а солесодержание (в пересчете на NaCl) не превышает 600–800 мкг/кг при норме 2000 для котлов-утилизаторов В 02, В 12, и 1500–2500 мкг/кг в КУ низкого давления Е01, Е02, Е06 при норме 5000 мкг/л. Хотя было бы более разумным использовать котловую воду КУ высокого давления с солесодержанием 2000 мкг/л в КУ низкого давления Е01, Е02, Е06 — допарить до солесодержания 4500 мкг/л и только потом направить в расширитель сепаратор В 09.

- Коррекционная обработка питательной и котловой воды, фосфатирование, аминирование натрий катионированной воды для котлов-утилизаторов давлением 0,6 МПа.

3. Максимальное использование тепловой энергии котловой воды с продувок, т. е. непрерывная продувка с котлов-утилизаторов направляется в вертикальный сепаратор, и пар вторичного вскипания используется для подогрева теплоносителя, например, в системе теплоснабжения, котловая вода с сепаратора используется, например, для подогрева добавочной воды в теплообменнике перед атмосферным деаэратором и с температурой не выше 40–45 °С направляется в систему дренажа.

4. Спроектировать локальные станции (мини-установки) на 3–5 технологических установках на растворе ДЭГ (ТЭГ) или теплофикационной воде (как худший вариант) для обогрева технологических трубопроводов, аппаратов, приборов «КИП и А» в холодный период года. Установлено, что перевод обогрева технологических трубопроводов, аппаратов, приборов «КИП и А» на пар всегда связан с большими потерями тепловой энергии в виде пролетного пара, парового конденсата и коррозией пароспутников.

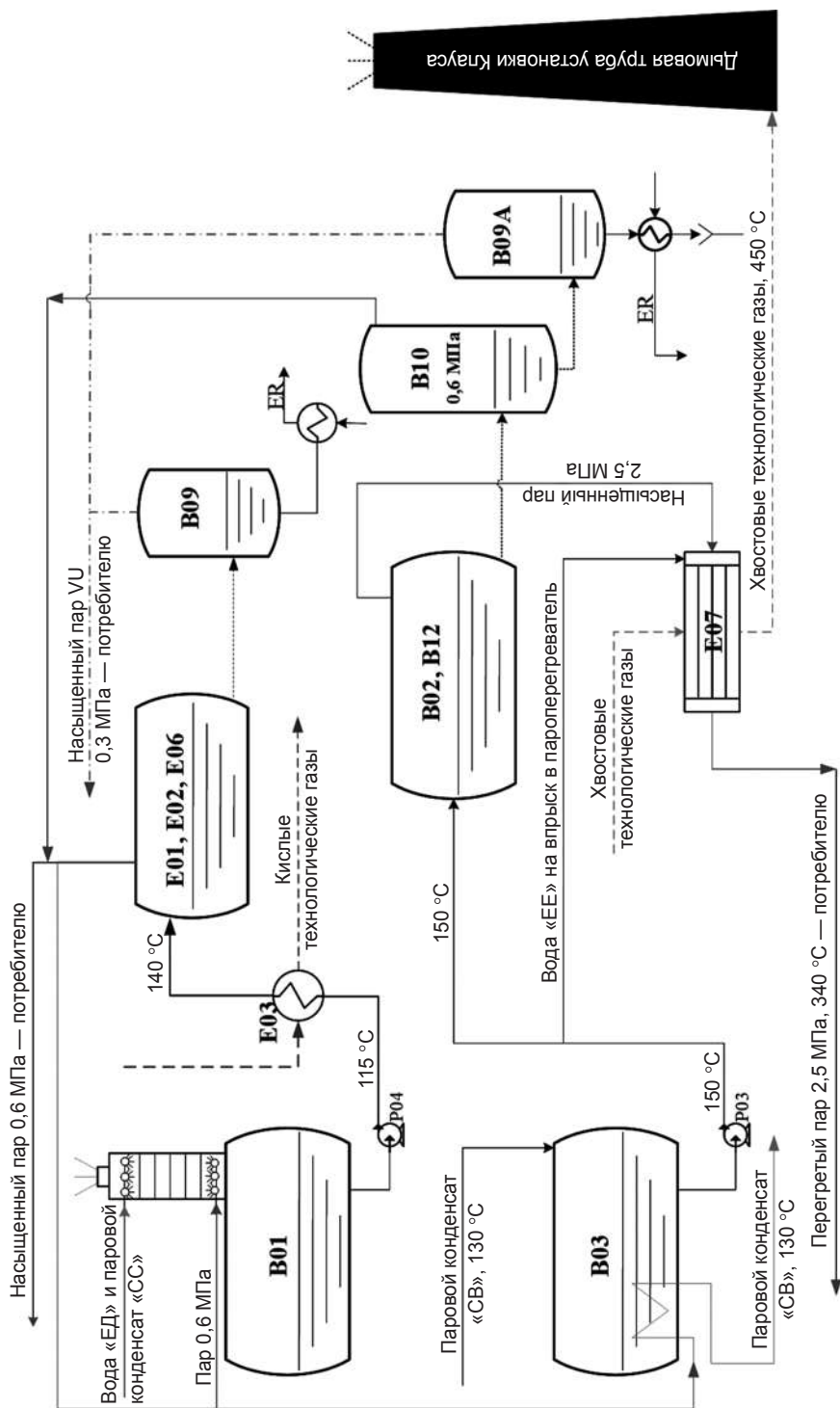
5. Выпар с деаэраторов должен быть сконденсирован и направлен в систему подготовки добавочной воды, а охладитель выпара должен быть изготовлен из труб в коррозионно-стойком исполнении.

