

**КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И НЕФТЕГАЗОВЫХ  
ТЕХНОЛОГИЙ**

*Кафедра высоковязких нефтей и природных битумов*

**А.М.МАЗГАРОВ, О.М.КОРНЕТОВА**

**ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ ПОПУТНОГО  
НЕФТЯНОГО ГАЗА ОТ СЕРОВОДОРОДА**

**Учебно-методическое пособие**

**Казань – 2015**

**УДК 66.074.52.094.7**  
**ББК 24.23**

*Принято на заседании кафедры высоковязких нефтей и  
природных битумов  
Протокол №1 от 28.08.2015*

**Рецензенты:**

доктор технических наук,  
профессор кафедры высоковязких нефтей и природных битумов КФУ

**А.Ф. Кемалов;**

кандидат химических наук,  
доцент кафедры высоковязких нефтей и природных битумов КФУ

**Р.А. Кемалов**

**Мазгаров А.М.**

**Технологии очистки попутного нефтяного газа от сероводорода /**  
А.М. Мазгаров, О.М. Корнетова. – Казань: Казан. ун-т, 2015. – 70 с.

Учебное пособие включает общие сведения о процессах сероочистки углеводородного сырья, представлен полный обзор методов очистки углеводородного сырья и подробно описаны известные во всем мире технологии очистки углеводородных газов от сероводорода.

Предназначено в качестве учебно-методического пособия для студентов нефтяных и химико-технологических вузов, изучающих «Основы газохимии», а также для инженерно-технических и научных работников, занятых в нефтяной и нефтеперерабатывающей промышленности.

© Мазгаров А.М.

Корнетова О.М.

© Казанский университет, 2015

## Оглавление

ВВЕДЕНИЕ .....	4
1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПРОЦЕССАХ СЕРООЧИСТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО ГАЗА .....	6
2. АБСОРБЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ГАЗА .....	12
2.1. Процессы очистки газа аминами .....	12
2.2. Описание технологии очистки углеводородного газа водными растворами этаноламинов .....	20
2.3. Выбор параметров аминовой очистки .....	23
3. СОВРЕМЕННЫЕ ПРОМЫШЛЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ «КИСЛОГО» ГАЗА, ОСНОВАННЫЕ НА РЕАКЦИИ ПРЯМОГО ОКИСЛЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА .....	28
3.1 Установка окисления сероводорода на Бавлинской УСО .....	31
4. ПРОЦЕСС СЕРОКС-ГАЗ-1 .....	35
5. ЖИДКОФАЗНЫЕ ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ ОЧИСТКИ ГАЗА .....	38
6. МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ГАЗА .....	50
6.1. Технология Shell Paques/Thiopaq™ .....	52
7. АДСОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА ГАЗОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ КОНКРЕЦИЙ (ЖМК) .....	59
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	65

## **ВВЕДЕНИЕ**

Рациональная утилизация добываемого попутного нефтяного газа (ПНГ) является одной из наиболее актуальных задач в области энерго- и ресурсосбережения. В целях предотвращения загрязнения атмосферного воздуха выбросами вредных веществ и сокращения эмиссии парниковых газов, образующихся при сжигании попутного нефтяного газа, Правительство РФ установило жесткие требования к объемам сжигания ПНГ на факельных установках и увеличило размеры штрафов в случае превышения этих показателей (постановление Правительства РФ №7 от 08.01.09).

Попутный нефтяной газ месторождений ряда регионов России и СНГ характеризуется относительно невысокими объемами его производства при сепарации сернистой нефти (100–1000  $\text{м}^3/\text{ч}$ ), низким избыточным давлением сепарации и высоким (до 6–7 % мас.) содержанием сероводорода. Все эти факторы в совокупности с недостаточно развитой системой газотранспорта и отсутствием мощностей по переработке являются препятствием для использования этого ценнейшего углеводородного ресурса в качестве сырья нефтепереработки и нефтехимии. Из-за отсутствия надежной технологии промышленной сероочистки попутного нефтяного газа целый ряд месторождений Волго-Уральской нефтегазоносной провинции (Республики Татарстан, Башкортостан, Удмуртия, Коми, а также Самарская, Оренбургская, Пермская и другие области) имеют ограниченную добычу, законсервированы, либо утилизируют газ сжиганием на факелах, нанося значительный экологический ущерб токсичными сернистыми выбросами.

Многочисленные технологии переработки природного и попутного газа, направленные на производство сжиженных газов и жидких моторных топлив, рентабельны только при наличии достаточных ресурсов газового сырья, нуждаются в предварительном удалении сернистых примесей.

Одним из наиболее перспективных вариантов промышленной утилизации попутного нефтяного газа небольших месторождений сернистой нефти являет-

ся его использование для выработки электрической и тепловой энергии на газопоршневых или турбинных станциях для локального использования полученной энергии. Однако наличие в составе ПНГ сероводорода не позволяет применять его в качестве топливного газа большинства энергоустановок и значительно сокращает срок службы печей подогрева нефти и паровых котлов на промыслах.

В данном пособии приведены общие сведения о процессах сероочистки углеводородного сырья, представлен полный обзор методов очистки углеводородного сырья и подробно описаны известные во всем мире технологии очистки углеводородных газов от сероводорода. В качестве примера приведена установка окисления сероводорода Бавлинской УСО вместе с описанием технологической схемы и основными техническими параметрами.

## 1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПРОЦЕССАХ СЕРООЧИСТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО ГАЗА

Сероводород (сернистый водород, сульфид водорода) – бесцветный газ с запахом тухлых яиц и сладковатым вкусом. Химическая формула –  $\text{H}_2\text{S}$ . Плотность при н.у. ( $0^\circ\text{C}$ , 760 мм рт. ст.)  $\rho_{\text{H}_2\text{S}}^{\text{н.у.}} = 1,5392 \text{ г/см}^3$ . Молярная масса  $M_{\text{H}_2\text{S}} = 34,082 \text{ г/моль}$ . Температура кипения  $T_{\text{кип}} = -60,4^\circ\text{C}$ . Температура плавления  $T_{\text{пл.}} = -85,60^\circ\text{C}$ . Температура критическая  $T_{\text{кр.}} = 100^\circ\text{C}$ . Давление критическое – 8,82 МПа. Объем критический –  $98,5 \text{ см}^3/\text{моль}$ . Критический коэффициент сжимаемости – 0,284. Теплота парообразования при нормальной температуре кипения – 18,66 кДж/моль. Растворимость сероводорода в воде при н.у. составляет 3 об/об. Смеси сероводорода с воздухом взрывоопасны в пределах концентраций  $\text{H}_2\text{S}$  (% об.) – 4÷45.

Сероводород сильный нервно-паралитический яд: острое отравление наступает при концентрации 0,2–0,3 мг/м<sup>3</sup>, концентрация выше 1 мг/м<sup>3</sup> смертельна. Предельно-допустимая максимально-разовая концентрация сероводорода в воздухе населённых мест ПДК<sub>м.р.</sub> = 0,008 мг/м<sup>3</sup>.

Сероводород – кислота, вызывающая химическую и электрохимическую (в присутствии воды) коррозию металлов. При определенных условиях протекает сульфидное растрескивание металлов.

Отмечается коррозионное действие газа с содержанием 0,025 %  $\text{H}_2\text{S}$  и выше, этот процент считается «порогом» коррозионной концентрации сероводорода, ниже которого присутствие  $\text{H}_2\text{S}$  считается «следами». Однако наличие других факторов (высокое давление, присутствие  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ) могут привести к коррозии и при меньшем содержании сероводорода.

Таким образом, очистка углеводородного газа от сероводорода вызывается не только требованиями санитарно-гигиенического порядка, но и диктуется производственной необходимостью:

- предохранять трубы, аппаратуру и оборудование от коррозии при транспорте, переработке и использовании газа;

- иметь газ, пригодный для бытового, энергетического и промышленного использования.
- получить путем переработки очищенных газов продукты надлежащей конденсации без примеси сернистых соединений [1–6].

Допустимое содержание сероводорода в очищенном углеводородном газе по ГОСТ 5542-87 «Газы горючие природные для промышленного и коммунально-бытового назначения. Технические условия» п.1.1 не должно превышать  $0,02 \text{ г/м}^3$  [7].

Существует большое число методов очистки углеводородного газа, которые условно относят к трем группам – **абсорбционные, адсорбционные** и **каталитические** методы (см. рис. 1.). Наиболее широко распространены первые методы, допускающие любое начальное содержание примесей в газе, а адсорбционные процессы используют при малых начальных содержаниях примесей (3–5% об.), но при этом они позволяют глубоко очистить газ.

**Абсорбционные методы** по характеру используемого абсорбента делят на методы *химической абсорбции* (хемосорбции), *физической абсорбции*, *комбинированные* и *окислительные*.

*Хемосорбционные процессы* основаны на химическом взаимодействии сероводорода с активным компонентом абсорбента, в качестве которого в этих процессах применяют амины (процессы: **Амин-гард** (хемосорбент - алканолламин + вода), **Адип** (хемосорбент – диизопропаноламин + вода), **Экономин** (хемосорбент – дигликольамин + вода) и щелочные растворы (процессы: **Бенфильд** (хемосорбент – карбонат калия + вода + добавки бенфильд), **Катакарб** (хемосорбент – раствор поташа + ингибитор коррозии + катализатор). Процессы химической абсорбции характеризуются высокой избирательностью по отношению к кислым компонентам и позволяют достигать высокой степени очистки от сероводорода.



Рис. 1. Основные способы очистки углеводородного газа

*Процессы физической абсорбции* основаны на физическом растворении извлекаемых компонентов в различных абсорбентах (процессы: **Ректизол** (абсорбент – холодный метанол), **Пуризол** (абсорбент – N-метилпирролидон), **Флюор** (абсорбент – пропиленкарбонат), **Селексол** (абсорбент – диметиловый эфир полиэтиленгликоля), **Сепасоль-МПЕ** (абсорбент – диалкиловый эфир полиэтиленгликоля), **Эстасольван** (абсорбент – трибутилфосфат).

В отличие от хемосорбционных способов методом физической адсорбции можно наряду с сероводородом и диоксидом углерода извлекать серооксид углерода, сероуглерод, меркаптаны. Поэтому в некоторых случаях (при высоких парциальных давлениях кислых компонентов и когда не требуется тонкая очистка газа) экономичнее использовать физические абсорбенты, которые по



сравнению с химическими отличаются существенно более низкими затратами на регенерацию.

В *комбинированных процессах* используют обычно смешанные поглотители – хемосорбенты и абсорбенты (процессы: **Сульфинол** (поглотитель – диизопропаноламин (метилдиэтанолламин) 30–40 % + сульфолан (диоксид тетрагидротиофена) 40–60 % + вода 5–15 %), **Оптизол** (поглотитель – амин + физический растворитель + вода), **Флексорб** (поглотитель – пространственно затрудненный амин + физический растворитель + вода), **Укарсол** (поглотитель – вторичный или третичный амин + физический растворитель + вода). Комбинированный метод позволяет достигать тонкой очистки углеводородного газа не только от сероводорода и диоксида углерода, но и от сероорганических соединений.

*Окислительные процессы* основаны на необратимом превращении поглощаемого сорбентом сероводорода в элементную серу. Сорбент в этом случае содержит катализатор окисления и представляет собой водно-щелочной раствор катализатора, в качестве которого, например, используют комплексное соединение хлорида железа с динатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты или горячий раствор мышьяковых солей щелочных металлов.

**Адсорбционные методы** очистки газа основаны на селективном извлечении сероводорода твердыми поглотителями – адсорбентами. При этом сероводород может вступать в химическое взаимодействие с адсорбентом (химическая адсорбция) или удерживаться физическими силами взаимодействия (физическая адсорбция). Химическая адсорбция не нашла широкого промышленного применения из-за сложностей, возникающих на стадии регенерации отработанного адсорбента. Физическая адсорбция отличается легкостью регенерации адсорбента и широко используется в промышленных процессах для тонкой очистки газов от сероводорода, диоксида углерода и сероорганических соединений. В качестве адсорбентов наибольшее распространение нашли активные угли и синтетические цеолиты.

Недостатками процессов адсорбционной очистки газа являются относительно высокие эксплуатационные затраты и полупериодичность процесса, в связи с чем эти процессы чаще используют для тонкой очистки газа от остаточных количеств сероводорода и других кислых компонентов после предварительной очистки методом абсорбции.

**Каталитические методы** очистки газа от кислых компонентов используют в тех случаях, когда в газе присутствуют сернистые соединения, недостаточно полно удаляемые с помощью жидких поглотителей или адсорбентов.

В промышленности нашли применение методы каталитического гидрирования, основанные на взаимодействии сернистых соединений с водородом (гидрирование) или с водяным паром (гидролиз). В качестве катализаторов в этих процессах используют оксиды кобальта, никеля и молибдена, нанесенные на оксид алюминия.

Ведущее место в мировой практике в области очистки углеводородного газа от кислых компонентов занимают аминовые процессы (см. табл. 1). Они применяются для очистки природного газа уже несколько десятилетий, но до настоящего времени остаются основными – примерно 70 % от общего числа установок [2–6, 8–19].

