

# **ДЕШЕВЫЙ СПОСОБ ОЧИСТКИ ПРИРОДНОГО ГАЗА ОТ H<sub>2</sub>S НОВЫЕ РАЗРАБОТКИ ДЛЯ ДАВНО ПРИМЕНЯЕМОГО ПРОЦЕССА**

***Вильям К. Руло и Гэри Дж. Нагл***

## **Введение**

Семейство жидкостных редокс-процессов, которые разрабатывались с 1920-х гг., в настоящее время лучше всего представлено “процессом с редокс-комплексом железа”, или “процессом с хелатированным железом”. Эта технология хорошо служит своим заказчикам более 20 последних лет. На установках обычно достигается полнота удаления H<sub>2</sub>S, превышающая 99%, очищаются газы самой различной природы в широком диапазоне рабочих условий, при большой гибкости по концентрациям H<sub>2</sub>S и потокам газа, и вырабатываются безвредные целевые и побочные продукты. Неудивительно, что на более чем 160 установках этого типа были проданы лицензии по всему миру. Технический и коммерческий успех почти всегда предопределен.

Также хорошо известны проблемы, связанные с этим процессом, такие, как высокие затраты на химреагенты, разложение реагента, забивки, вспенивание, выработка “малоценной” серы, неспособность очищать газ под высоким давлением.

Цель данной статьи – обсудить, какими путями ведущие разработчики данной технологии решают производственные проблемы, перечисленные в предыдущем абзаце, и какие улучшения видны на горизонте. И, наконец, ответить на вопрос: после 25 лет промышленного применения процесса с редокс-комплексом железа остается ли он конкурентоспособным в современной промышленной среде? В конце концов, мало что “стоит смирно”, а то, что долго остается в таком положении, в каком-то смысле мертво.

Ответ ясен. За последние более чем 25 лет процесс с редокс-комплексом железа непрерывно улучшался. Многочисленные свидетельства подтверждают тот факт, что технологии и решения, описанные в данной статье, успешно применены в промышленности. Еще одним свидетельством служит продолжающаяся серьезная промышленная активность в применении этой хорошо разработанной и хорошо проверенной технологии для очистки природного и попутного газа, газа геотермальных установок, топливного газа НПЗ, для ликвидации запаха на муниципальных очистных сооружениях, для очистки газа, выделяющегося из почвы при захоронении отходов, и, в последнее время, при газификации бытовых отходов и во множестве других случаев. Более того, на конечных стадиях разработки находятся улучшения, которые в ближайшем будущем принесут дополнительные выгоды пользователям данной технологии и обеспечат ее промышленную жизнеспособность еще на долгие годы.

Формат этой статьи – дискуссия о преимуществах очистки от H<sub>2</sub>S, описание основ процесса с редокс-комплексом железа, описание решений, осуществленных в промышленности для успешного преодоления вышеупомянутых трудностей и, наконец, краткий взгляд на инновации, стоящие на горизонте.

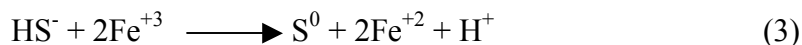
## Основы

Очистка газов от сероводорода (H<sub>2</sub>S) представляла интерес для энергетической отрасли с самого начала. Сероводород – чрезвычайно токсичный, агрессивный и дурно пахнущий газ, в своей неизменной форме угрожающий людям и материалам. Сгорая, H<sub>2</sub>S окисляется в диоксид серы (SO<sub>2</sub>) – важный источник кислых дождей и выброса “парниковых газов” в зоне, соседней по движению ветра. Итак, в то время как удаление серы из газов было важным с самого зарождения энергетики на базе углеводородов, оно продолжает привлекать растущее внимание с точки зрения экологии.