6. В проекте должны предусмотреть схему смешивания потоков добавочной воды (состоящей из парового конденсата «СС» и натрий-катионированной воды для котлов-утилизаторов давлением 0,6 МПа) до подачи в колонну деаэратора.

7. Разработать программу мероприятий по противокоррозионной защите теплотехнического оборудования как в процессе эксплуатации, так в период ремонта.

8. Разработать программу консервации теплотехнического оборудования в период ремонта установки.

9. Организация систем закрытого сбора парового конденсата к источнику пароснабжения и минимизация безвозвратных потерь парового конденсата. Исключить варианты загрязнения парового конденсата



**Рис. 9.11.** Принципиальная схема генерации пара на установках Клауса:

ЕД — натрий-катионированная вода двухступенной очистки; СВ — паровой конденсат с установок аминовой очистки, после ребойлеров; СС — паровой конденсат с МПК; ЕР — вода из системы оборотного водоснабжения

различными примесями в ходе охлаждения пара вторичного вскипания в теплообменниках от оборотной воды.

10. Организовать подачу питательной воды (с параметрами обессоленной воды) на впрыск для генерации дополнительного количества перегретого пара на пароперегревателях Е07.

### **9.7. ОПИСАНИЕ СХЕМЫ ПОДАЧИ ПИТАТЕЛЬНОЙ ВОДЫ НА ЭНЕРГОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ КУ И ГЕНЕРАЦИИ ПАРА НА УСТАНОВКАХ КЛАУСА (рис. 9.11)**

Питательная вода подается на установку котлы-утилизаторы низкого давления (0,6 МПа) Е01, Е02, Е06 установки Клауса с деаэратора В01 насосом Р04 с температурой 115 °С и давлением 1,0 МПа через экономайзер Е03. Котлы-утилизаторы Е01, Е02, Е06 генерируют пар низкого давления 0,6 МПа, который используется частично на установке для прогрева серных ям, трубопроводов, системе пожаротушения на серных ямах, для тушения загоревшейся серы в реакторах R03, R04, R05 и т. п., а избыток пара поступает в заводскую сеть пара низкого давления.

Деаэрированный паровой конденсат «СВ» с установок сероочистки собирается в емкости В08 с температурой 130 °С, откуда насосом Р03 подается в котлы-утилизаторы высокого давления 2,5 МПа с температурой 150 °С — для генерации насыщенного пара давлением 2,5 МПа. Полученный насыщенный пар в В02, В12 давлением 2,5 МПа направляется на пароперегреватель Е07 и с температурой 340 °С поступает с заводскую сеть пароснабжения предприятия. Для генерации дополнительного количества пара высокого давления 2,5 МПа в пароперегреватель Е07 организуют впрыск питательной воды с В08.

Продувка котловой воды с котлов-утилизаторов Е01, Е02, Е06 направляется в расширитель В09, откуда пар вторичного вскипания давлением 0,3 МПа направляется потребителю, а котловая вода направляется на обогрев теплоносителя системы теплоснабжения или после охлаждения в теплообменнике оборотной водой сливается в канализацию.

Продувки с котлов высокого давления В02, В12 (2,5 МПа) поступают в расширитель-сепаратор В10, откуда пар вторичного вскипания давлением 0,6 МПа направляется в заводскую сеть пара низкого давления. Котловая вода с сепаратора-расширителя В10 направляется в сепаратор-расширитель В09А — еще раз вскипает, и пар давлением 0,3 МПа направляется потребителю, а котловая вода также направляется на обогрев теплоносителя системы теплоснабжения или после охлаждения в теплообменнике оборотной водой сливается в канализацию.

Пути повышения эффективности энерготехнологических котлов-утилизаторов на установках Клауса:

- Использовать на технологических установках термокомпрессоры (эжекторы) для повторного использования пара вторичного вскипания с В09, В09А и получения пара как 0,6 МПа, так и 2,5 МПа для последующего использования его в технологическом процессе.
- Максимально использовать тепловую энергию котловой воды в В09А с температурой 135 °С, как и выпар с деаэраторов в производственных целях, например, для обогрева теплоносителя в системе теплоснабжения установки, производства и т. д.
- Низкопотенциальную энергию различных источников тепловой энергии максимально использовать с применением теплонасосных технологий, цикл Ренкина для генерации дополнительного количества электроэнергии на установке Клауса.

## 9.8. ЗАЩИТА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ ОТ КОРРОЗИИ

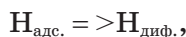
Коррозия металлов — разрушение металлов вследствие их химического или электрохимического взаимодействия с коррозионной средой. При коррозии металла с участием сероводорода происходит не только потеря массы, но и снижение механической прочности, пластичности и других свойств.

Агрессивность коррозионной среды на установках Клауса обусловлена наличием в ней сероводорода (основной коррозионноагрессивный компонент), углекислого газа, кислорода, сернистого газа, воды и других компонентов.