## Основные процессы очистки углеводородного газа за рубежом [4]

Процесс	Абсорбент	Число установок
<i>Процессы с химическими абсорбентами</i>		
Аминовые	алканоламин + вода	Более 1000
Амин-гард	алканоламин + вода	375
Адип	диизопропаноламин + вода	370
Экономин	дигликольамин + вода	30
Бенфильд	карбонат калия + вода + добавки бенфильд	600
Катакарб	раствор поташа + ингибитор коррозии + катализатор	100
<i>Процессы с физическими абсорбентами</i>		
Ректизол	холодный метанол	70
Пуризол	N-метилпирролидон	5
Флюор	пропиленкарбонат	12
Селексол	диметиловый эфир полиэтиленгликоля	50
Сепасолв-МПЕ	диалкиловый эфир полиэтиленгликоля	4
Эстасольван	трибутилфосфат	-
<i>Процессы с физико-химическими и смешанными абсорбентами</i>		
Сульфинол	диизопропаноламин (метилдиэтаноламин) 30–40 % + сульфолан (диоксид тетрагидротиофена) 40–60 % + вода 5–15 %	180
Оптизол	амин + физический растворитель + вода	6
Флексорб	пространственно затрудненный амин + физический растворитель + вода	30
Укарсол	вторичный или третичный амин + физический растворитель + вода	6

## 2. АБСОРБЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ГАЗА

Хемосорбционные способы, среди которых аминовые являются важнейшими, нашли широкое применение для очистки углеводородных газов от сероводорода и других кислых компонентов. Каждый из них характеризуется как достоинствами, так и известными недостатками. В промышленности для выбора метода значительную роль играет коммерческая и техническая доступность амина, при этом физико-химические характеристики поглотительного раствора также имеют большое значение [2–6, 9–22].

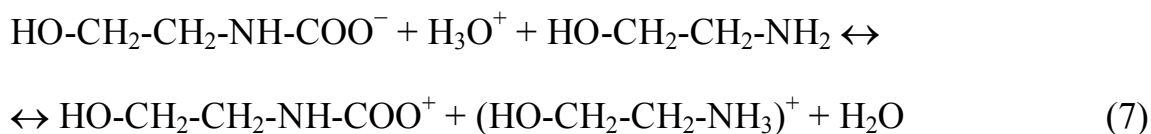
### 2.1. Процессы очистки газа аминами

#### МЭА–способ

Для МЭА-способа хемосорбентом является водный раствор моноэтаноламина с содержанием 15–30 % мас. Более высокие содержания МЭА применяют только при использовании высокоэффективных ингибиторов коррозии. Реакция МЭА с сероводородом и диоксидом углерода протекает по схеме:



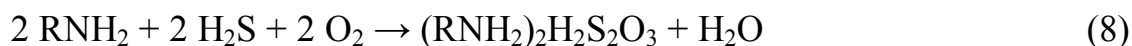
Первичные и вторичные амины (МЭА и ДЭА), в отличие от третичных, способны вступать в непосредственное взаимодействие с  $\text{CO}_2$  с образованием карбамата по схеме:



Константы диссоциации МЭА,  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{H}_2\text{CO}_3$  в воде равны соответственно  $3,2 \cdot 10^{-5}$ ;  $6,1 \cdot 10^{-8}$ ;  $4,5 \cdot 10^{-7}$ . Из этих данных следует обратимость реакций, т.е. прохождение их не до конца, что лимитируется степенью диссоциации.

Растворы МЭА обеспечивают тонкую очистку газа от  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_2$  в широком диапазоне концентраций. МЭА легко регенерируется, химически стабилен и по сравнению с другими аминами мало поглощает углеводороды.

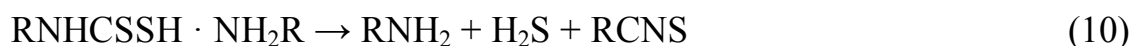
Существенными недостатками МЭА являются его относительно высокая реакционная способность по отношению к органическим соединениям серы, содержащимся в газе, и высокая коррозионная активность его растворов. Кроме этого, отмечено, что реакция МЭА с  $\text{H}_2\text{S}$  может протекать в присутствии следов кислорода с образованием нерегенерируемого соединения тиосульфата этаноламина:



Кроме этого, если в очищаемом газе присутствует  $\text{CS}_2$ , то реакция с сероуглеродом идет с образованием труднорегенерируемого соединения:



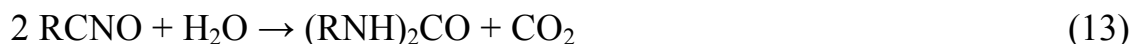
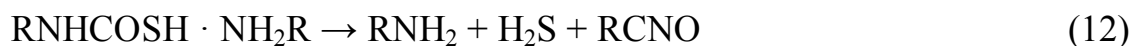
Образовавшийся сульфид разлагается при кипячении на 45–50 % с образованием горчичного масла и МЭА:



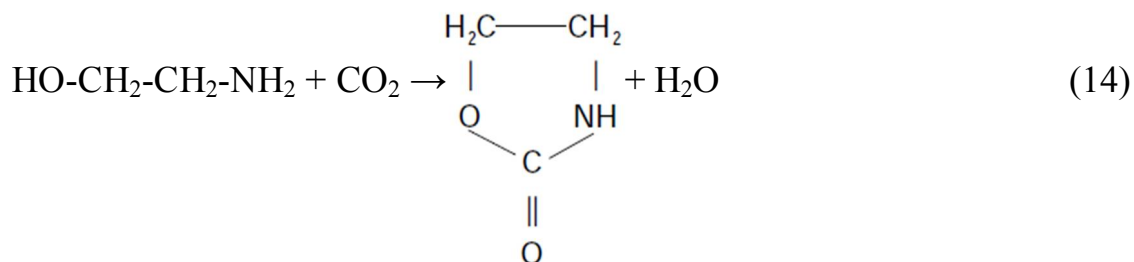
Реакция МЭА с карбонилсульфидом также идет с образованием трудно-разлагаемого соединения:



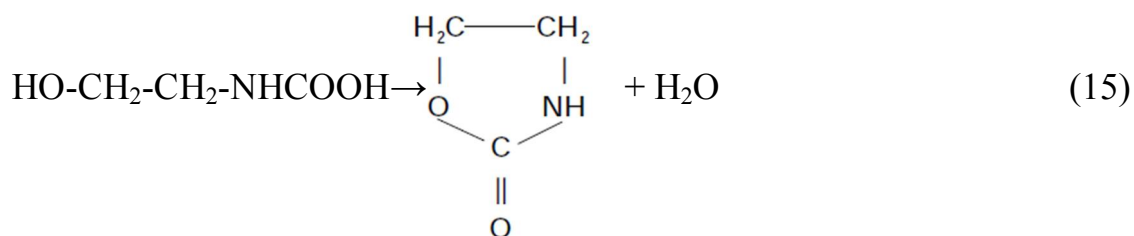
При кипячении такое соединение разлагается с образованием лишь 40 % МЭА, участвовавшего в его образовании:



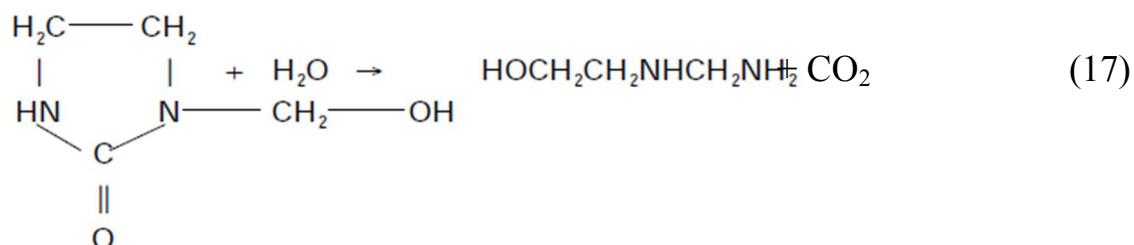
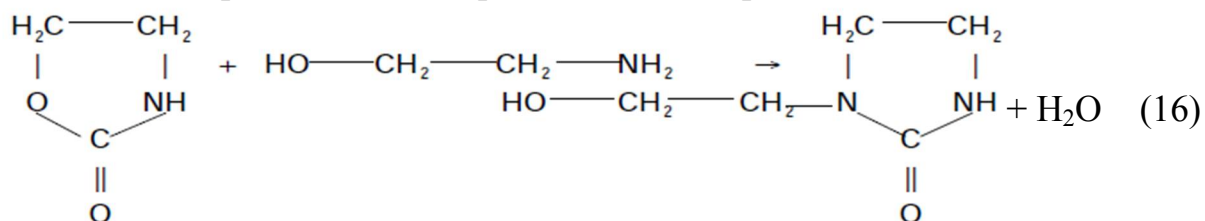
При повышенных температурах МЭА реагирует с  $\text{CO}_2$  с образованием неразлагаемых соединений. Сначала образуется оксазолидон-2:



Он образуется также при медленных превращениях N-оксиэтилкарбаминовой кислоты:



Далее может протекать целый ряд химических реакций:

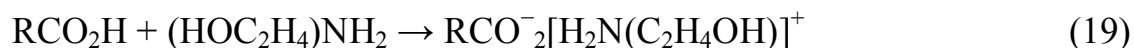


Продукт реакции (16) – высококипящее, плохо растворимое в воде кристаллическое вещество. Поэтому оно способно забивать аппаратуру. Продукт

реакции (17) – хорошо растворимая в воде жидкость, обладающая щелочной реакцией и вызывающая усиленную реакцию оборудования.

МЭА сравнительно легко окисляется сначала с образованием  $\alpha$ -аминоальдегида, затем глицина, гликолевой, щавелевой и, наконец, муравьиной кислот. Эти кислоты также приводят к коррозии с образованием нерастворимых соединений железа.

Кроме того, при попадании в аминовый раствор органических кислот в абсорбере на первой стадии образуются по реакции (18) аминовые мыла, вызывающие сильное пенообразование. На второй стадии по реакции (19) образуются малорастворимые амиды карбоновых кислот:



Амиды карбоновых кислот практически не подвергаются регенерации и выпадают из растворов насыщенного и регенерированного аминов в зонах охлаждения, т.е. образуют твердые осадки на внутренних поверхностях теплообменников. Кроме того, растворы амидов также являются одной из причин вспенивания в абсорбере. В отношении превращений (18) и (19) растворы МЭА более реакционноспособны, чем растворы других аминов. Это является одним из недостатков МЭА как абсорбентов  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_2$ .

Температурные условия регенерации растворов МЭА ограничены, с одной стороны, достаточно высоким давлением насыщенных паров, ускорением побочных реакций и, с другой стороны, трудной регенерируемостью из-за низкой константы диссоциации сульфида МЭА и других соединений при относительно низких температурах. Этим, в свою очередь, обусловлена относительно высокая остаточная концентрация  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_2$  в регенерированном растворе МЭА.

Таким образом, при всех достоинствах – достаточной глубины очистки, малой абсорбции углеводородов – процесс МЭА имеет ряд существенных недостатков:

- образование необратимых химических соединений МЭА с  $\text{COS}$ ,  $\text{CS}_2$  и  $\text{O}_2$ ;
- большие потери от испарения; низкая эффективность по меркаптанам; неселективность к  $\text{H}_2\text{S}$  в присутствии  $\text{CO}_2$ ;
- вспениваемость в присутствии жидких углеводородов, ингибиторов коррозии и механических примесей.

### **ДЭА-способ**

ДЭА-процесс очистки газов лишен ряда недостатков, присущих МЭА. В частности, этот процесс используется для очистки газов, содержащих  $\text{COS}$  и  $\text{CS}_2$ , так как образует с ними соединения, легко гидролизующиеся при повышенных температурах с выделением  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_2$ .

Существует две разновидности ДЭА-процесса – обычный ДЭА-процесс (концентрация ДЭА в растворе 20–25 %, поглотительная способность 0,6–0,8 моль/моль) и ДЭА-SNPA-процесс (концентрация ДЭА в растворе 25–35 %, поглотительная способность 1–1,3 моль/моль). Первый обычно используют при парциальном давлении кислого газа в сыром углеводородном газе 0,2 МПа и выше, второй – при парциальном давлении выше 0,4 МПа.

Реакции ДЭА с  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_2$  аналогичны приведенным выше уравнениям (1)–(19). Скорость реакций ДЭА ниже, чем МЭА, кроме того, продукты реакции ДЭА с  $\text{COS}$  и  $\text{CS}_2$  практически полностью гидролизуются. Поэтому растворы ДЭА в отличие от МЭА обеспечивают тонкую очистку газа в присутствии  $\text{COS}$  и  $\text{CS}_2$ . ДЭА химически стабилен в условиях очистки газа, сравнительно легко регенерируется и имеет низкое давление насыщенных паров. Раствор ДЭА вспенивается в меньшей степени, чем раствор МЭА.

Недостатками ДЭА-способа является более низкая поглотительная способность раствора и высокий удельный расход абсорбента.