Железо – отличный окислитель для превращения H<sub>2</sub>S в элементарную серу. Однако, из-за очень малой растворимости железа в водных растворах, оно должно было применяться либо в сухом состоянии (железная губка), либо в виде суспензии (процесс Ferroх), либо в виде соединения с такими токсичными веществами, как цианиды. В 1960-х гг. в Англии было начато исследование с целью повышения растворимости элементарного железа в водных растворах. Эта работа позволила создать СІР-процесс, где СІР – аббревиатура, означающая “процесс с хелатированным железом”. Однако только в конце 1970-х гг. удалось разработать систему хелатов с хорошей сопротивляемостью окислению и достаточно стабильную для того, чтобы быть коммерчески успешной. Эта исследовательская работа привела к введению процесса LO-CAT<sup>®</sup>.

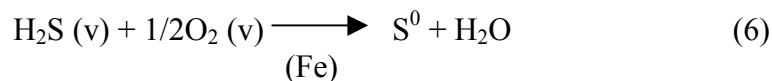
## Процесс с редокс-комплексом железа

В этом процессе железо, в трехвалентной форме, (+3), удерживается в растворе хелатирующими агентами. Цель процесса – окислить гидросульфидные ионы (HS<sup>-</sup>) в элементарную серу с восстановлением трехвалентного железа (Fe<sup>+3</sup>) в двухвалентное (Fe<sup>+2</sup>), а затем окислить двухвалентные ионы железа в трехвалентные путем контакта с воздухом. Химизм всех процессов с хелатированным железом описывается последующими уравнениями, в которых (l) и (v) представляют соответственно жидкую и паровую фазу:





Суммарная реакция



Уравнения 1 и 2 представляют поглощение  $\text{H}_2\text{S}$  водным раствором хелатированного железа и его последующую ионизацию, а уравнение 3 описывает окисление гидросульфидных ионов в элементарную серу с одновременным восстановлением трехвалентного железа в двухвалентное. Уравнения 4 и 5 представляют абсорбцию кислорода водным раствором, сопровождаемую окислением двухвалентного железа обратно в трехвалентное.

Реакции 3 и 5 – очень быстрые. Следовательно, системы на основе железа обычно вырабатывают сравнительно малые количества побочных ионов тиосульфата, и на установках, спроектированных правильно, можно работать с воздухом. Однако реакции 1 и 4 – сравнительно медленные и лимитируют скорости всех процессов с хелатированным железом.

Интересно отметить, что хелатирующие агенты не участвуют в химизме процесса, а в суммарной реакции железо взаимно уничтожается. Тогда очевиден вопрос: зачем вообще нужно хелатированное железо, если оно не участвует в суммарной реакции? Железо выполняет две функции в химизме процесса. Во-первых, оно служит донором и акцептором электронов, или, другими словами, реагентом. Во-вторых, оно служит катализатором, ускоряющим суммарный процесс. Из-за этого двойного назначения железо часто называют “каталитическим реагентом”. Хелатирующий агент (агенты) не участвуют в химизме процесса. Все хелатирующие агенты делают железо растворимым в воде, тем самым создавая возможность иметь раствор железа.

Жидкофазное окисление на основе железа было превращено во вполне универсальную схему переработки газов, содержащих умеренные количества  $\text{H}_2\text{S}$ . Преимущества этих систем – способность перерабатывать газовые потоки с кислородом и без кислорода, полнота удаления серы выше 99,9%, практически полный (от 0 до 100%) диапазон по концентрациям и количеству  $\text{H}_2\text{S}$ , выработка безвредных целевых и побочных продуктов.

Две самые общие технологические схемы, встречающиеся в системах жидкофазного окисления с использованием железа (как это практикуется в процессах LO-CAT<sup>®</sup>), показаны на рис. 1 и 2. Рис. 1 показывает “обычную” установку, используемую для очистки газов, которые либо являются горючими, либо не могут содержать примеси воздуха (например,  $\text{CO}_2$ , очищаемый для газирования напитков). В этой схеме уравнения 1 – 3 описывают процесс в абсорбере, а уравнения 4 и 5 – в окислителе. Рис. 2 показывает установку с