Коррозия железа в водном растворе сероводорода протекает согласно суммарному уравнению (в упрощенной форме):



Образовавшийся в процессе коррозионной реакции водород частично адсорбируется, хемосорбируется и диффундирует вглубь металла:



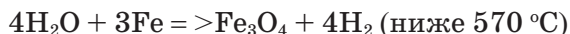
частично молизуется с образованием и отрывом пузырьков водорода от поверхности:



Молизация выделившегося на корродирующей поверхности атомарного водорода замедляется образованием сульфидов железа, вследствие

чего облегчается проникновение атомарного водорода в металл и его интенсивное наводороживание, результатом которого являются следующие виды разрушений: водородные пузыри и расслоение металла либо водородное коррозионное растрескивание (в случае сероводорода называемое сульфидным растрескиванием).

Кроме того, водород может образовываться при взаимодействии железа с водяным паром при высоких температурах:



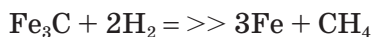
Образующийся в результате реакций водород оказывает на металл опасное воздействие, приводящее к хрупкости, потере прочности и пластичности, к разрушению металла — водородной коррозии.

*Возможные причины водородной коррозии:*

1. Молекулярный водород сосредотачивается в дефектах кристаллической решетки или по границам зерен металла, в результате чего в этих местах значительно повышается внутреннее давление, приводящее к растрескиванию металла и разрушению конструкции.

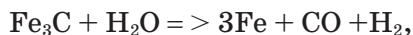
2. При растворении водорода в стали вместо твердого раствора углерода в железе  $[\text{Fe}(\text{C})]$  образуется твердый раствор водорода в железе  $[\text{Fe}(\text{H})]$ , который является менее прочным и более хрупким.

3. Растворенный водород реагирует с цементитом  $\text{Fe}_3\text{C}$  — наиболее прочной фазой в стали, образуя газообразные углеводороды:

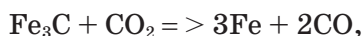


Молекулы метана по размерам гораздо больше молекул водорода, поэтому они не могут удалиться из металла и скапливаются по границам зерен; в результате возникает высокое давление, что приводит к внутрикристаллическому растрескиванию.

Этот вид воздействия водорода на сталь называется обезуглероживанием. Оно начинается с поверхности стали и при длительном нагревании распространяется в глубину, уменьшая износоустойчивость, твердость и предел усталости металла. Обезуглероживание может вызвать не только водород, но и водяной пар:

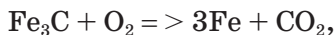


углекислый газ:





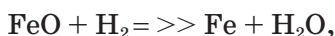
и даже кислород воздуха



но в значительно меньшей степени.

Глубина обезуглероживания при действии водорода и кинетика этого процесса зависят от состава стали, температуры и давления водорода.

4. Растворенный в металле водород способен восстанавливать имеющиеся в нем окислы:



при этом на границах зерен металла образуются пары воды, ослабляющие связь между зернами кристаллитов и создающие внутреннее давление, которое приводит к хрупкости и растрескиванию металла.

### **Методы противокоррозионной защиты оборудования**

Применяющиеся на установках методы противокоррозионной защиты можно сгруппировать следующим образом:

- технологические методы — способствующие снижению коррозии действующего оборудования, направленные на такую корректировку технологии переработки сероводородсодержащего газа, чтобы сохранить первоначально низкую коррозионную активность технологической среды;
- методы, связанные с изменением агрессивных свойств самой технологической среды или удалением из нее компонентов, вызывающих коррозию металла;
- специальные методы — применяемые совместно с другими технологическими мероприятиями: применение коррозионностойких сплавов, лакокрасочных покрытий.

Необходимая коррозионная стойкость оборудования обеспечивает рациональным выбором подходящего сплава, который производится с учетом условий эксплуатации: состава и характера коррозионной среды; температуры и давления, периодичности их перепадов; действия среды и механических нагрузок.

Существенным при выборе стали является также учет концентрации сероводорода, его давления и pH коррозионной среды.

Основное влияние на стойкость стали к сульфидному растрескиванию оказывают структура и ее прочностные характеристики, изменяющиеся в широком диапазоне при термической обработке, пластической деформации и их сочетании.



Для обеспечения работоспособности и безопасной работы оборудования используются легированные стали, в их числе стали с особыми свойствами (нержавеющие, жаростойкие и др.), кроме того, исполнительная толщина стенок аппаратов и трубопроводов имеет прибавку для компенсации коррозии.

Для противокоррозионной защиты внутренней поверхности газоходов в условиях воздействия высоких температур используются лакокрасочные покрытия на основе органосиликатной композиции.

При транспортировании технологических сред в трубопроводах установки скорости их движения рассчитаны таким образом, чтобы коррозия была минимальной.

Контроль коррозии на установке осуществляется визуальным методом и методом ультразвуковой толщинометрии (ТСС-G).

При визуальном контроле определяют: наличие продуктов коррозии, их плотность, адгезионные свойства, цвет, характер разрушения поверхности, общую площадь и расположение коррозионных разрушений; форму и глубину локальных коррозионных разрушений; наличие трещин.

Ультразвуковой метод контроля позволяет определить фактическую толщину металла стенок аппаратов и коммуникаций на специально выбранных и подготовленных участках поверхности (контрольных точках). По изменению толщины металла стенки судят о скорости коррозионного разрушения.