Таким образом, наиболее важными преимуществами ДЭА-способа по сравнению с МЭА-способом являются:

- обеспечение тонкой очистки газов в присутствии  $\text{COS}$ ,  $\text{CS}_2$  и тяжелых углеводородов;
- легкое регенерирование насыщенного абсорбента вследствие меньшей прочности химических связей образующихся соединений;
- диэтаноламин имеет более низкое давление насыщенных паров, что обеспечивает меньшие потери с кислым газом в десорбере;
- абсорбция проводится на  $10\text{--}20^\circ\text{C}$  выше, чем в МЭА-процессе, что позволяет предотвратить вспенивание раствора при очистке газа с повышенным содержанием тяжелых углеводородов.

### **МДЭА/ДЭА-способ**

Целям улучшения технико-экономических показателей процесса очистки газа от кислых компонентов за счет, главным образом, сокращения эксплуатационных затрат служит модификация ДЭА-способа с использованием водного раствора смеси метилдиэтаноламина и диэтаноламина. Установлено, что оптимальное содержание ДЭА в смеси составляет  $30\text{--}50\%$ . Использование смешанного поглотителя указанного состава позволяет в 2 раза снизить удельное орошение по сравнению с чистым раствором ДЭА, а также варьировать соотношение ДЭА/МДЭА в поглотительном растворе в зависимости от поставленной задачи по степени очистки газа. Использование в смеси абсорбентов до  $50\text{--}70\%$  значительно менее коррозионно-активно. Третичный амин (МДЭА) обладает высокой поглощающей способностью по отношению к кислым газам  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ . Благодаря квазифизическому характеру абсорбции, на регенерацию абсорбента требуются лишь весьма незначительные затраты энергии. В растворитель подмешивается небольшое количество активатора, что вызывает резкое возрастание кинетики абсорбции  $\text{CO}_2$ .

Адаптация параметров и характеристик растворителя к различным случаям применения достигается путем изменения уровня концентрации активатора.

Достоинства МДЭА/ДЭА-процесса:

- низкое энергопотребление;
- малые инвестиционные затраты;
- высокая степень извлечения  $\text{CO}_2$  при использовании специальных методов;
- коррозионно-пассивный растворитель;
- низкие потери растворителя;
- растворитель обладает химической и термической устойчивостью;
- малые потери углеводородов и иных инертных компонентов.

### **Способ ДИПА**

В указанном способе в качестве хемосорбента используется диизопропаноламин (ДИПА) в водном растворе с содержанием до 40 % ДИПА обеспечивает тонкую очистку газа от  $\text{H}_2\text{S}$  (до  $1,5 \text{ мг/м}^3$ ) и  $\text{CO}_2$  (до 0,01 %) при низкой растворимости в нем углеводородов. При этом извлекается до 50 % COS и RSR.

ДИПА с  $\text{CO}_2$ , COS и RSR образует легко регенерируемые соединения. Потери ДИПА при регенерации примерно вдвое меньше, чем МЭА. При использовании в качестве абсорбента растворов ДИПА практически отсутствует коррозия аппаратуры. Тепловой эффект реакции ДИПА с сероводородом и диоксидом углерода ниже, чем для МЭА, и поэтому расход пара при регенерации значительно ниже

Растворимость углеводородов в процессе ДИПА невелика, поэтому содержание их в кислых газах не превышает 0,5 % об. В случае применения ДИПА оборудование установок очистки газа может быть изготовлено из углеродистой стали. Технологические схемы МЭА-очистки и процесса ДИПА практиче-

ски не отличаются друг от друга, поэтому установки моноэтаноламиновой очистки могут быть переведены на работу с диизопропаноламином.

### **ТЭА-способ**

Триэтаноламин, в отличие от первичных и вторичных аминов, абсорбирует  $\text{CO}_2$  физически, что позволяет резко снизить парциальное давление  $\text{CO}_2$  в газе при контакте с раствором ТЭА. Процесс регенерации осуществляется ступенчатым испарением. Растворы третичных аминов (45–53 % мас.) характеризуются низкой абсорбционной способностью по отношению к углеводородам. В этом состоит главное достоинство растворов ТЭА как абсорбентов  $\text{CO}_2$  при низком содержании  $\text{H}_2\text{S}$  в газе.

### **Способ Эконамин**

В этом процессе в качестве поглотителя используют 60–75 % водные растворы дигликольамина (ДГА). ДГА – это фирменное название 2-этокси(2'-амино) этанола:  $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ .

Процесс обеспечивает глубокую очистку от  $\text{H}_2\text{S}$  (ниже  $5,7 \text{ мг/м}^3$ ) и  $\text{CO}_2$  (ниже 0,01 % об.). При взаимодействии ДГА с  $\text{CO}_2$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{CS}_2$  и меркаптанами образуются легко регенерируемые соединения. По сравнению с МЭА и ДЭА ДГА обладает существенно более высокой способностью извлекать меркаптаны. Степень насыщения раствора кислыми компонентами достигает до 0,5 моль/моль ДГА, что примерно на 20 % выше, чем МЭА. Раствор ДГА в очень малой степени растворяет углеводороды. Регенерацию насыщенного примесью раствора ДГА проводят обычно под вакуумом (10–20 кПа), с тем, чтобы обеспечить температуру регенерации не выше  $170^\circ\text{C}$ .

Недостатком данного процесса является его высокая стоимость и сравнительно большие потери при эксплуатации.

## **Способ Амизол**

Этот способ основан на применении в качестве хемосорбента раствора МЭА или ДЭА в метаноле. Такой абсорбент поглощает  $H_2S$ ,  $CO_2$ , меркаптаны. Абсорбция ведется при  $35^\circ C$ , а регенерация при  $80^\circ C$ . Это обуславливает низкий расход теплоты на регенерацию по сравнению с водными растворами аминов. Процесс изучен при давлении 3 МПа, при этом достигнута высокая степень очистки  $H_2S$  (0,3 ppm), COS (0,1 ppm),  $CO_2$  (10 ppm). Побочные реакции аминов с  $CO_2$  и COS в метанольном растворе идут в 10 раз медленнее, чем в водном растворе МЭА, и в 100 раз медленнее, чем в ДЭА. Коррозия оборудования в данном случае практически отсутствует.

Недостатком данного процесса является большой унос паров метанола. Однако очистка водой после абсорбера позволяет практически полностью улавливать метанол.

### ***2.2. Описание технологии очистки углеводородного газа водными растворами этаноламинов***

На рис. 2 представлена схема очистки газа растворами этаноламинов. Поступающий на очистку газ и абсорбент подаются в абсорбер А-1 противотоком. Насыщенный кислыми компонентами газа раствор с низа абсорбера А-1 подается в верхнюю часть десорбера Д-1, предварительно подогреваясь в теплообменнике Т-2 регенерированным раствором амина.

Раствор амина, в свою очередь, дополнительно охлаждаясь водой или воздухом в теплообменнике Т-1, подается на верх абсорбера. Кислый газ из десорбера Д-1 охлаждается для конденсации водяных паров в Т-3, а конденсат-флегма непрерывно возвращается обратно в систему для поддержания заданной концентрации раствора амина. Обычно в схеме предусмотрен экспанзер Э-1 (выветриватель), где за счет снижения давления насыщенного

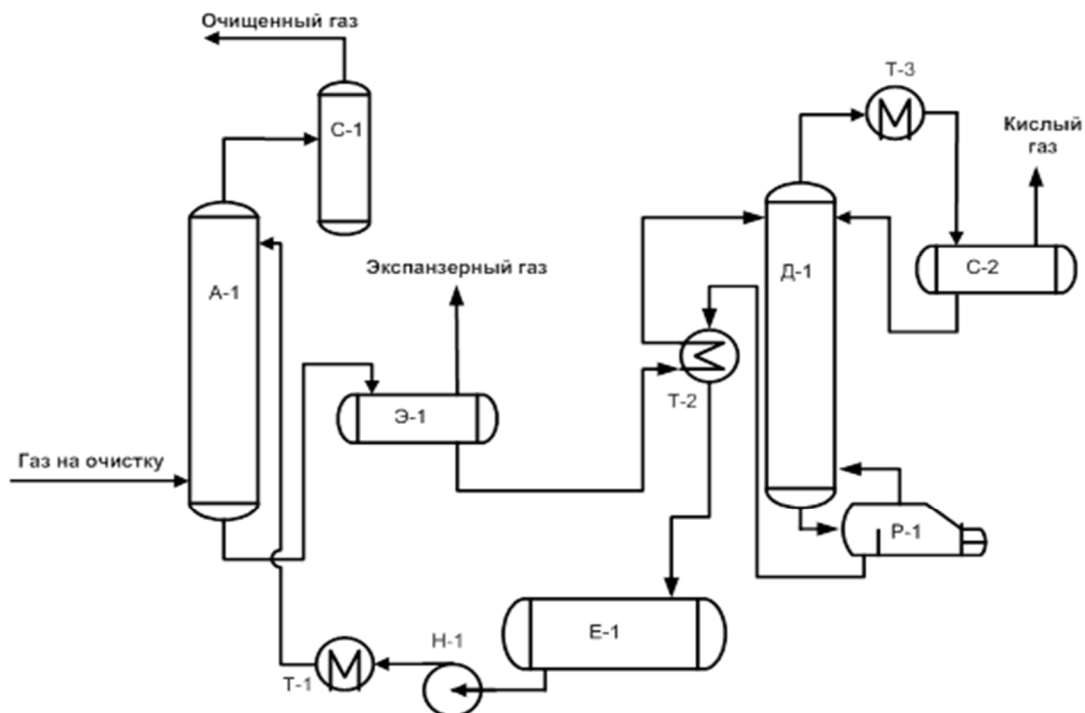


Рис.2. Принципиальная технологическая схема очистки газа растворами этаноламинов:

А-1 – абсорбер; Д-1 – десорбер; Э-1 – экспансер; Е-1 – емкость для регенерированного абсорбента; Т-1,2,3 – теплообменники; Н-1 – насос; Р-1 – ребойлер; С-1,2 – сепаратор

раствора выделяют физически растворенные в абсорбенте углеводороды. Экспансерный газ после очистки используется в качестве топливного или компримируется и подается в поток исходного газа.

Наиболее рациональная и экономичная схема аминовой очистки газа приведена на рис. 3. В данной схеме подача раствора в абсорбер осуществляется двумя потоками, но разной степени регенерации. Частично регенерированный раствор амина отбирается сбоку десорбера и подается в среднюю секцию абсорбера. Глубокой регенерации подвергается только часть раствора, которая подается на верх абсорбера для обеспечения тонкой очистки газа. Такая схема, при некотором увеличении кратности циркуляции абсорбента, позволяет по сравнению с обычной схемой такого типа до 10–15 % снизить расход пара на регенерацию раствора при незначительных капитальных дополнительных затратах на обвязку второго потока регенерированного раствора.

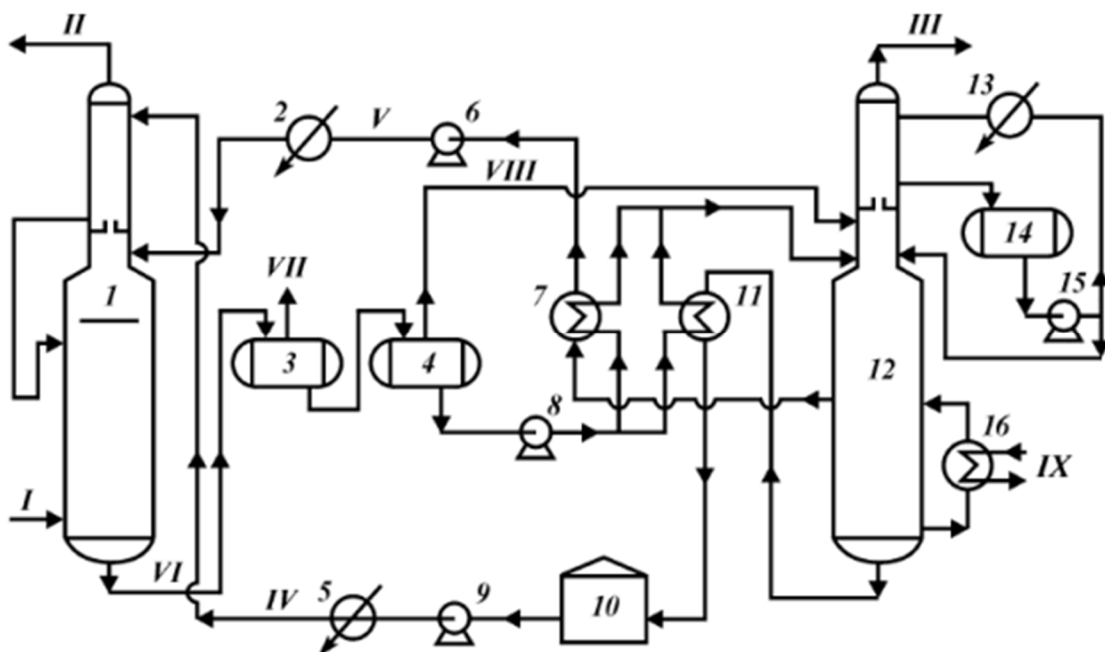


Рис. 3. Схема аминовой очистки газа с разветвленными потоками раствора разной степени регенерации:

1 – абсорбер; 2,5,13 – холодильники; 3,4 – экспанзеры; 6,8,9,15 – насосы;  
 7,11 – теплообменники; 10 – емкость регенерированного амина; 12 – десорбер;  
 14 – рефлюксная емкость; 16 – кипятильник

I – газ на очистку; II – очищенный газ; III – кислый газ; IV – тонко регенерированный амин;  
 V – грубо регенерированный амин; VI – насыщенный амин; VII, VIII – экспанзерные газы;  
 IX – водяной пар

При очистке газа с высоким содержанием кислых компонентов, когда необходимо большое количество абсорбента, целесообразно осуществить двойное расширение насыщенного амина при разном давлении. На *1 ступени* при давлении 1,5–2,0 МПа из раствора выделяется основное количество растворенных углеводородов, что обеспечивает в дальнейшем низкое содержание их в кислом газе (< 2 % об.). Этот поток экспанзерного газа либо используется на собственные нужды в виде топливного газа, либо после грубой очистки от сероводорода компримируется и смешивается с основным потоком сырого газа, поступающего на очистку. На *2 ступени* при давлении, близком к атмосферному, без тепловой регенерации выделяется из раствора поток кислого газа, который после выделения из него воды и охлаждения может быть непосредственно

направлен на установку получения серы. За счет этого сокращается до 10 % расход пара на регенерацию насыщенных растворов аминов.