“автоциркуляцией”, используемую для переработки кислых газов ( $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ ) или других негорючих газов, которые могут быть загрязнены воздухом. В этой схеме уравнения 1 – 3 относятся к “осевой скважине”, которая представляет собой кусок трубы, открытый с обоих концов. Назначение осевой скважины – отделить сульфидные ионы от воздуха, для того чтобы минимизировать образование побочных продуктов. Объем внутри осевой скважины практически такой же, как объем абсорбера на обычной установке. Другая особенность схемы с автоциркуляцией в том, что не требуются насосы для циркуляции раствора между осевой скважиной (абсорбер) и окислителем. На этих установках объем воздуха превышает объем кислого газа, и поэтому плотность барботажного слоя вне осевой скважины меньше, чем внутри ее; за счет этого происходит естественная циркуляция из окислителя в осевую скважину.

Сера образуется в виде серной “лепешки”, с которой уносится вода и раствор катализатора. Уносимый раствор катализатора фактически “отдувается” из водной системы (сам по себе раствор катализатора нетоксичен и безвреден). В зависимости от типа используемого фильтра для серы, в серной лепешке содержание серы может составлять от 30% (рукавный фильтр) до 90% (фильтр-пресс). Вполне можно применять вакуум-фильтр, на котором получают лепешку с содержанием серы 60-65%.