## 9.9. ПУТИ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ПРОЦЕССА КЛАУСА

1. Увеличение доли сероводорода в кислом газе до 98 %, т. е. удаление из кислого газа балласта —  $\text{CO}_2$ , углеводов.

2. Осушка кислого газа, поступающего на установку Клауса до точки росы минус 10 °С. Концентрация влаги в кислом газе после сероочистки превышает 30 %.

3. Подача осушенного воздуха на печи Клауса, обогащенного кислородом, с температурой не ниже 150 °С.

4. Использовать последние успехи теплотехнологий для минимизации потерь тепловой энергии.

5. Перевод энерготехнологических котлов утилизаторов на другие некоррозионные теплоносители, например, на 60 %-ный водный раствор ТЭГ на КУ до 0,6 МПа.

6. Совершенствование катализаторов с более высокой конверсией сероводорода в серу и т. п.

## ОБОРОТНЫЕ СИСТЕМЫ ВОДОСНАБЖЕНИЯ НА ГАЗОПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ЗАВОДАХ

Существующие закрытые системы технического водоснабжения ГПЗ (НПЗ) — это система трубопроводов, оборудования для обеспечения необходимого количества отбора природной воды из поверхностных источников, ее последующая очистка, транспорт к потребителям, а также система трубопроводов, оборудования для приема и очистки отработавшей воды для повторного централизованного ее использования.

До 85% воды на предприятиях газовой промышленности используется как хладоноситель, для конденсации, охлаждения различных продуктов или отбора избыточного тепла от работающего оборудования.

В зависимости от изменения качественного состава воды в ходе теплообмена оборотные системы водоснабжения подразделяются на:

- воды незагрязненные и только изменившие свою температуру (вода «ER»);
- воды, которые загрязняются в ходе теплообмена.

На ГПЗ (НПЗ) становится актуальной задача создания схем бессточных систем центрального оборотного водоснабжения с минимальным расходом свежей воды с поверхностного источника воды.

Система оборотного водоснабжения на действующем предприятии является промежуточным звеном между источником избыточного тепла и окружающей средой. То есть система оборотного водоснабжения, как промежуточное звено, предназначена для повышения интенсивности безвозвратной передачи тепла от технологического оборудования окружающей среде (воздуху).

Температура воды в системе оборотного водоснабжения напрямую зависит от температуры окружающего воздуха (от времени года). В теплое время года температура воды в системе оборотного водоснабжения увеличивается в среднем на 10–20 °С, а порой еще выше, и в таких условиях на технологических установках ГПЗ вынуждены снижать производительность.

Значительные потери воды (до 40 %) из системы оборотного водоснабжения происходят в процессе продувок, испарений на градирнях башенного и вентиляторного типа. Опыт эксплуатации систем оборотного

водоснабжения показывает, что контакт воды на градирне с атмосферным воздухом, содержащим кислые компоненты, приводит к загрязнению воды и интенсифицирует коррозионные процессы на технологическом оборудовании всего предприятия.

Для ГПЗ, где исключены выбросы кислых компонентов в окружающую среду, закрытые системы оборотного водоснабжения более чем привлекательны экономически, так как не требуются большие капитальные вложения, себестоимость воды как хладоносителя очень низкая относительно холода, генерируемого парокомпрессионными холодильными установками.

В то же время при проектировании централизованных систем оборотного водоснабжения ГПЗ, как правило, создаются сложные разветвленные системы водоводов, и достаточно сложно поддерживать перепады давления между множеством установок, находящихся на значительных расстояниях в системе оборотного водоснабжения. Поэтому анализ работы централизованных систем оборотного водоснабжения на крупных ГПЗ показал, что однозначно эффективность оценивать по количеству затрачиваемой электроэнергии на транспорт воды нельзя. Здесь имеют место и трудности:

1. Регулирование производительности по каждой установке, т. е. температура воды в подающем водоводе и обратном водоводе одинакова для всех установок, и учесть эксплуатационные требования к отдельным установкам в данных условиях невозможно.

2. Останов градирни на ремонт приводит к останову всего предприятия или переводу всех установок на водопроводную воду.

3. Очень высока вероятность загрязнения воды в системе оборотного водоснабжения углеводородами (негерметичность теплообменника) или другими реагентами производства — и вся система оборотного водоснабжения оказывается загрязненной, и быстрая его замена на ГПЗ невозможна.

4. Поглощение кислых газов оборотной водой на градирнях — это основной источник загрязнения воды кислыми компонентами и, соответственно, источник коррозионных процессов на технологическом оборудовании, где используется вода из оборотной системы водоснабжения.

5. Для эксплуатации централизованной системы оборотного водоснабжения необходимо проектировать централизованную насосную станцию с персоналом.