В схеме дополнительно устанавливается насос для подачи насыщенного раствора из второго выветривателя в десорбер, который работает в крайне неблагоприятных условиях (высокая степень насыщения амина кислыми газами и относительно высокая температура раствора) – это недостаток схемы.

В отличие от стандартной схемы в указанной схеме охлаждение и конденсация парогазовой смеси, выделяющейся из десорбера, проводится в верхней части колонны путем непосредственного контакта с флегмой, циркулирующей в замкнутом цикле. Такая схема позволяет снизить коррозию технологического оборудования и сократить число аппаратов.

По схеме, приведенной на рис. 3, работают большинство установок очистки газа от кислых компонентов в Канаде, Франции, США.

### ***2.3. Выбор параметров аминовой очистки***

**Выбор амина.** В соответствии с рекомендациями [2–6, 9–22] при выборе параметров абсорбционной очистки следует иметь в виду два основных механизма абсорбции  $\text{CO}_2$ . Большая часть диоксида углерода поглощается растворами МЭА и ДЭА с образованием карбамата с достижением степени поглощения 0,5 моль/моль. Превращение карбаматной структуры в бикарбаматную с последующим протеканием кислотно-основной реакции позволяет достичь степени поглощения 1 моль/моль. При этом повышается равновесная концентрация  $\text{CO}_2$  в газовой фазе за счет замедления скорости хемосорбции. С третичными аминами взаимодействие  $\text{CO}_2$  по карбаматному типу невозможно из-за отсутствия подвижного атома водорода у азота, что обуславливает селективное извлечение  $\text{CO}_2$  в присутствии  $\text{H}_2\text{S}$ .

Если в очищаемом газе присутствуют  $\text{COS}$  и  $\text{CS}_2$ , то использовать первичные амины (МЭА) нецелесообразно вследствие образования и накопления в абсорбенте нерегенерируемых и труднорегенерируемых соединений.

В целом первичные амины более реакционноспособны и равновесное давление  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  над их растворами ниже, чем над растворами вторичных аминов. Поэтому при общем избыточном давлении ниже 0,7 МПа применяют только первичные амины.

Предельно допустимая поглотительная способность абсорбента ограничивается как нормами допустимой коррозии аппаратуры, так и предельно допустимой теплотой хемосорбции. Коррозионные ограничения на концентрацию первичных аминов в растворе составляют 0,5 моль/л, вторичных аминов – 0,85 моль/л. Наконец, теплота реакции кислых газов с первичными аминами на 25 % выше, чем со вторичными, что определяет для каждого из аминов свои критические ограничения при очистке газов с высоким содержанием кислых компонентов.

Из-за отмеченных выше различий в теплоте реакции с кислыми компонентами первичные амины регенерируются труднее и требуют большего расхода пара на регенерацию, чем вторичные и третичные.

Эффективность удаления меркаптанов из газа зависит от их свойств: метилмеркаптан ( $\text{CH}_3\text{SH}$ ) в МЭА и ДЭА извлекается из газа на 35–45 %, этилмеркаптан ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ ) – 10–15 %, пропилмеркаптан ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}$ ) – 0,1 %.

**Выбор концентрации раствора амина.** Использование аминовых растворов высоких концентраций дает возможность уменьшить объем циркулирующего раствора и вследствие этого сократить затраты на перекачку раствора, однако приводит к ряду нежелательных явлений:

- повышается количество поглощенных кислых компонентов в единице массы раствора, что приводит к чрезмерному повышению температуры амина за счет увеличения суммарного теплового эффекта;

- повышается температура кипения раствора, а, следовательно, увеличивается расход пара на регенерацию;



- увеличивается вязкость раствора, вследствие чего снижаются коэффициенты массо- и теплопередачи и повышаются энергозатраты на циркуляцию раствора. Более того, вязкие растворы аминов проявляют большую склонность к вспениванию;
- увеличивается упругость паров аминного раствора, что приводит к возрастанию потерь за счет испарения;
- концентрированные растворы имеют большую растворяющую способность по отношению к углеводородам, что одновременно приводит к выделению дополнительного количества теплоты в абсорбере и повышению нагрузки на экспанзер.

Оптимальная массовая доля: МЭА – 12–25 %, ДЭА – 20–30 %, МДЭА – 30–50 %. Требования по остаточному содержанию кислых компонентов в регенерированных аминах определяется природой используемого амина и устанавливается в пределах: для МЭА – 0,1 моль/моль, для ДЭА – 0,02 моль/моль, для МДЭА – 0,03 моль/моль.

**Влияние температуры абсорбции.** Понижение температуры абсорбции приводит к повышению извлечения целевых компонентов, но снижает селективность процесса вследствие возрастания растворимости углеводородов в аминных растворах и увеличивает вероятность гидратообразования.

Повышение температуры увеличивает селективность процесса по отношению к кислым компонентам, но может привести к возрастанию остаточного содержания кислых компонентов в очищенном газе. Кроме того, повышение температуры приводит к увеличению влагосодержания очищенного газа, что повышает расход гликоля на его осушку и увеличивает энергозатраты на регенерацию осушителя. Степень влияния температуры на селективность процесса определяется природой амина и в большей степени заметна при использовании третичных аминов.

Взаимодействие  $\text{H}_2\text{S}$  с любыми аминами протекает с образованием гидросульфида и сульфида мгновенно. Повышение температуры до некоторого предела (до  $70^\circ\text{C}$ ) будет прежде всего сказываться на образовании малоустойчивой угольной кислоты, что приводит к значительному снижению степени извлечения  $\text{CO}_2$ . Степень извлечения при этом понижается, хотя и в меньшей степени, чем  $\text{CO}_2$ :



**Влияние давления.** Повышение давления при неизменных температуре и концентрации амина увеличивает степень очистки газа от кислых компонентов, так как возрастает движущая сила процесса. Поэтому если необходимо очищать газ низкого давления, то целесообразно предварительно компримировать его. Обычно очистку газа растворами амина осуществляют при давлении от 2 до 7 МПа.

Анализ вышеописанного материала показывает, что разработанные и успешно внедряемые в мире технологии сероочистки природного газа рассчитаны на высокие производительности по сырью и далеко не всегда могут быть адаптированы для подготовки ПНГ. Относительно небольшие объемы и особенности состава (высокое содержание тяжелых углеводородов  $\text{C}_{5+}$ , соотношение сероводорода к углекислому газу) препятствуют использованию классических установок алканоламиновой очистки для удаления сероводорода из попутного газа.

Неотъемлемой стадией аминовой технологии сероочистки газа является регенерация абсорбента при его нагревании до  $110\text{--}130^\circ\text{C}$  с образованием реге-

нерированного аминового раствора и «кислого газа», содержащего преимущественно сероводород и диоксид углерода [23, 24].

Переработка кислого газа требует дополнительной технологии утилизации сероводорода превращением в элементарную серу в процессе высокотемпературного каталитического окисления на установке Клауса, которая по причине высокой капиталоемкости и энергопотребления действует только в составе крупных газоперерабатывающих комплексов и имеет производительность не менее 5000 т/год серы.

Процессы алканоламиновой очистки без установки Клауса решают вопрос сероочистки углеводородного газа. Но при этом проблема утилизации сероводородсодержащего «кислого газа» сохраняется. Факельное сжигание газа регенерации амина с высокой концентрацией  $H_2S$  приводит к выбросам токсичных окислов серы. Альтернативой процессу Клауса для небольших установок могут быть процессы, основанные на прямом окислении сероводорода, содержащегося в кислом газе.

### 3. СОВРЕМЕННЫЕ ПРОМЫШЛЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ «КИСЛОГО» ГАЗА, ОСНОВАННЫЕ НА РЕАКЦИИ ПРЯМОГО ОКИСЛЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА

Процесс **Catasulf**<sup>®</sup> немецкой фирмы BASF [25, 26] основан на проведении реакции окисления «кислого» газа, содержащего 5–15 %  $\text{H}_2\text{S}$  (I), в трубчатом реакторе 1 (рис. 4). Трубное пространство реактора 1 заполнено специальным высокоселективным катализатором, представляющим собой смесь оксидов алюминия, никеля и ванадия, а межтрубное пространство охлаждается высококипящим жидким кремнеорганическим теплоносителем (II), который, циркулируя, отдает снятое тепло в холодильнике 2.

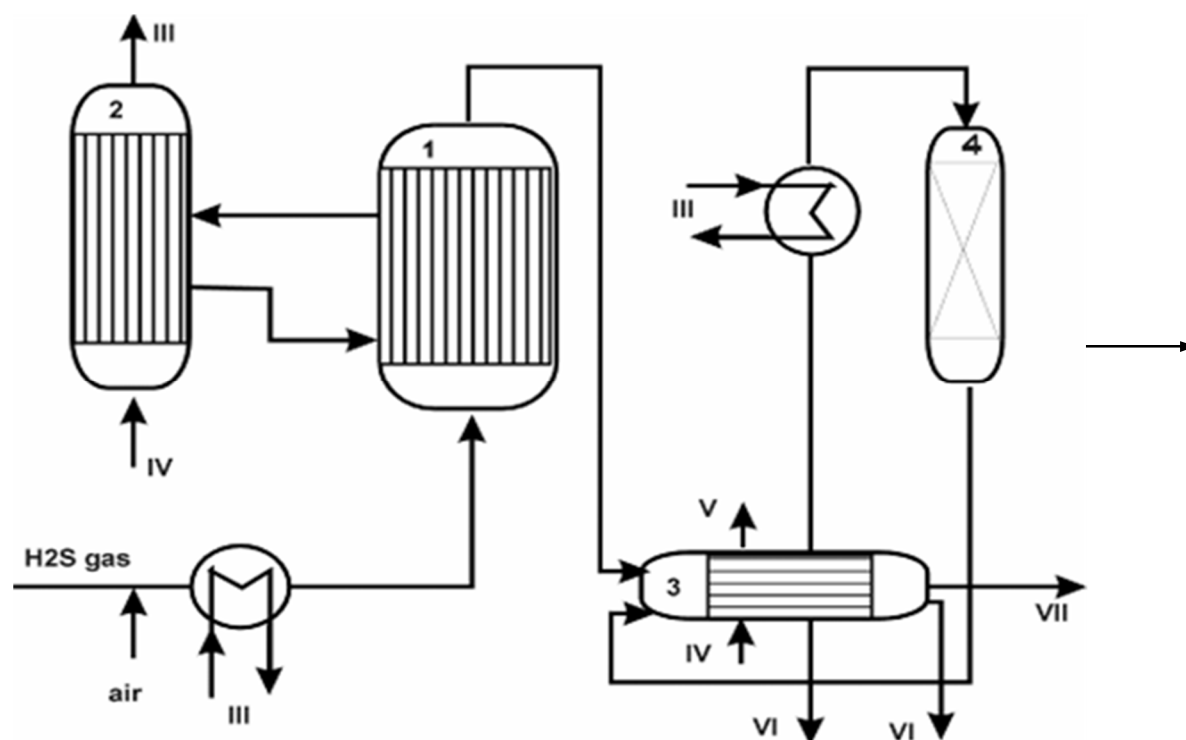


Рис. 4. Схема процесса Catasulf<sup>®</sup>

Газы, выходящие из реактора 1, (III) охлаждаются в конденсаторе серы 3 и подаются в адиабатический реактор 4, где происходит дальнейшее взаимодействие сероводорода с диоксидом серы. Образующаяся сера отделяется во

втором последовательном конденсаторе 5. Извлечение серы на первой стадии составляет 94 %, после адиабатического реактора – до 97,5 %. Утверждается, что путем увеличения числа стадий можно достичь степени извлечения серы до 99,99 %. На нефтеперерабатывающем заводе в городе Людвигсхафен (ФРГ) эксплуатируется единственная на сегодняшний день промышленная установка **Catasulf<sup>®</sup>**.