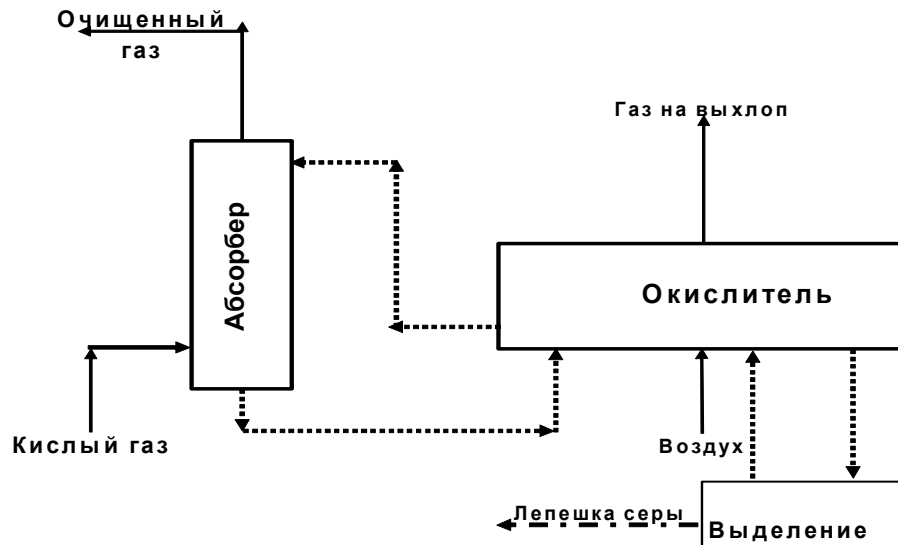


Рис. 1  
Обычная установка

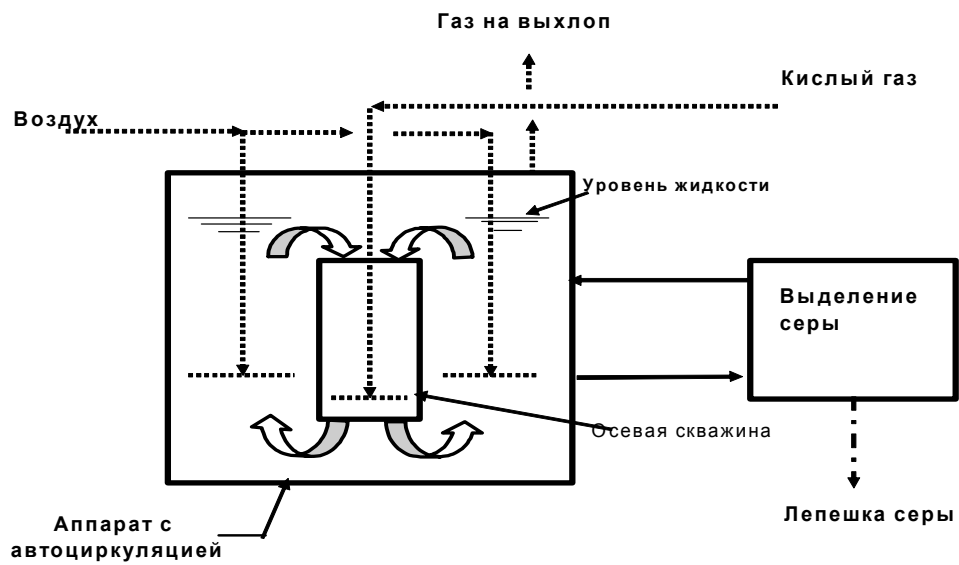


Рис. 2  
Установка с автоциркуляцией

### **Прогресс в области технологии с редокс-комплексом железа:**

Специалисты, внедряющие технологию с редокс-комплексом железа, имеют 25-летний опыт принятия проектных решений для разнообразных случаев применения. Это очень хорошо. Однако это также означает, что масса сведений о характеристиках редокс-комплексов железа имеет 25-летний возраст. Как уже говорилось во “Введении” данной статьи, “стоять смирно – это рецепт почти верной смерти”. Данная технология, несомненно, продолжала развиваться. Далее будет обсуждаться, как эта технология пришла к решению таких вопросов, как высокие затраты на химреагент, разложение химреагента, забивка, вспенивание, выработка “малоценной” серы и неспособность очищать газ под высоким давлением.

### **Высокие затраты на химреагент:**

Затраты на химреагент в процессе с редокс-комплексом железа зависят от:

- Концентрации катализатора
- Разложения химреагента
- Возврата химреагента

### Концентрация катализатора:

Концентрация химреагента имеет большое значение, потому что сера вырабатывается в процессе в виде серной “лепешки”, которая содержит значительное количество унесенной жидкости. Отфильтрованная сера, выводимая из процесса, обычно содержит 60-80% серы, но эта величина может снизиться до 30%. Остальное – это смесь промывной воды и раствора катализатора. Ясно, что чем выше концентрация раствора катализатора, тем больше химреагента может уйти из процесса вместе с серой.

Главные лицензиаты технологии с редокс-комплексом железа придерживаются двух совсем разных взглядов на концентрацию катализатора. Различие в концентрациях катализатора между крайними воззрениями может быть 20-40-кратным, в зависимости от фактической схемы процесса и области применения. Это различие в концентрации химреагента является компромиссом между капиталовложениями и эксплуатационными затратами, так как более концентрированный раствор означает экономию на размерах аппарата и насоса (капиталовложения) за счет эксплуатационных затрат (химреагенты). Однако такой анализ очень сильно недооценивает влияние концентрации катализатора.

Влияние масштаба на капиталовложения ослабляется несколькими факторами. 1) размер аппарата можно уменьшить, усилив циркуляцию, и 2) есть важные составляющие капиталовложений, которые мало зависят от относительного размера оборудования; это плата за лицензию, расходы на проектирование и управление проектом, на пуск, приемку установки и, в меньшей степени, на монтаж. Итак, хотя возможно различие в капиталовложениях по двум философиям, на деле оно может быть существенно меньшим.

Различия в затратах на химреагент можно уменьшить, более эффективно промывая серу и возвращая реагент. Поэтому затраты на катализатор будут различаться не в 20-40, а в несколько раз.

Оценка концентрации катализатора исключительно с точки зрения затрат игнорирует тот факт, что более разбавленная система дает преимущества при эксплуатации. Большой объем катализатора в сочетании с меньшими концентрациями реагента создает эффект маховика, так что изменения в состоянии входящего газа слабо сказываются на работе установки.