Поэтому на предприятиях, где происходит переработка газа с кислыми компонентами, особенно где в летнее время температура окружающей среды за 40 °С и имеется избыток тепловой энергии, будущее принадлежит локальным абсорбционным бромистолитиевым холодильным

машинам (АБХМ) для отвода избыточного тепла от работающего оборудования. Внедрение АБХМ на ГПЗ позволит:

- работать на максимальной производительности круглый год;
- исключить какие-то выбросы, т. е. соблюдать «принцип нулевого сброса»;
- снизить эксплуатационные расходы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Арабов М. Ш., Арабова З. М. и др.* Оборудование и инженерные сооружения для бурения, добычи и подготовки нефти и газа на море. — АГТУ, 2020. — 276 с.
2. *Дмитриев Е. А., Комляшев Р. Б. и др.* Аппаратура процессов разделения гомогенных и гетерогенных систем. — РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2016. — 104 с.
3. *Мазгаров А. М., Корнетова О. М.* Сернистые соединения углеводородного сырья. — Казан. ун-т, 2015. — 36 с.
4. *Мазгаров А. М., Набиев А. И.* Технология очистки сырой нефти и газо-конденсатов от сероводорода и меркаптанов. — Казан. ун-т, 2015. — 36 с.
5. *Ещенко Л. С.* Технология катализаторов и адсорбентов. — Минск, 2015. — 76 с.
6. *Тараканов Г. В.* Технология переработки природного газа и газового конденсата на Астраханском газоперерабатывающем заводе. 2013. — 143 с.
7. *Юшков И. Р., Хижняк Г. П., Илюшин П. Ю.* Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений. — Изд-во Пермского национально-го исследовательского политехнического университета. 2013. — 175 с.
8. *Козлова С. А., Раева О. В.* Теория процессов и аппаратов очистки газов. Сибирский федеральный университет, 2012. — 28 с.
9. *Сираева И. Н.* Особенности переработки сернистых нефтей // Нефтегазовое дело. — 2011. — № 5. — С. 318–322.
10. *Абдрахимов Ю. Р., Шарафутдинова Г. М., Хангильдин Р. И., Хангильдина А. Р.* Анализ химико-технологических водных систем нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятий // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело», 2011. — № 6.
11. *Ещенко Л. С.* Катализаторы и адсорбенты: Учеб. пособие / Л. С. Ещенко. — Минск: БГТУ, 2009. — 212 с.
12. *Сахабутдинов Р. З. и др.* Технологии очистки нефти от сероводорода // Нефтяное хозяйство. — 2008. — № 7. — С. 82–85.
13. *Ветошкин А. Г.* Процессы и аппараты газоочистки. — 2006. — 201 с.
14. *Николаев Г. И., Ханхунов Ю. М. и др.* Массообменные процессы. — Улан-Удэ: Издательство ВСГТУ, 2005. — 237 с.
15. *Хайдаров Ф. Р., Хисаев Р. Н., Шайдаков В. В. и др.* Экологические проблемы нефтяной промышленности. — Уфа: Издательство научно-технической литературы «Монография», 2005. — 190 с.
16. *Абросимов А. А.* Экология переработки углеводородных систем / Под ред. д-ра хим. наук, проф. М. Ю. Доломатова, д-ра техн. наук, проф. Э. Г. Теляшева. — М.: Химия, 2002. — 608 с.
17. *Гиренко Е. Е., Сасина Т. И., Джумакаев К. Х.* Сероочистка стабильного конденсата Астраханского ГПЗ от сероводорода и меркаптанов /

Экологические технологии в нефтепереработке и нефтехимии: Материалы научно-практической конференции, Уфа, 2003 и Доклады отраслевого совещания по экологии, Москва, 2003. — Изд-во ИНХП, 2003. — С. 92–93.

18. Швыдкий В. С., Ладыгичев М. Г., Швыдкий Д. В. Теоретические основы очистки газов: Учебник для вузов. — М.: Машиностроение-1, 2001. — 502 с.

19. Скобло А. И. [и др.]. Процессы и аппараты нефтегазопереработки и нефтехимии: Учебник для вузов / А. И. Скобло, Ю. К. Молоканов, А. И. Владимиров, В. А. Щелкунов. 3-е изд., перераб. и доп. — М.: Недра-Бизнесцентр, 2000. — 677 с.

20. Родионов А. И., Клушин В. Н., Систер В. Г. Технологические процессы экологической безопасности: Учебник для вузов. — Калуга: Изд-во Н. Ф. Бочкаревой, 2000. — 800 с.

21. Беличенко Ю. П., Гордеев Л. С., Комиссаров Ю. А. Замкнутые системы водообеспечения химических производств. — М.: Химия, 1996. — 272 с.

22. Белоусов В. В. Теоретические основы процессов газоочистки. — М.: Металлургия, 1988. — 256 с.

23. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии: Учебник в 2-х кн. / Под ред. В. Г. Айнштейна. — М.: Логос — Высшая школа. — 2002. — Кн. 1. — 912 с., кн. 2 — 872 с.

24. Бусыгина, Н. В. Технология переработки природного газа и газового конденсата / Н. В. Бусыгина, И. Г. Бусыгин. — Оренбург: Газпромпечат, 2002. — 430 с.

25. Мановян А. К. Технология первичной переработки нефти и природного газа: Учебное пособие / А. К. Мановян. — М.: Химия, 2001. — 586 с.

26. Малюгин Р. В. Орлов А. А. Деметаллизация и обессеривание сырой нефти в потоке. XX Международная научно-практическая конференция «Современные техника и технологии». Секция 8: Физические методы в науке и технике. — С. 23–24.

27. Саппаева А. М. Жидкофазная демеркаптанизация нефти и нефтепродуктов: Дисс. канд. техн. наук. — М., 1999. — 136 с.

