Утилизация сероводорода

При добыче нефти и газа в их составе встречаются сернистые соединения, причем они находятся в виде сульфидных соединений и меркаптанов. При очистке нефтепродуктов от серы все они переходят в газовую фазу в виде сероводорода и находятся в смеси с водородом. В результате аминной очистки сероводород отделяются от водорода. Водород возвращается в цикл гидрообессеривания, а сероводород поступает на утилизацию. В регионах, где нет установок утилизации, сероводород закачивают в земную кору вместо добытого нефти и газа. Закачивание в отработанные скважины не решает проблему его утилизации, поскольку в земной коре от смешивается в нефтью и природным газом и вновь выходит на поверхность, что снова требует его отделения и утилизации. Так на Астраханском месторождении природного газа в результате закачки сероводорода назад, количество его достигло 28 %, а на Карачаганакском месторождении в Казахстане содержание сероводорода составляет 6 %, хотя в начале было около 2 %.

**Сероводоро́д** — бесцветный газ со сладковатым вкусом, обеспечивающий характерный неприятный тяжёлый запах тухлых яиц. Бинарное химическое соединение водорода и серы. Химическая формула — H₂S. Плохо растворим в воде, хорошо — в этаноле. Сероводород - токсичный газ 3 класса опасности, действующий непосредственно на нервную систему. Ощутимый запах - при концентрации H2S 1,4 - 2,3 мг/м3, значительный запах - 4 мг/м3, тяжелый запах - от 7 мг/м3. Острое отравление наступает уже при концентрациях 0,2 - 0,3 мг/л, концентрация более 1 мг/л (0,1% концентрация газа в воздухе) - смертельна для человека. Предельно-допустимая концентрация (ПДК) H2S в воздухе в рабочей зоне - 10 мг/м3, в воздухе населенных мест- 0,008 мг/м3.

Сероводород, отделенный от природного газа и полученный при гидроочистке утилизируется следующими способами:

**Процесс Клауса** является наиболее распространенным методом утилизации сероводорода. Парциальное окисление сероводорода до элементарной серы и воды по следующей реакции (Клаус Карл Фридрих – немецкий химик, работавший в Англии, 1883 г).

2H2S + O2 = 2S + 2H2O + 0,615 МДж/моль

Реакция идет с выделением большого количества

Параллельно могут идти

H2S + 2O2 = SO2 + 2H2O

2H2S + SO2 = 3S + 2H2O

Сырьё, содержащее преимущественно сероводород, подается в паровой котел газотрубного типа, где претерпевает термическую конверсию. В зоне горения котла температура составляет около 1100°С и по мере прохождения газами зоны трубного пучка снижается до 350°С. В это время генерируется водяной пар с давлением 2,0-2,5 МПа. Далее газ охлаждается в конденсаторе до 185°С и поступает на каталитическую ступень. При этом уже в термическом реакторе может образовываться существенная доля серы — до 60-70 % от её общего выхода. Жидкая сера выводится из низкотемпературных зон через серозатворы.

В каталитической ступени происходит дожиг оставшегося сероводородного сырья в печи, после чего газы поступают в реактор, заполненный катализатором. Реакция идет при 240—250°С, температура на выходе из реактора составляет 330°С. После реактора газ охлаждается до 170°С, а сконденсированная сера выводится.

Газ из охладителя поступает на третью ступень, предполагающую печь для предварительного нагрева газа и реактор. Далее газ снова охлаждается и снова выводится сера. Уходящий газ минует сепаратор и направляется на дожиг в печь при 500—550°С. Отходящие газы могут опционально очищаться. Такие системы очистки позволяют довести превращение сероводорода в серу до 60-70 %[[1]](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9F%D1%80%D0%BE%D1%86%D0%B5%D1%81%D1%81_%D0%9A%D0%BB%D0%B0%D1%83%D1%81%D0%B0#cite_note-Lapidus-1):[стр. 186].

Ввиду того, что на содержание серосодержащих соединений в отходящих газах наложены жесткие экологические требования (не более 0,5 мг/м3), очистка этих газов перед сбросом в атмосферу является неотъемлемой частью технологии процесса Клауса. Средний состав отходящих газов следующий: 1-2 % сероводорода, до 1 % диоксида серы, небольшие количества COS, CS2, паровой и капельной серы, водорода, оксида углерода, углекислоты, водяных паров и азота. Общим решением для очистки таких газов является доведение конверсии сероводорода до 100 % в самом процессе Клауса, однако это не всегда возможно. Поэтому было разработано около 20 процессов доочистки хвостовых газов, которые условно делят на процессы.

Несмотря на совершенствование технологии Клауса, она не является безопасной. Так, на дочернем предприятии фирмы «Шеврон» в Казахстане, названной «ТенгизШеврОйл», работает установка по утилизации сероводорода, выделенного из нефти и газа, добытого на месторождении «Тенгиз».

Поначалу элементарную порошкообразную серу хранили в буртах, ветер разносил серу по всему Казахстану и за ее пределами. Там был установлен полуавтомат, который не пускал в атмосферу сероводород, а выброс сернистого практически не контролировались, затем серу стали плавить и заливать в бурты, но ветер продолжал делать свою ветровую эрозию буртов, они становились похожими на сыры с дырочками. После ряда забастовок рабочих, обслуживающих печи Клауса и выступления общественности страны. Было проведено ряд судебных разбирательств и Шеврон уплатил штрафы, а рабочим, которые вышли на забастовку, выплатили пенсии. Шеврон установил полный автомат, который не выпускал в атмосферу сероводород и сернистый газ. В регионе накопилось около 12 млн тонн элементарной серы. Правительство и парламент Казахстана требовали его полной утилизации. Тогда они на «ТенггизШеврОйле» поставили грануляторы и стали фасовать в нейлоновые мешки, после чего она стала продаваться и сейчас потребители серы стоят в очереди за ней. Вся накопленная элементарная сера продана.

**Каталитическое разложение сероводорода.** В мире существует технология разложения сероводорода на гетерогенном катализаторе в интервале температур 350 – 400оС на элементарную серу и водород. Казахстанское предприятие «Конденсат» реализовало эту технологию в Канадском варианте. Ученые проводят дальнейшие исследования по разработке новых активных и селективных катализаторов сероводорода.

**Разложение сероводорода в растворе гомогенного катализатора** при температуре около 70оС и атмосферном давлении в получением коллоидальной серы, которая сразу идет на получение фунгицидов разработана учеными Института катализа им. Г.К.Борескова СО РАН в г. Новосибирске, Россия. В настоящее время до 40 % овощей, выращенных фермерами, не доходят до нашего стола, поскольку их съедает моль на овощехранилищах. Фунгициды это препараты для борьбы с молью, только потребность Казахстана составляет около 1 млн тонн в год.

**Фотокаталитическое разложение сероводорода** на элементарную серу водород является одним из приоритетных направлений катализа. Готовых технологий в настоящее время нет, но исследования проводятся. Так в лаборатории фотокатализа Института катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, Новоисбирк, Россия проводятся исследования по созданию фотокаталитических катализаторов разложения воды. На этих катализаторах сероводород будет разлагаться гораздо быстрее, чем вода.