Процесс **Catasulf<sup>®</sup>**, пожалуй, единственная «действующая» крупнотоннажная технология для получения серы из сероводорода, основанная на реакции прямого окисления сероводорода. Другие промышленные процессы, основанные на этой реакции, разработаны исключительно для очистки отходящих газов существующих установок серополучения.

Одним из наиболее распространенных способов является **BSR/Selectox<sup>®</sup>** фирм Unocal и Ralph M. Parsons. В этом процессе отходящие газы установки Клауса восстанавливаются в каталитическом реакторе синтез-газом, который образуется в специальном генераторе при паровой конверсии природного газа. Затем полученный газ охлаждается, после чего смешивается с воздухом, и  $H_2S$  подвергается селективному окислению в серу при температуре 200–230°C. Применение специального ванадийоксидного катализатора **Selectox-67** позволяет достигать селективности окисления в серу около 100 %. Процесс **Beavon-Selectox** обеспечивает достижение степени извлечения серы 98,5–99,5 % при относительно невысокой стоимости установки (около 50–60 % от стоимости установки Клауса [27]). Первая такая установка была запущена в 1978 году в ФРГ.

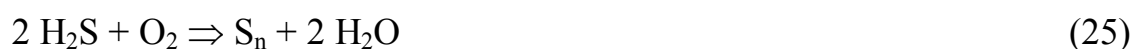
Несколько позже были разработаны и другие технологии, аналогичные процессу **Beavon-Selectox**. Среди них наиболее известны **MODOP<sup>®</sup>** фирмы Mobil Oil Corp. [28, 29] и **SUPERCLAUS<sup>®</sup>** фирмы Comprimo BV [30, 31]. Они отличаются от процесса **Beavon-Selectox** применением других катализаторов (**CRS-31** для **MODOP** и специальный высокоселективный железоксидный катализатор для процесса **SUPERCLAUS<sup>®</sup>**), а также тем, что окисление сероводо-

рода может вестись в две стадии. Кроме того, в процессе SUPERCLAUS<sup>®</sup> предусматривается возможность использования стадии прямого окисления H<sub>2</sub>S без стадии гидрирования, за счет того, что в самой установке Клауса процесс ведут при избытке сероводорода (это позволяет, помимо всего прочего, защитить катализатор в реакторах Клауса от сульфатации). Эти процессы обеспечивают суммарную степень извлечения серы 99,3–99,5 %. Первые две установки MODOP<sup>®</sup> введены в эксплуатацию в ФРГ в 1983 и 1987 годах и две установки SUPERCLAUS<sup>®</sup> – в 1988 году в ФРГ и в 1989 году в Голландии [32].

Достоинством описанных процессов является возможность подавать воздух для окисления сероводорода в небольшом избытке по сравнению со стехиометрией, что упрощает управление процессом в условиях колебания состава и расхода реакционной смеси.

**В Институте катализа СО РАН** разработаны различные модификации технологии прямого каталитического окисления сероводорода [33–54].

С использованием положительного опыта по разработке высокоэкзотермических процессов, в частности, процессов каталитического сжигания органических топлив, в реакторах с псевдоожиженным слоем катализатора, была предложена новая технология утилизации высококонцентрированных по сероводороду газов, сущность которой сводится к проведению реакции (25) в реакторе с псевдоожиженным слоем сферических гранул катализатора:



Объектами очистки являются «кислые» газы, газы гидроочистки, образующиеся в результате аминовой очистки исходного углеводородного газа, коксовые газы [33]. Концентрация H<sub>2</sub>S в исходном газе 5–95 % об.

Промышленная установка утилизации кислых газов регенерации аминового раствора каталитическим окислением сероводорода до элементной серы реализована в ОАО «Татнефть» в Бавлинском газовом цехе управления «Татнефтегазпереработка».

### ***3.1 Установка окисления сероводорода на Бавлинской УСО***

#### **Описание технологической схемы окисления сероводорода на Бавлинской УСО**

Технологическая схема очистки кислого газа на Бавлинской установке сероочистки (УСО) приведена на рис. 5. Основным элементом технологической схемы является реактор прямого окисления сероводорода представляющий из себя цилиндрический аппарат, в нижней части которого расположена газораспределительная решетка, на которой размещается гранулированный сферический катализатор. Над решеткой в слое катализатора расположен теплообменник для отвода тепла экзотермической реакции окисления  $H_2S$  (25). Габариты рабочей зоны реактора выбираются таким образом, чтобы обеспечить режим устойчивого псевдооживления гранул катализатора при заданном расходе газовой смеси.

Перед подачей кислого газа регенерации в реактор катализатор и вся система предварительно прогревается до  $150-200^{\circ}C$  потоком воздуха, поступающего из электроподогревателя ЭП-1. После достижения указанной температуры в реактор под газораспределительную решетку подается сероводородсодержащий газ, а воздух в стехиометрическом соотношении к сероводороду подается компрессором К-1 непосредственно в нижние слои катализатора. Пусковой нагреватель ЭП-1 автоматически отключается.

В реакторе Р-1 при контакте газовой смеси с гранулами катализатора при температурах  $220-280^{\circ}C$  происходит реакция селективного окисления сероводорода (25). В теплообменник, размещенный в слое катализатора, насосом Н-1 из емкости Е-1 поступает хладагент – ДЭГ.

Продукты реакции (пары элементарной серы и воды) и компоненты исходной газовой смеси (диоксид углерода, азот воздуха, углеводороды) восходящим потоком газа выносятся в верхнюю (расширительную) часть реактора Р-1 и поступают в котел утилизатор КС-1, представляющий из себя кожухотрубный теплообменник, в межтрубное пространство которого

поступает теплоноситель – триэтиленгликоль, подогретый в общепромысловой печи до 145°C. При снижении температуры смеси до температур 130–150°C происходит конденсация серы, которая отделяется от газовых компонентов в серозатворе СЗ-1 и стекает в серную яму.

Газ поступает в барботер-каплеотбойник Б-1, где происходит улавливание дополнительного количества серы и через серозатвор СЗ-2 поступает на печь дожига. Микропроцессорная система контроля и управления (МСКУ) регулирует протекание технологического процесса в заданных параметрах, отображает оператору их состояние, и сигнализирует об аварийных ситуациях. Основные технические параметры установки прямого окисления приведены в табл. 2.

*Таблица 2*

**Основные технические параметры установки окисления сероводорода на Бавлинской УСО**

№ п/п	Наименование параметра	Значение
1.	Расход кислого газа после установки аминовой очистки на блок прямого окисления, нм <sup>3</sup> /ч	до 100
2.	Концентрация H <sub>2</sub> S в кислом газе, об. %	до 60
3.	Расход воздуха на Р-1, нм <sup>3</sup> /ч	до 100
4.	Рабочая температура в реакторе прямого окисления Р-1, °С	280±20
5.	Диаметр реактора с псевдоожиженным слоем катализатора Р-1, м	0,25
6.	Высота реактора Р-1, м	3,5
7.	Загрузка катализатора в реактор Р-1, кг	40
8.	Выход серы, кг/ч	до 30



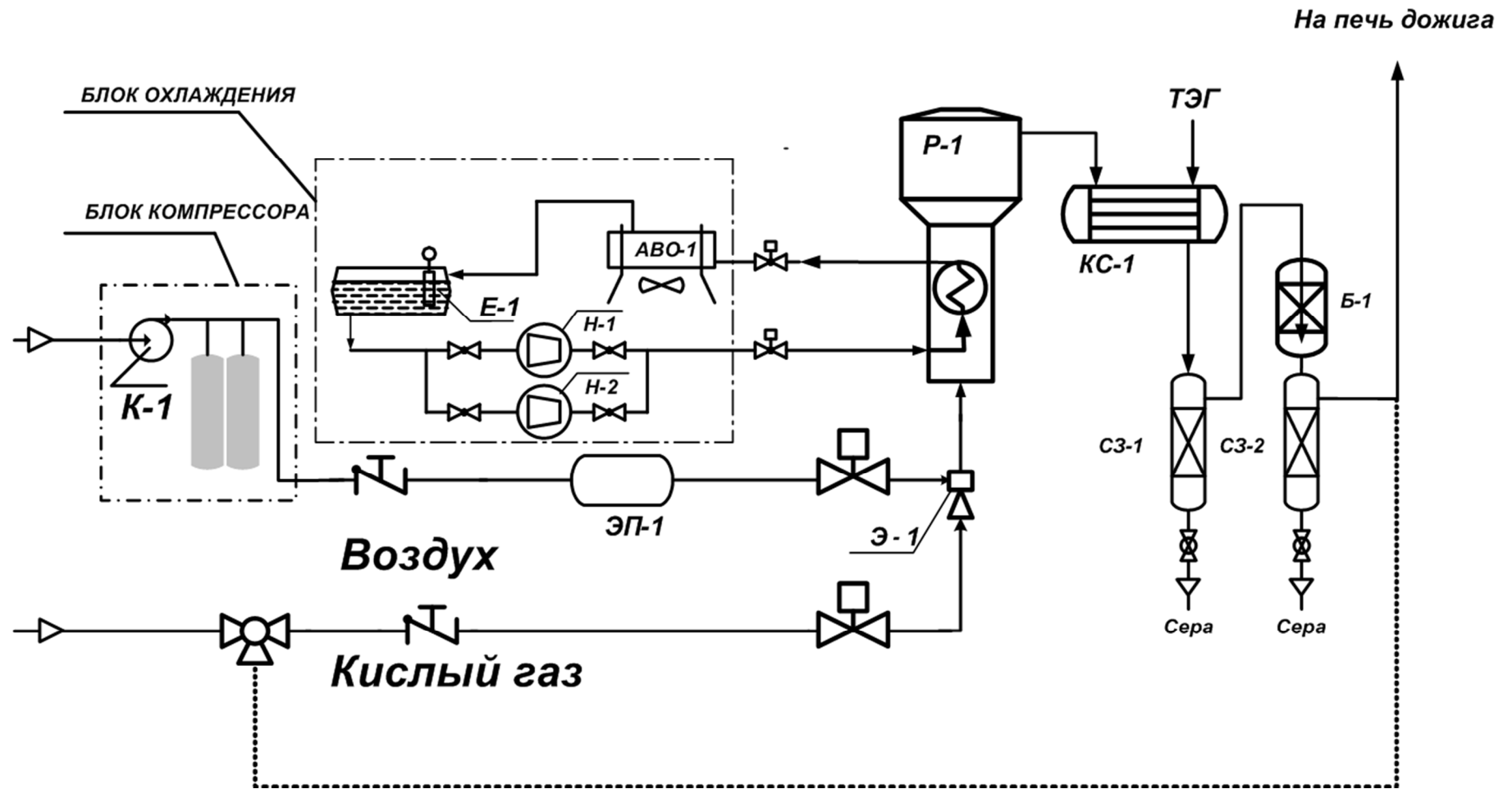


Рис. 5. Технологическая схема очистки кислого газа на Бавлинской УСО

## Результаты промышленной эксплуатации технологии на Бавлинской УСО:

Степень очистки газа от сероводорода > 99 %.

С 10.05.2011 г. по 11.03.2012 г.:

- Получено 10,1 млн. м<sup>3</sup> товарного газа.
- Утилизировано 200 тонн сероводорода в виде элементной серы.
- Предотвращен выброс в атмосферу 300 тонн диоксида серы, серной кислоты.
- Сумма предотвращенного экологического ущерба составила ~ 10 млн. рублей.

Качество полученной серы было проконтролировано в испытательной лаборатории сырья и газопереработки ЦНИПР ОАО «Татнефть». Полученная сера превосходит показатели, нормируемые ГОСТ 127.1-93 (сера техническая 9990).

Содержание сероводорода в ПНГ может существенно меняться в пределах одного месторождения на различных промысловых участках. Все эти особенности требуют применения простой, надежной и эффективной технологии сероочистки, пригодной для подготовки к утилизации ПНГ различного компонентного состава в широком диапазоне производительности при невысоком давлении процесса. Вышеуказанным критериям отвечают *жидкофазные хемосорбционные процессы*, такие как Серокс-Газ, в которых удаление сероводорода основано на протекании химической реакции с поглотителем, инертным по отношению к углеводородам, или *жидкофазные окислительные процессы* очистки газа, основанные на поглощении H<sub>2</sub>S раствором окислителя с образованием S<sub>0</sub>.