28. Способ деметаллизации сырой нефти и устройство для его осуществления // Патент РФ № 2133766 от 14.10.1996 г.

29. Афанасьев А. И. Технология переработки сернистого природного газа : справочник / М.: Недра, 1993. — 149 с.

30. Балыбердина И. Т. Физические методы переработки и использования газа: Учебник для вузов / И. Т. Балыбердина. — М.: Недра, 1988. — 248 с.

31. Беделл С. А. и др. Очистка газов при помощи хелатных комплексов // Нефть, газ, нефтехимия за рубежом. — 1988. — № 1.

32. Бекиров Т. М. Первичная переработка природных газов. — М.: Химия, 1987. — 252 с.

33. Бекиров Т. М., Шаталов А. Т., Щугорев В. Д., Галян Н. Н. Современное состояние технологии сбора и подготовки к транспорту сернистых конденсатов. — М.: изд. ВНИИЭгазпром, 1985.

34. Павлов К. Ф., Романков П. Г. и др. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. — Л.: Химия, 1981. — 560 с.

35. *Смидович Е. В.* Технология переработки нефти и газа. Ч. 2. Крекинг нефтяного сырья и переработка углеводородных газов / Е. В. Смидович. — М.: Химия, 1980. — 328 с.

36. Холодильная техника для низкотемпературной обработки и переработки природного газа. — М. ВНИИЭгазпром, 1980. — 53 с.

37. Нормы технологического проектирования производственного водоснабжения, канализации и очистки сточных вод предприятий нефтеперерабатывающей промышленности. ВНТП 25–79. Миннефтехимпром СССР. — М., 1979. — 63 с.

38. *Оболенцев Р. Д. и др.* Химия сераорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах. — Уфа; М.: Гостоптехиздат, 1958–1968 г. — Т. 1–9.

39. *Сигэру Оаз.* Химия органических соединений серы. — М.: Химия, 1975. — 512 с.

40. *Воронков М. Г., Вязанкин Н. С., Дерягина Э. Н., Нахманович А. С., Усов В. А.* Реакции серы с органическими соединениями. — Новосибирск: Наука, 1979. — 367 с.

41. *Кемпбел Д. М.* Очистка и переработка природных газов / Перевод с англ. под. ред. С. Ф. Гудкова. — М.: Недра, 1977. — 349 с.

42. Госстрой СССР. Рекомендации по осуществлению продувки котлов и расчету состава сбрасываемых при этом вод. — М., 1974. — 26 с.

43. *Касаткин А. Г.* Основные процессы и аппараты химической технологии. — М.: Химия, 1971. — 684 с.

44. *Плановский А. Н., Рамм В. М., Каган С. З.* Процессы и аппараты химической технологии. — М.: Госхимиздат, 1962. — 844 с.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

ОТ АВТОРА .....	5
ВВЕДЕНИЕ.....	6

## ГЛАВА 1

ПРОЦЕССЫ МАССОПЕРЕДАЧИ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ ОЧИСТКИ ГАЗОВ .....	8
1.1. Массопередача .....	8
1.2. Способы выражения состава фаз .....	9
1.3. Объемная концентрация состава фаз .....	11
1.4. Парциальные давления компонентов газовых смесей .....	12
1.5. Фазовое равновесие. Рабочая линия .....	15
1.6. Уравнение массопередачи .....	17
1.7. Существующие способы массопередачи .....	19
1.8. Массообменный процесс между фазами .....	20
1.9. Молекулярная диффузия .....	20
1.10. Конвективная диффузия .....	21
1.11. Средняя движущая сила и существующие способы расчета процессов массопередачи .....	22
1.12. Основы расчета массообменных аппаратов .....	23
1.13. Расчет диаметра массообменного аппарата .....	23
1.14. Расчет высоты массообменного аппарата .....	24
1.15. Особенности расчета массообменных аппаратов со ступенчатым контактом фаз .....	27
1.16. Материальный баланс процесса массопередачи .....	31

## ГЛАВА 2

АБСОРБЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АППАРАТЫ .....	33
2.1. Поверхностные абсорберы .....	34
2.2. Абсорберы с соприкосновением фаз на поверхности зеркала жидкости .....	34
2.3. Пленочные абсорберы .....	35
2.4. Насадочные абсорберы .....	39
2.5. Тарельчатые контактные устройства (барботажные абсорберы) .....	53
2.6. Абсорбционные колонны с колпачковыми тарелками .....	61
2.7. Распыливающие абсорберы .....	67
2.8. Абсорбер Вентури .....	70
2.9. Десорбция .....	72
2.10. Схемы абсорбционных установок .....	72



## ГЛАВА 3

### ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О СЕРЕ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ ..... 77

3.1. Физико-химические свойства кислых компонентов в нефти и нефтепродуктах .....	77
3.2. Элементарная сера .....	78
3.3. Существующие виды производства серы .....	82
3.4. Область применения серы .....	82
3.5. Сероводород .....	83
3.6. Сероуглерод .....	86
3.7. Сероокись углерода (карбонилсульфид) .....	86
3.8. Тиолы (меркаптаны) .....	87
3.9. Сульфиды .....	88
3.10. Дисульфиды .....	90
3.11. Тиофен (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S) и его производные .....	91
3.12. Углекислый газ (диоксид углерода) .....	91