#### Разложение химреагента:

Процесс регенерации катализатора заключается в окислении железного катализатора. К сожалению, одновременно окисляются хелаты. Это создает две проблемы: необходимость замены разложенных хелатов и появление продуктов разложения – скорее всего, оксалатов. Накопление оксалатов в системе ограничит степень возврата химреагента, которую можно получить до того, как начнется осаждение оксалатов. О разложении химреагента будет еще сказано в следующем разделе.

#### Возврат химреагента:

Это во многом повторение сказанного выше. Возможность возвращать реагенты позволяет снизить затраты на них. В системе с более концентрированным катализатором нужно полнее возвращать реагент, для того чтобы сохранить экономичность. Однако слишком большая полнота возврата означает накопление нежелательных оксалатов, которые могут осаждаться и затруднять эксплуатацию. Поэтому существует некий предельный показатель возврата, при котором закрывается неравенство в затратах на химреагент, обусловленное большими различиями в концентрациях катализатора.

#### Выводы:

Системы с разбавленным катализатором дают значительную экономию эксплуатационных затрат, так как меньше реагента уходит из системы, и значительные выгоды при эксплуатации, так как возвращается значительно меньшее количество оксалатов, а в менее концентрированном растворе осаждение оксалатов менее опасно. Системе с разбавленным катализатором присущи дополнительные эксплуатационные преимущества, поскольку больший объем создает эффект маховика, сглаживающего влияние колебаний в поступающем газе на работу установки.

Итак, в то время как затраты на реагент могут значительно меняться, в зависимости от параметров очищаемого газа, условий промывки серы и возврата реагента, затраты на реагент во многих системах с разбавленным катализатором находятся в пределах 175-250 долл./т серы. Соответствующие затраты для более концентрированных систем, в сходных случаях применения, в 2-3 раза выше.

В заключение, будущие покупатели современных систем с редокс-комплексом железа должны настаивать на надежных гарантиях по затратам на реагент. Авторитетные и опытные в этой области фирмы могут довольно точно оценивать расход реагента, зная состав исходного газа и конфигурацию схемы, и будут подкреплять этот анализ надежными гарантиями.

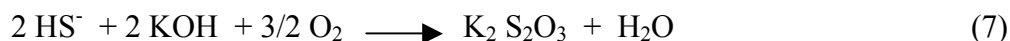
### **Разложение химреагента:**

Под разложением химреагента мы понимаем разложение хелата. Роль разложения хелата, влияние продуктов реакции и возврата реагента были освещены в предыдущем разделе. Однако были проведены значительные исследования, цель которых – уменьшить скорость разложения реагента.

Редокс-комплекс железа известен около 25 лет, а исследования, цель которых – объяснить и уменьшить разложение хелата, вероятно, ведутся уже более 40 лет. Ведущие лицензиары применяют оригинальные каталитические системы, некоторые из которых запатентованы. Например, один из поставщиков технологии применяет запатентованную смесь хелатов для улучшения стабильности в широком диапазоне рабочих условий, предлагая более высокую стойкость к окислению, чем та, которую имеет каталитическая система, базирующаяся только на одном типе хелата.

Кроме того, проведены большие исследования для идентификации выносителей кислорода. Одно из элегантных решений – контролируемое образование тиосульфат-ионов, которые действуют в системе как выноситель кислорода и эффективно замедляют разложение хелата.

Реакция образования тиосульфата (тиосульфата калия, если принять, что гидроксид калия используется для поддержания pH) описывается уравнением 7.



Хитрость состоит в том, чтобы получать тиосульфат в правильном количестве. Перепроизводство тиосульфата означает избыточное потребление реагента. Недопроизводство приведет к чрезмерному разложению хелата. Контролируемое образование тиосульфата может внести существенный вклад в снижение затрат на реагент и улучшение эффективности процесса.

Подводя итоги, будущим покупателям процессов с редокс-комплексами железа следует расспрашивать своего поставщика о механизме контроля над разложением хелата. Наилучшая практика основывается как на использовании хелатов, стойких к окислению, так и на контролируемом получении или введении эффективного выносителя кислорода.