#### 4. ПРОЦЕСС СЕРОКС-ГАЗ-1

Процесс **Серокс-Газ-1**, разработанный Волжским научно-исследовательским институтом углеводородного сырья (ОАО «ВНИИУС»), предназначен для удаления сероводорода из углеводородных газов до остаточного содержания сероводорода не более  $20 \text{ мг/м}^3$  (ГОСТ 5542-87). Процесс основан на поглощении сероводорода и частично диоксида углерода щелочным катализаторным комплексом (КТК) в абсорбере. Насыщенный поглотительный раствор подвергается регенеративному обезвреживанию кислородом воздуха в присутствии гомогенного катализатора ИВКАЗ, производимого по технологии ОАО «ВНИИУС». Часть регенерированного раствора направляется снова на очистку, а образующиеся нетоксичные сернистые стоки утилизируются смешением с подтоварной водой, образующейся после разделения нефтяной эмульсии в сепараторе, и закачкой в пласт для поддержания пластового давления (в систему ППД).

Технологическая схема щелочно-каталитической очистки ПНГ (процесс Серокс-Газ-1) представлена на рис. 6.

Исходный газ, предварительно компримированный до давления 0,2 МПа (изб.), через распределительное устройство поступает в абсорбер А-1. Емкость А-1 орошается щелочным катализаторным комплексом, который готовится в емкости Е-1. В абсорбере А-1 происходит извлечение сероводорода из ПНГ по реакциям с образованием сульфида и гидросульфида натрия:



Параллельно протекают более медленные реакции гидроксида натрия с диоксидом углерода:



Очищенный от сероводорода газ из абсорбера А-1 направляется в сепаратор-каплеотбойник С-1 для освобождения от унесенных капель раствора КТК. Далее очищенный газ из С-1 направляется на использование в качестве топливного газа.

Насыщенный раствор КТК насосом Н-1 подается через статический смеситель М-1 в куб регенератора Р-1. В линию подачи раствора КТК дозирующим насосом НД-1 из емкости Е-2 подается расчетное количество раствора катализатора ИВКАЗ для поддержания его концентрации в КТК. В куб регенератора Р-1 через распределительное устройство компрессором ВК-1 подается расчетное количество технологического воздуха.

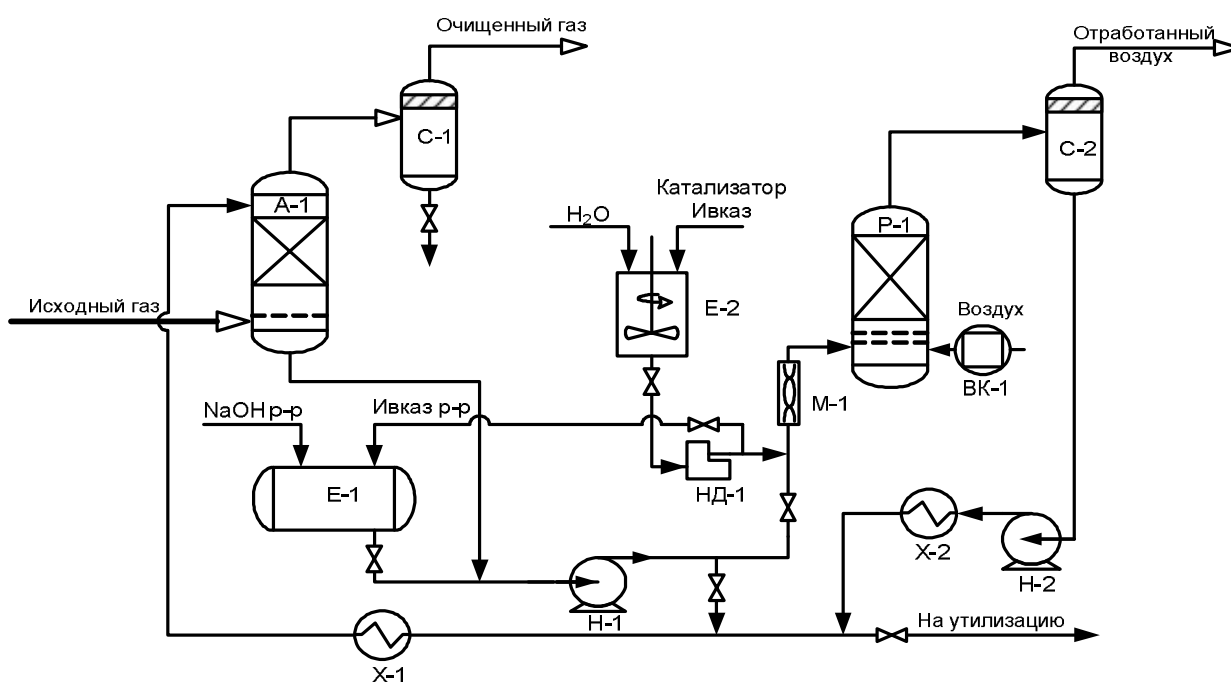
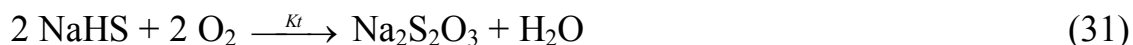
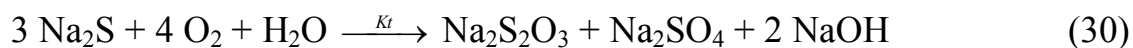


Рис. 6. Технологическая схема щелочно-каталитической очистки ПНГ:

А-1 – абсорбер; С-1,2 – сепаратор; Е-1 – емкость для приготовления щелочного раствора; Н-1,2 – насосы; Е-2 – емкость для приготовления КТК; ВК-1 – воздушный компрессор; Х-1,2 – холодильник; Р-1 – реактор; НД-1 – дозирующий насос; М-1 – смеситель

В регенераторе Р-1 при температуре до 80°С и давлении 0,5 МПа в присутствии катализатора ИВКАЗ происходит окисление сульфида и гидросульфида натрия до сульфата и тиосульфата натрия по реакциям:



Регенерированный раствор КТК совместно с отработанным воздухом с верха регенератора Р-1 направляются в сепаратор С-2, в котором происходит разделение отработанного воздуха и раствора КТК. С верха сепаратора С-2 отработанный воздух поступает в трубу рассеивания или в печь на прокалику, а раствор КТК насосом Н-2 направляется в холодильник Х-2, где охлаждается до температуры 30–50°С. Затем регенерированный КТК подается в А-1 для очистки газа, а балансовое количество периодически выводится с дренажной водой на утилизацию. Срок отработки раствора зависит от содержания сероводорода и диоксида углерода в газе.

Утилизация отработанного раствора, содержащего нейтральные нетоксичные соли, осуществляется смешением с подтоварной водой установки подготовки нефти и закачкой далее в систему ППД [55, 56].

## **5. ЖИДКОФАЗНЫЕ ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ ОЧИСТКИ ГАЗА**

Жидкофазные окислительные процессы обычно применяются для очистки сернистых газов малых месторождений с небольшим количеством собираемой серы (до 5–10 тонн в сутки). Эти методы основаны на поглощении сероводорода раствором какого-либо окислителя с образованием элементной серы и последующей регенерацией раствора кислородом воздуха.

Наибольшее распространение за рубежом среди промышленных процессов получили следующие: мышьяково-содовый, Стретфорд, поташный метод с использованием хелатных комплексов железа. Имеются и другие подобные системы: процесс Tahanak (Япония) – с использованием окислительно-восстановительных (ОВС) систем на основе хинолина или антрахинона, Xipergion – с использованием ОВС Fe-нафтохинон, с использованием ОВС на основе фталоцианинов. В России и странах СНГ в настоящее время используются, в основном, процессы на базе комплексных соединений железа и фталоцианинов кобальта. Степень извлечения и утилизации сероводорода во всех окислительных процессах составляет более 98%. Сера, получаемая окислительной очисткой, получается в мелкодисперсной форме со средним размером частиц 5–10 мк. Для выделения дисперсной серы из раствора применяют гравитационное осаждение, фильтрацию на фильтре или центрифуге. Для получения товарного продукта применяют также автоклавную плавку дисперсной серы. Дисперсная сера также пригодна в качестве сырья для приготовления коллоидной серы [2–6, 9–17, 19, 22].

### **Процесс Стретфорд**

В процессе Стретфорд используется водный щелочной раствор солей ванадия в качестве активной части. Реакции, происходящие при очистке газа, следующие:



Для ускорения процесса окисления ванадиевой соли применяют различные азотсодержащие соединения, такие как антрахиноны, амины.

Технологическая схема процесса Стретфорд приведена на рис. 7.

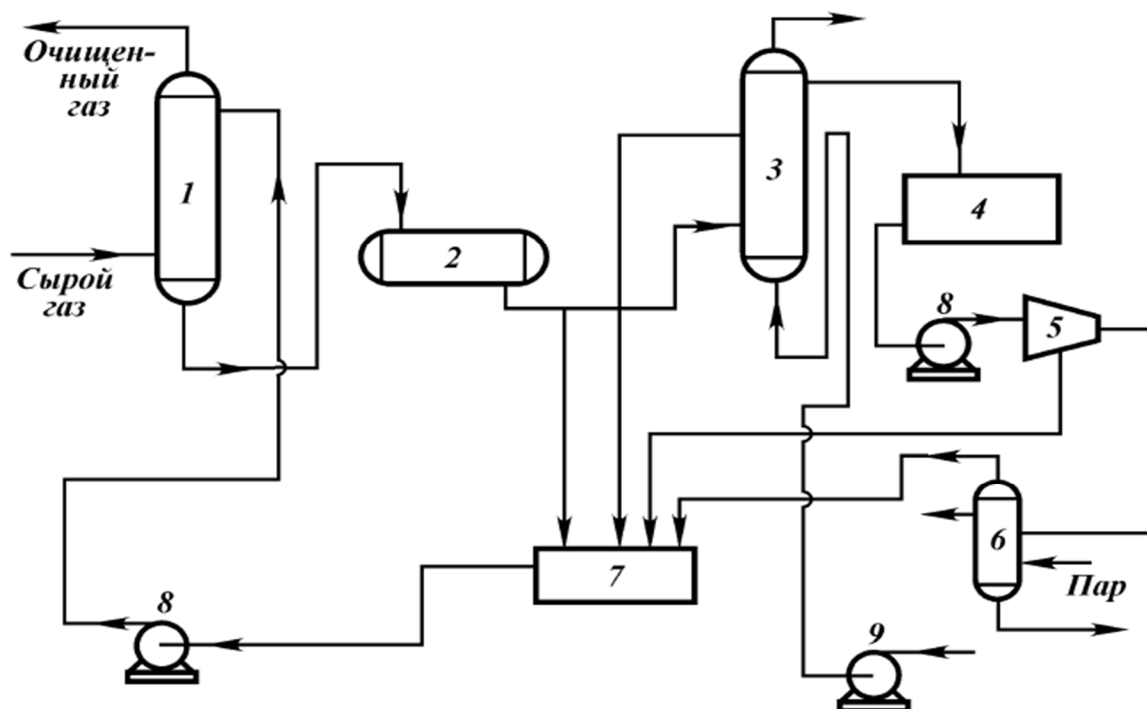


Рис. 7. Схема процесса Стретфорд очистки углеводородного газа от сероводорода:

1 – абсорбер; 2 – реакционная емкость; 3 – регенератор; 4 – сборник серы; 5 – центрифуга; 6 – автоклав; 7 – сборник раствора; 8 – насосы; 9 – воздухоотдувка

После абсорбции раствор выдерживается 8–10 мин в промежуточной емкости для завершения реакции с образованием серы, затем подается на регенерацию кислородом воздуха. Сера отделяется от раствора в отстойнике, декантируется на центрифуге и переплавляется в автоклаве. Абсорбционная жидкость полностью возвращается в процесс [60].

Процесс, разработанный фирмой Бритиш Газ, включает кроме традиционных блоков абсорбции–регенерации и фильтрации серы, еще и установку по

выведению солей из поглотительного раствора, что позволяет применять технологию для извлечения сравнительно больших объемов серы. Технология применяется как для очистки природного газа, так и других технологических газов. Технологическая схема приведена на рис. 8.

В мировой зарубежной практике работает около 30 установок. Капитальные затраты составляют ориентировочно – 0,8 млн. дол. на тонну серы, а эксплуатационные ориентировочно – 80 дол. на тонну. Абсорбционный раствор представляет собой водный щелочной раствор ванадата натрия, карбоната натрия, натриевых солей антрахинонов.