## ГЛАВА 4

### ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ ПРИРОДНОГО ГАЗА ОТ КИСЛЫХ КОМПОНЕНТОВ (H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>) ..... 94

4.1. Наиболее распространенные способы очистки смеси газов от кислых компонентов .....	96
4.2. Технологические аспекты при очистке смеси газа от кислых компонентов водными растворами аминов .....	99
4.3. Химизм взаимодействия кислых газов с водными растворами аминов и их основные свойства .....	103
4.4. Моноэтаноламин .....	105
4.5. Диэтаноламин .....	106
4.6. Дигликольамин (ДГА) .....	107
4.7. Триэтаноламин .....	107
4.8. Метилдиэтаноламин .....	109
4.9. Растворимость кислых компонентов в растворах этаноламинов .....	110
4.10. Основные способы очистки смеси газов от кислых компонентов растворами аминов .....	112
4.11. МЭА-способ .....	112
4.12. ДЭА-способ .....	114
4.13. ТЭА-способ .....	115
4.14. МДЭА-способ .....	116
4.15. МДЭА-ДЭА-способ .....	117
4.16. Способ диизопропаноламина (ДИПА) .....	117
4.17. ДГА-способ (способ Эконамин) .....	118
4.18. Способы ДЭТА и ЭДА .....	118
4.19. Способ Амизол .....	119

4.20. Выбор основных параметров селективной очистки на абсорбционных колоннах .....	119
4.21. Технологические схемы очистки из смеси газов кислых компонентов водными растворами аминов .....	122
4.22. Активный (активированный) уголь .....	128
4.23. Основные осложнения в работе аминовых установок очистки газов. ....	131
4.24. Борьба с пенообразованием на установках очистки газов .....	137
4.25. Очистка отработанных растворов аминов от продуктов побочных реакций .....	141
4.26. Утилизация отработанного аминового раствора. ....	143

## ГЛАВА 5

### ОЧИСТКА СМЕСИ ГАЗА ОТ КИСЛЫХ КОМПОНЕНТОВ ФИЗИЧЕСКИМИ И КОМБИНИРОВАННЫМИ ПОГЛОТИТЕЛЯМИ .....

5.1. Очистка смеси газа от кислых компонентов физическими поглотителями .....	144
5.2. Очистка смеси газа от кислых компонентов комбинированными абсорбентами. ....	154
5.3. Очистка смеси газов от меркаптанов трибутилфосфатом (ТБФ) .....	164

## ГЛАВА 6

### СУЩЕСТВУЮЩИЕ СПОСОБЫ ОСУШКИ ГАЗА. ....

6.1. Общие сведения .....	168
6.2. Абсорбционные способы осушки газа .....	171
6.3. Адсорбционные способы осушки газа .....	185
6.4. Установка осушки и отбензинивания газа .....	199

## ГЛАВА 7

### СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ СМЕСИ ГАЗОВ С КИСЛЫМИ КОМПОНЕНТАМИ .....

## ГЛАВА 8

### ОЧИСТКА НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ ОТ КИСЛЫХ КОМПОНЕНТОВ. ....

8.1. Общие сведения .....	210
8.2. Оборудование и процессы очистки нефти (или углеводородного конденсата) от меркаптановой серы .....	213
8.3. Технологический процесс ДМС-1 .....	214
8.4. Технологический процесс ДМС-2 .....	216
8.5. Технологический процесс ДМС-3 .....	217
8.6. Технологический процесс ДМС-4 .....	218
8.7. Технологический процесс «Demerus Gascond» .....	219
8.8. Демеркаптизация нефти (углеводородного конденсата) на установке «Мерокс» .....	221

*ГЛАВА 9*

ПРОИЗВОДСТВО ГАЗОВОЙ СЕРЫ ..... 224

9.1. Химизм процесса по методу Клауса ..... 228

9.2. Блок Сульфрин ..... 231

9.3. Катализаторы процесса Клауса ..... 233

9.4. Серные ямы ..... 236

9.5. Товарные формы серы ..... 240

9.6. Генерация пара на установках производства газовой серы ..... 242

9.7. Описание схемы подачи питательной воды на энерготехнологические  
КУ и генерации пара на установках Клаус ..... 245

9.8. Защита технологического оборудования от коррозии ..... 246

9.9. Пути совершенствования процесса Клаус ..... 249

*ГЛАВА 10*

ОБОРОТНЫЕ СИСТЕМЫ ВОДОСНАБЖЕНИЯ

НА ГАЗОПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ЗАВОДАХ ..... 250

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ ..... 253

*Михаил Шугеевич АРАБОВ,  
Зарема Михайловна АРАБОВА,  
Семид Михайлович АРАБОВ*

## **ПРОЦЕССЫ И АГРЕГАТЫ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ГАЗА И НЕФТИ С КИСЛЫМИ КОМПОНЕНТАМИ**

### **УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ**

Зав. редакцией  
инженерно-технической литературы *Е. А. Яковлева*  
Ответственный редактор *Д. А. Петров*

ЛР № 065466 от 21.10.97  
Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028  
от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб

**Издательство «ЛАНЬ»**  
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com  
196105, Санкт-Петербург, пр. Ю. Гагарина, д. 1, лит. А.  
Тел./факс: (812) 336-25-09, 412-92-72.  
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