## **Забивка**

Проблемы забивки решались отказом от насадочных колонн и применением стандартных схем трубопроводов, в которых мало застойных зон и мест с уменьшенным потоком. Не наука о ракетах, а всего лишь хорошая дисциплина проектирования.

Некоторые поставщики редокс-комплекса железа настаивают на том, что сера образуется в аппарате окисления, и что возвратный поток катализатора можно пропускать через фильтр для предотвращения прихода серы в абсорбер, грозящего забивкой. Такое решение приведет к забивке. Сера образуется быстро, она образуется в абсорбере, и насадочная колонна будет забиваться, независимо от эффективности любого фильтра на линии возврата катализатора. Будущие заказчики этой технологии должны требовать, чтобы в их проекте не было никаких неподвижных поверхностей, которые могли бы стать местами накопления серы, или, в противном случае, настаивать на включении в проект эффективных способов очистки от серы.

Дополнительные шаги к предотвращению забивок включают оригинальную конструкцию теплообменника, минимизирующую забивки. Новые конструкции барботеров в абсорбере и усовершенствованные барботеры в аппарате окисления значительно облегчили техническое обслуживание и позволили уменьшить забивку аппарата окисления. Аппараты окисления и/или сепараторы имеют теперь коническое днище с дополнительной системой подачи воздуха для предотвращения забивки конуса серой.

В абсорберах с противоточным движением газа и жидкости, в которых раствор катализатора разбрызгивается в колонну, забивка из-за уноса серы уменьшена благодаря правильно сконструированным и размещенным распылительным соплам и использованию отбойников.

## **Вспенивание.**

Системы с хелатированным железом могут пениться в двух случаях: при первоначальном пуске установки и при попадании в систему большого количества тяжелых углеводородов.

В первом случае, характеристики поверхностного натяжения свежего раствора катализатора могут стать причиной вспенивания в несколько первых дней работы. Это проблема только первого пуска на свежем растворе, и ее легко решают, соблюдая правила первого пуска. Она не будет появляться при последующих пусках на “старом” растворе.

Часто работают в условиях непрерывного прихода в систему небольших количеств жидких углеводородов, не наблюдая отрицательного воздействия на работу установки, но попадание больших количеств жидких углеводородов может

привести к вспениванию. В лучшем случае установка будет продолжать перерабатывать и чистить газ, но работа станет беспорядочной. Из этого не следует, что установку надо остановить. (Здесь наблюдается контраст с большинством систем с реактором Клауса, заполненным неподвижным катализатором, на которых произошло загрязнение катализатора, из-за чего после подобных сбоев в процессе требуется остановка и замена катализатора). Для систем с редокс-комплексом железа разработаны ПАВ “Designer” (проектант)<sup>1</sup>, которые смягчают симптомы вспенивания, вызванные попаданием больших количеств жидких углеводородов.

### **Выработка “малоценной” серы**

Да, этот “вопрос” содержит в себе некую правду, хотя его поднимают нечасто. В этом мире перепроизводства серы из-за больших количеств побочно получаемой серы когда в последний раз кто-либо вырабатывал высокоценную серу?

Это правда, что типичная сера из процесса с редокс-комплексом содержит унесенную воду и остатки катализатора. Содержание серы в лепешке может меняться от 30 до 90%, в зависимости от типа используемого фильтра серы. Хотя сера в этой нерасплавленной “лепешке” обычно нежелательна как химическое сырье, она имеет такой же химический состав, как сера из процесса Клауса, но на деле обладает лучшими свойствами в качестве серного удобрения, чем типичная “чистая” сера, выработанная более традиционными способами.

Hondo Chemical of Bakersfield California обычно ежегодно обрабатывает 20 000 т серы из процесса с редокс-комплексом. Тот факт, что эта сера образовалась в жидкой фазе при низкой температуре, означает, что частицы серы аморфны, мягче, чем сера, затвердевшая из расплава, и имеют меньший размер, а это ускоряет усвоение серы в почве. Кроме того, другие компоненты катализатора в редокс-растворе, присутствующие в лепешке серы, являются питательными микроэлементами и в этом качестве продаются некоторыми поставщиками.