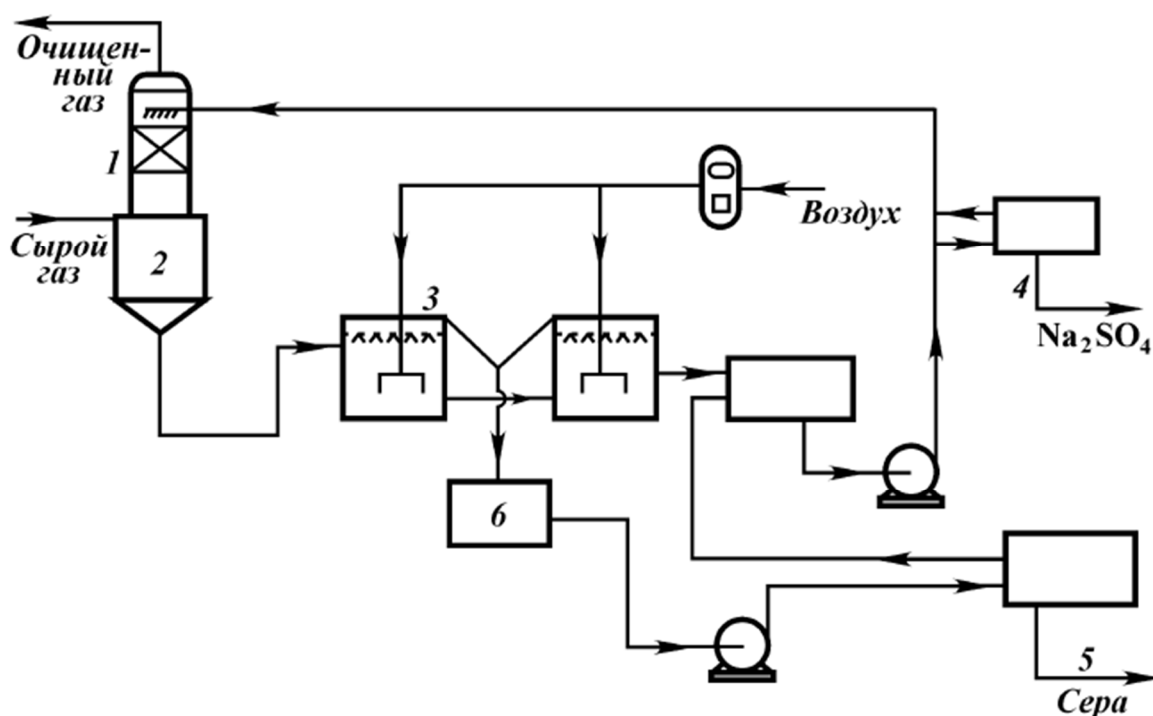


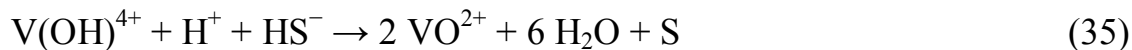
Рис. 8. Схема процесса Стретфорд фирмы Бритиш Газ:

- 1 – абсорбционная колонна; 2 – реакционная емкость; 3 – окислитель;  
4 – блок обессоливания; 5 – блок производства серы; 6 – сборник серы

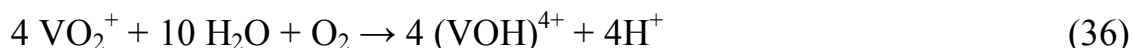
В последние годы разработана модификация Стретфорд-процесса под названием **Сульфолин** или **P-S процесса**, лицензиар фирма Линде. Сущность процесса заключается в замене антрахинона на комплексные соединения железа, действующие в качестве катализатора окисления соли ванадия и дополни-



тельном введении в состав соли бора. Примерный состав раствора следующий, г/л: ванадат натрия – 3,68; борная кислота – 3,76; комплекс железа – 2,85; карбонат натрия – 28,6. Окисление сульфид-иона ванадатом происходит по реакции:



Регенерация раствора осуществляется окислением кислородом:



Соединения бора уменьшают скорость образования кислородных соединений серы, которые являются побочным продуктом, ускоряя процесс образования серы:



Технологическая схема процесса Сульфолин приведена на рис. 9.

Процессы Стретфорд и Сульфолин применяются, как правило, при невысоких парциальных давлениях  $\text{CO}_2$  до 0,05 МПа, так как конкурентная абсорбция  $\text{CO}_2$  уменьшает поглотительную способность раствора по сероводороду, снижает pH раствора и ухудшает очистку газа.

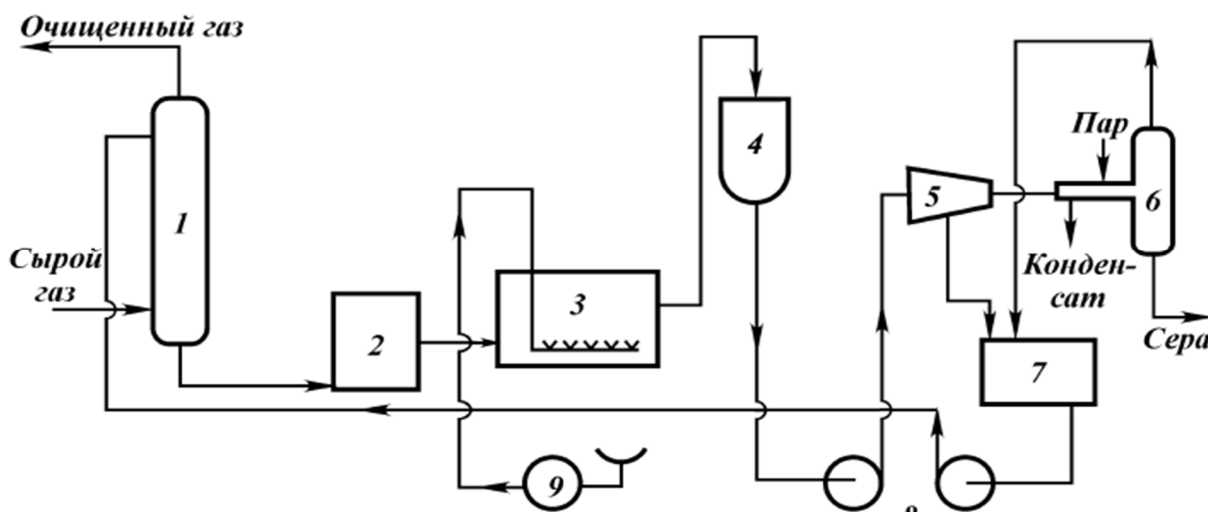


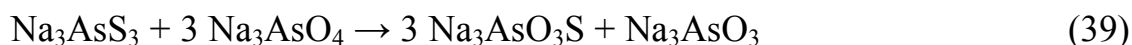
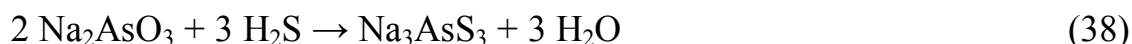
Рис. 9. Схема процесса Сульфолин фирмы Линде:

1 – абсорбер; 2 – реакционная емкость; 3 – окислитель; 4 – сборник серы; 5 – центрифуга; 6 – автоклав; 7 – емкость поглотительного раствора; 8 – насос; 9 – воздухоотдувка

К недостаткам технологии следует отнести токсичность соединений ванадия, что требует специальных мер при очистке сточных вод [2–6, 9–17, 19, 22, 60].

### **Мышьяково-содовый процесс**

На старых установках используется содовый раствор с добавками соединений мышьяка, в качестве катализатора окисления поглощенного сероводорода. Сера выделяется из раствора на стадии регенерации поглотителя кислородом воздуха, затем отделяется на фильтре. На новых установках мышьяк заменяется глицином, в этом случае абсорбент становится активированным поташом, и регенерация раствора осуществляется при помощи тепла с получением кислого газа, который требует дальнейшей утилизации. При очистке газа происходят следующие химические реакции:

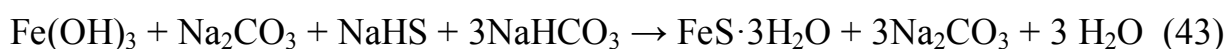


Эксплуатационные затраты существенно зависят от концентрации и количества извлекаемого кислого газа. В промышленной эксплуатации находится 20 установок, 18 из них работают на абсорбенте с использованием соединений мышьяка, с получением элементной серы за счет жидкофазного окисления, большинство же других установок работают по способу активированного поташа с различными химическими добавками. Существенным недостатком процесса является высокая токсичность соединений мышьяка, что требует специальной технологии для извлечения мышьяка из сточных производственных вод.

В СНГ работает 2 установки для очистки коксового газа: на Московском и Мариупольском коксогазовых заводах, аналогичная установка работает в Эстонии (Кохтла-Ярве) [2–6, 9–17, 19, 22].

### **Очистка взвесями гидроксида железа**

Процесс известен под названием **Ферокс** и основан на применении водной щелочной взвеси гидроокиси железа, которая является активным поглотителем растворенного сероводорода. Химизм процесса следующий:



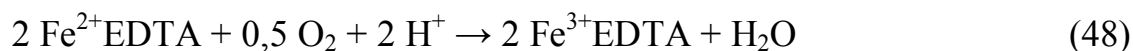
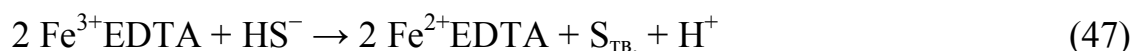
При регенерации раствора кислородом воздуха образуются побочные кислородсодержащие соединения серы в виде тиосульфата, сера флотируется воздухом и удаляется из раствора в виде шлама, который не находит применение, так как содержит до 15–20 % мас. гидроксида железа. Серьезным недостатком абсорбента является его абразивность, приводящая к износу технологического оборудования, а также «старение» активной гидроокиси железа, выражающееся в кристаллизации аморфной фазы гидроксида железа, снижение его активности в реакции поглощения сероводорода и окисления кислородом, в результате чего необходима постоянная подпитка свежими реагентами для поддержания требуемой степени очистки газа.

На большинстве установок процесс Ферокс вытеснен более эффективными процессами и в настоящее время потерял свое значение, однако в США, Японии, еще сохранилось несколько действующих установок небольшой производительности [2–6, 9–17, 19, 22].

## Очистка газов растворами комплексных соединений железа

Процесс основан на окислении сероводорода водным щелочным раствором с растворимыми комплексами железа.

В качестве лигандов, поддерживающих железо в растворенном состоянии, используются аминокарбоновые кислоты и их натриевые соли. Наиболее распространенным комплексом является этилендиаминтетраацетат (EDTA/ЭДТА). Процесс селективен по отношению к сероводороду в присутствии  $\text{CO}_2$ . Технология может применяться для очистки газов с высоким парциальным давлением углекислоты. Регенерация раствора абсорбента осуществляется кислородом воздуха. Основные химические реакции, происходящие при очистке газа следующие:



Процесс имеет несколько разновидностей, разрабатываемых фирмами ARI Tech.Inst. (США), под названием Lo-Cat, процесс Sulfint фирмы Integral Engineering (Австрия), процесс Sulferox фирмы Shell Oil и фирмы Dow Chemical (США) [2–6, 9–17, 19, 22, 61, 62].

### Процесс Lo-Cat

Процесс Lo-Cat предназначен для очистки от сероводорода и получение элементарной серы из различных газов, как содержащих, так и не содержащих кислород. Технология характеризуется любыми рабочими диапазонами концентраций  $\text{H}_2\text{S}$ , нагрузки по сере и расхода газа, а мощность установки по сере может меняться от немногим 1 кг/сут до более чем 25 т/сут. Сера может быть выделена в виде суспензии, лепешки после фильтрации или в виде высокочистого расплавленного продукта. Во многих случаях возможно захоронение фильтро-

ванной лепешки серы в почве как безвредного отхода. При переработке кислого газа после аминовой очистки установка может работать в режиме автоциркуляции; это делает возможной ее эксплуатацию в автоматическом режиме и в отдаленных местах – условиях, типичных для газовых месторождений. Принципиальная технологическая схема процесса Lo-Cat представлена на рис. 10.

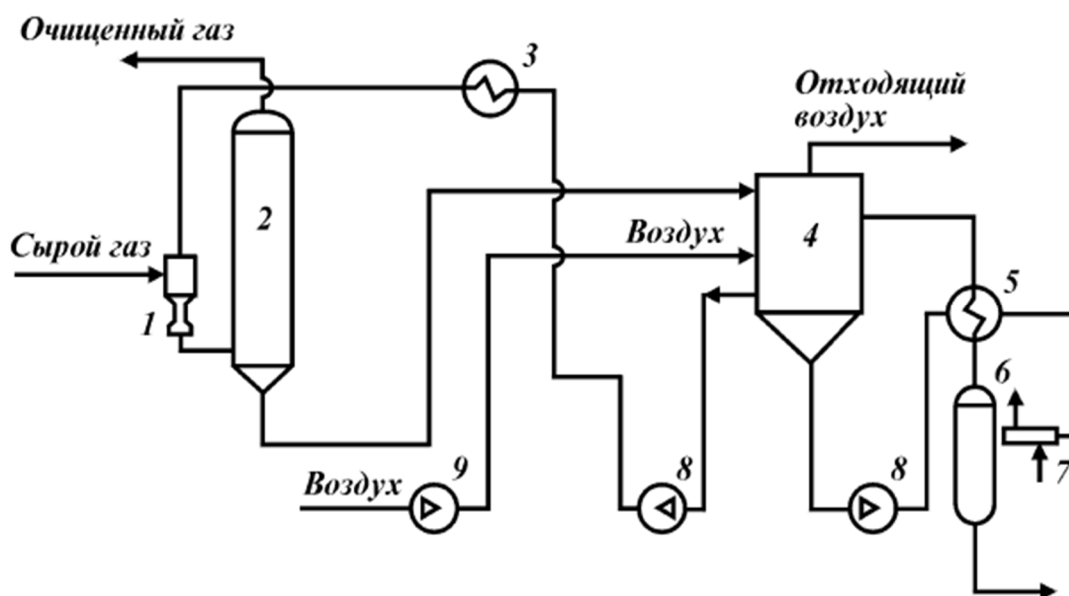


Рис. 10. Процесс Lo-Cat для очистки газов от сероводорода:

- 1 – эжектор; 2 – абсорбер; 3,5 – теплообменники; 4 – окислительный аппарат;  
6 – автоклав; 7 – паровой подогреватель; 8 – насос; 9 – воздухоотдувка

В зависимости от типа и назначения очищенного газа, может быть применена одна из трех технологических схем процесса. Обычная схема, показанная на рисунке, применяется при очистке горючих и ископаемых газов. Загрязненный газ контактирует в абсорбере 2 с запатентованным разбавленным раствором катализатора – хелатного комплекса железа, при этом  $H_2S$  поглощается и окисляется в элементную серу. Очищенный газ из абсорбера направляется потребителю. Раствор восстановленного катализатора подается в аппарат окисления 4, в котором барботирующим воздухом переводится в окисленную форму. Затем раствор катализатора снова возвращается в абсорбер. Непрерывная регенерация катализаторного раствора позволяет максимально снизить затраты на химреагенты.