### **ГДЕ КУПИТЬ**

#### **ДЛЯ ОРГАНИЗАЦИЙ:**

*Для того, чтобы заказать необходимые Вам книги, достаточно обратиться  
в любую из торговых компаний Издательского Дома «ЛАНЬ»:*

**по России и зарубежью**  
«ЛАНЬ-ТРЕЙД». 196105, Санкт-Петербург, пр. Ю. Гагарина, д. 1, лит. А.  
тел.: (812) 412-85-78, 412-14-45, 412-85-82; тел./факс: (812) 412-54-93  
e-mail: trade@lanbook.ru; ICQ: 446-869-967

**www.lanbook.com**  
пункт меню «Где купить»  
раздел «Прайс-листы, каталоги»

**в Москве и в Московской области**  
«ЛАНЬ-ПРЕСС». 109387, Москва, ул. Летняя, д. 6  
тел.: (499) 722-72-30, (495) 647-40-77; e-mail: lanpress@lanbook.ru

**в Краснодаре и в Краснодарском крае**  
«ЛАНЬ-ЮГ». 350901, Краснодар, ул. Жлобы, д. 1/1  
тел.: (861) 274-10-35; e-mail: lankrd98@mail.ru

#### **ДЛЯ РОЗНИЧНЫХ ПОКУПАТЕЛЕЙ:**

*интернет-магазин*  
**Издательство «Лань»:** <http://www.lanbook.com>  
*магазин электронных книг*  
**Global F5:** <http://globalf5.com/>

Подписано в печать 21.02.22.  
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 70×100<sup>1/16</sup>.  
Печать офсетная/цифровая. Усл. п. л. 21,45. Тираж 30 экз.

Заказ № 339-22.

Отпечатано в полном соответствии  
с качеством предоставленного оригинал-макета  
в АО «Т8 Издательские Технологии».  
109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.



**Рис. 3.7.** Внешний вид ромбической модификации серы



**Рис. 3.8.** Точечная коррозия на обечайке абсорбера очистки газов  
от кислых компонентов





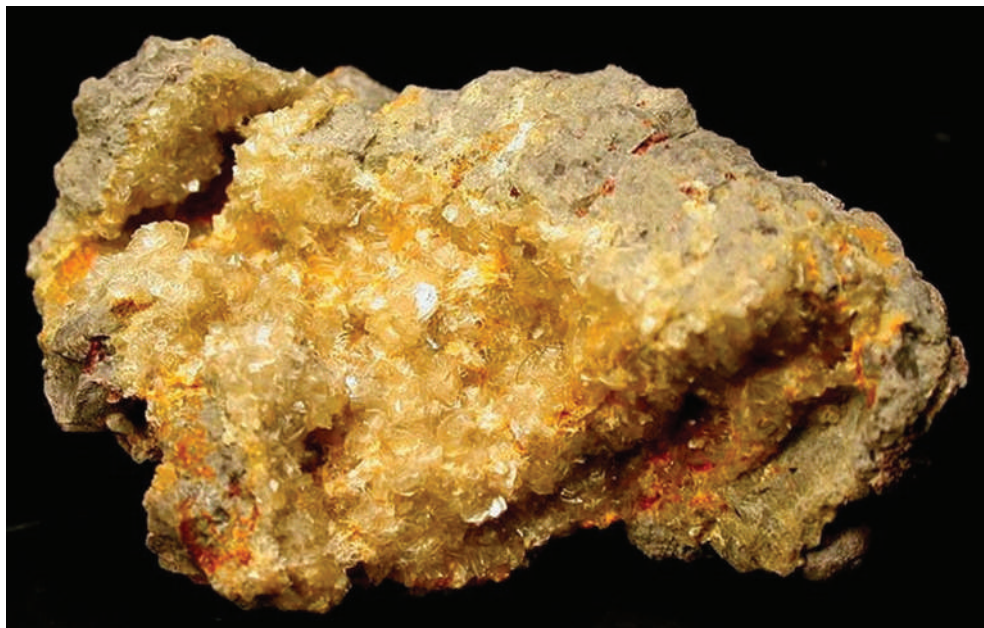
**Рис. 3.9.** Точечная коррозия на обечайке абсорбера очистки газов от кислых компонентов (общий вид внутри абсорбера)



**Рис. 3.10.** Коррозионный износ места слива насыщенного раствора ДЭА в абсорбере



**Рис. 4.2.** Коррозия обечайки внутри абсорбера

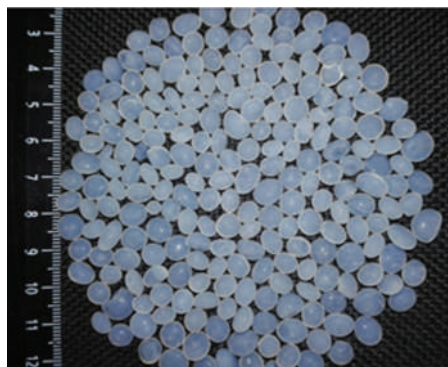


**Рис. 6.11.** Внешний вид клиноптилолита





**Рис. 6.12.** Гранулированный  
синтетический цеолит



**Рис. 6.14.** Внешний вид силикагеля



**Рис. 9.6.** Внешний вид  
катализатора ИКА-27-75