Для создания рынка для серы, полученной в редокс-процессе, были сделаны коммерческие предложения, направленные на ее проникновение на конкурентный рынок удобрений.

Имеются промышленные системы очистки серы, способные превращать серу из редокс-процесса в плавленную серу чистотой 99,9%. Однако внешний вид (цвет) еще немного испорчен из-за присутствия полисульфидов железа. Там, где вариантом утилизации является рынок удобрений, лучше использовать эту возможность, чем ставить оборудование для очистки серы, поскольку затраты не компенсируются увеличением цены серы на этом рынке, заваленном серой.

## **Неспособность перерабатывать газ под высоким давлением**

Эксплуатации жидких (водных) систем с редокс-комплексом под высоким давлением мешают трудности в работе насосов, циркулирующих жидкость. Это насосы, всегда специфицированные по ANSI, центробежные насосы с открытым колесом. Логика здесь в том, что насосы с закрытым колесом могут забиваться частицами серы и, возможно, подвергаться эрозии. Следовательно, для работы с высоким напором, когда насосы с открытым колесом неприменимы, нужно выбирать плунжерные насосы. Они не встречают трудностей с созданием требуемого напора, но сальниковые кольца в них служат чрезвычайно недолго. Для решения этой проблемы на одной установке высокого давления поставили многоступенчатый центробежный насос с закрытыми колесами, который показал отличные результаты. Он проработал непрерывно около 4,5 лет без каких-либо признаков забивки или эрозии. После этого примера были и другие примеры, для еще более высоких давлений (до 7 МПа), но с таким же успехом. Для всех будущих установок высокого давления будут заказываться одно- или многоступенчатые центробежные насосы с закрытыми колесами. Очевидно, первоначальная боязнь забивки не имела оснований.

Хотя системы с редокс-комплексом железа теперь можно проектировать для непосредственной очистки газа высокого давления, еще остаются случаи, когда имеет смысл очищать газ высокого давления на обычных аминных установках, а выделенный кислый газ перерабатывать на установке с автоциркуляцией редокс-комплекса. Там, где выгодно используется дополнительная абсорбционная емкость аминного раствора, например, для очистки от  $\text{CO}_2$ , и имеется необходимая инфраструктура, энергоресурсы и опыт эксплуатации обычной аминной установки, простота установки с автоциркуляцией редокс-комплекса поможет найти выгодное технологическое решение. Около 30% смонтированных установок с редокс-комплексом работают по такой схеме.

## **Перспективы**

Хотя многие проблемы, присущие системам с редокс-комплексом железа, успешно решены в современных проектах, делаются значительные улучшения технологии, которые надолго обеспечат ей светлое будущее в наступившем столетии. Активность разработчиков сосредоточена на:

- Уменьшении капиталовложений и увеличении гибкости в работе, в первую очередь благодаря разработке улучшенных массообменных устройств для аппарата окисления.
- Расширении рынка для серы из процесса с редокс-комплексом.

Улучшенное массообменное устройство для аппарата окисления намечено к промышленной демонстрации на начало 2003 г. Успешная демонстрация этой технологии позволит уменьшить размер аппарата окисления в 10 раз, что будет означать серьезный прогресс в уменьшении капиталовложений, территории и веса

в сравнении с действующими системами, а также сделает проект гораздо более гибким. Кроме того, возможность изготавливать узлы установки в модульном исполнении позволит экономить на проектировании и монтаже новых установок.

Успешное расширение рынка для серы из редокс-процесса, начатое фирмой Hondo Chemical, может дать большие дивиденды тем, кто эксплуатирует установки с редокс-комплексом железа. В дополнение к большим выгодам, получаемым сельскохозяйственной отраслью, успешное развитие рынка для этой серы позволит:

- Сократить затраты на транспортировку и захоронение серы.
- Уменьшить в будущем ответственность, связанную с захоронением.
- Упростить получение разрешений на создание новых и/или расширение существующих установок.