В схеме с автоциркуляцией абсорбер 2 и аппарат окисления 4 собраны в одном аппарате, но разделены двумя перегородками. Барботаж загрязненного газа и окисляющего воздуха в системе специальных перегородок создает серию газлифтных насосов, благодаря чему можно отказаться от циркуляционных насосов. Такая схема особенно хорошо подходит для переработки кислых газов, выделенных аминовой очисткой.

Третий вариант технологической схемы предназначен для очистки воздуха, загрязненного  $H_2S$ . В этом случае абсорбция и окисление  $H_2S$  в серу и регенерация катализаторного раствора протекают в одном аппарате. Присутствие воздуха в очищаемом газе позволяет отказаться от специальной воздухоотдувки.

Рабочие параметры процесса Lo-Cat: рабочее давление – от вакуума до нескольких мегапаскалей. Рабочая температура – от 4 до  $60^{\circ}C$ . Содержание сероводорода – от десятитысячных долей процента до 100 %. Нагрузка по сере – от 1 кг/сутки до более чем 25 тонн/сутки) [2–6, 9–17, 19, 22].

### **Процесс Sulferox**

Процесс Sulferox, разработанный фирмой Shell использует реагент фирмы Dow Chemical, отличающийся повышенной стабильностью, низкими капитальными и эксплуатационными затратами. Затраты по реагентам составляют 80–100 дол./т сероводорода. Имеющиеся данные показывают, что в процессе очистки газа может быть удалено до 50–80 % метилмеркаптана и 30–60 % сероокиси углерода от исходного содержания. Процесс Sulferox отличается применением нового состава комплексона, который аналогичен EDTA, но по концентрации применяемого абсорбента по железу существенно выше (до 3 % мас.), чем в процессе Lo-Cat (до 0,5 % мас.). Технологическая схема процесса представлена на рис. 11.

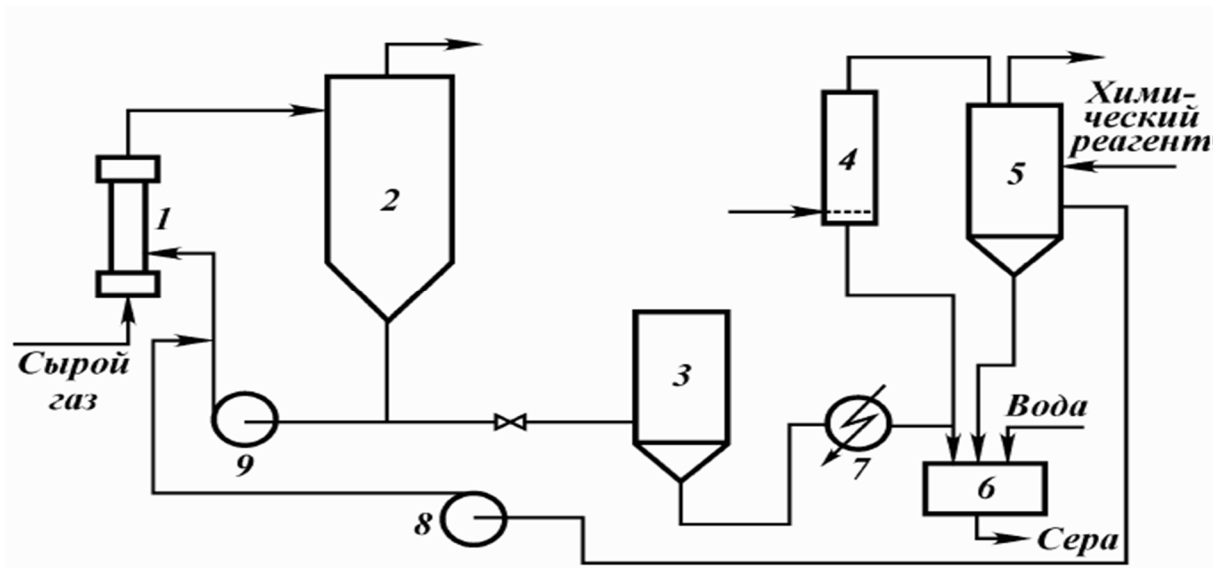


Рис. 11. Схема очистки газа по методу Салферокс:

1 – абсорбер; 2 – сепаратор; 3 – выветриватель; 4 – регенератор;  
5 – отстойник; 6 – фильтр; 7 – холодильник; 8,9 – насосы

Реакцию извлечения сероводорода можно проводить в контактных аппаратах разного типа (барботажные колонны, оросительные колонны, трубы, реакторы). Наиболее универсальна барботажная колонна – её выбирают во всех случаях, когда допустим перепад давления. После контактирования загрязненного газа раствором Sulferox в колонне 1 смесь разделяют в газосепараторе 2. Очищенный газ сбрасывают (при необходимости через каплеотбойники), а раствор Sulferox (после дополнительной дегазации), в котором железо восстановилось до двухвалентного, регенерируют путем окисления Fe(II) в Fe(III) кислородом воздуха. Далее окисленный раствор пропускают через аппарат-сгуститель, из которого суспензию серы выводят на фильтрацию, а основной поток раствора возвращают в контактный аппарат, куда также выдают фильтрат. Таким образом, хелатный комплекс железа используется максимально полно.

Рабочие параметры процесса Sulferox: рабочее давление может меняться от значения, которое немного выше атмосферного до 3,5 МПа. Окисление раствором Sulferox: протекает при температуре 43–60°C. Исходный газ не должен содержать углеводороды в жидком виде [2–6, 9–17, 19, 22].

## Процесс Серокс-Газ-2

Процесс поглощения сероводорода раствором комплексоната железа с получением элементарной серы Серокс-Газ (рис. 12), разработанный Волжским научно-исследовательским институтом углеводородного сырья (ОАО «ВНИИУС»), является аналогом процесса «Lo-Cat» (США) и отличается составом абсорбента, обладающего низкой коррозионной активностью по отношению к углеродистой стали и высокой стабильностью в условиях очистки газов.

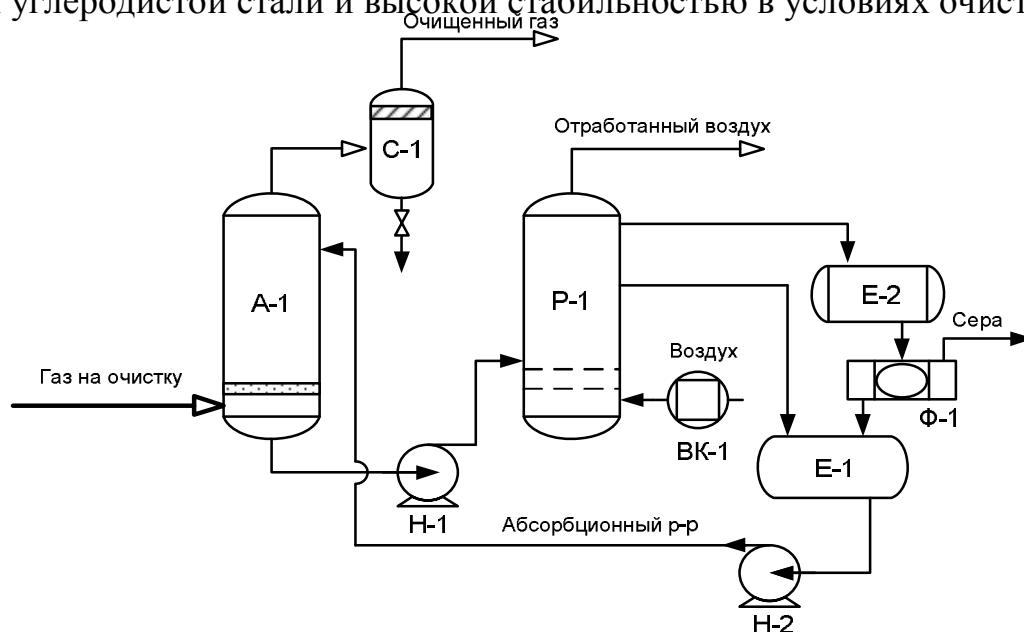
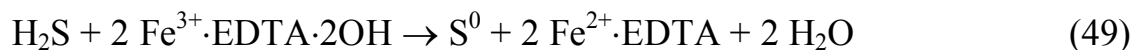


Рис. 12. Технологическая схема очистки газа от сероводорода раствором комплексоната железа:

А-1 – абсорбер; С-1 – сепаратор; Н-1,2 – насосы; ВК-1 – воздушный компрессор; Е-1 – буферная емкость для хемосорбента; Ф-1 – фильтр; Р-1 – регенератор

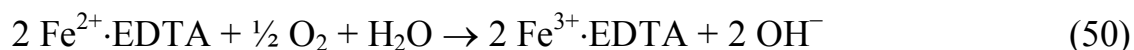
Исходный газ подается через распределитель газа в куб абсорбера А-1. В верхнюю часть абсорбера насосом Н-2 из буферной емкости Е-1 подается хемосорбционный комплекс. Поглощение сероводорода и одновременное его окисление до серы происходит за счет протекания следующей реакции:



Очищенный газ с верха абсорбера А-1 поступает в сепаратор С-2 для отделения унесенных капель КТК, откуда через расходомер направляется в газопровод очищенного газа.



Отработанный абсорбционный раствор выводится из куба абсорбера А-1 через насос Н-1 в куб регенератора Р-1. В куб колонны Р-1 через распределительную насадку компрессором ВК-1 подается расчетное количество воздуха. В колонне Р-1 происходит окислительная регенерация абсорбционного раствора за счет протекания реакции:



Элементная сера флотируется воздухом и в виде серной пены выводится с верхней части регенератора К-2 в емкость Е-2. Серная пена подается на фильтрование в Ф-1. Фильтрат из Ф-1 направляется в емкость Е-1, а элементная сера с фильтров упаковывается.

Основное количество регенерированного хемосорбционного раствора из регенератора Р-1 поступает в буферную емкость Е-1, откуда насосом Н-2 подается в абсорбер А-1.

Процесс Серокс-Газ обеспечивает очистку углеводородного газа до остаточного содержания  $\text{H}_2\text{S}$  не более  $20 \text{ мг/м}^3$  (ГОСТ 5542-87) [57, 58].

## 6. МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ГАЗА

Одним из новых и перспективных направлений в области сероочистки газов в настоящее время являются процессы, основанные на использовании микроорганизмов – тионовых бактерий, окисляющих соединения, содержащие серу.

Сероводород и другие соединения серы окисляются большинством фототрофных бактерий, причем многие из них являются автотрофами. Для этих микроорганизмов восстановленные соединения серы служат Н-донорами при ассимиляции углекислоты и в других процессах, а источником энергии является свет. В отличие от этого большинство так называемых тионовых бактерий – типичные хемоавтотрофы, т. е. они используют восстановленные соединения серы не только как Н-доноры, но и в качестве источников энергии и способны расти на чисто минеральных средах, ассимилируя углекислоту. Такие бактерии получили название *Thiobacillus*. По отношению к кислотности среды *Thiobacillus* подразделяются на организмы, хорошо растущие при нейтральной или даже щелочной реакции, и виды, являющиеся ацидофильными, т. е. развивающиеся в кислой среде и выдерживающие очень низкое значение рН. К *первой группе* относятся такие виды, как: *T. thioparus*, *T. denitrificans*, *T. novellus*, *T. thiooxydans*, *T. neapolitanus*. Для этих микроорганизмов оптимальное значение рН приходится на область 6,0–9,0, а зона значений рН, при которых возможен их рост от 3,0–6,0 до 10,0–11,0, причем для разных видов и штаммов оптимальные значения рН и область активной кислотности, в которой наблюдается их рост, могут заметно различаться.

Ко *второй группе* принадлежат *T. thiooxydans*, *T. ferroxydans*, *T. intermedius*. Для этих микроорганизмов оптимальное значение рН 2,0–4,0, а рост возможен при рН от 0,5–2,0 до 5,0–7,0. Наиболее ацидофильными организмами являются два первых вида. Эти бактерии растут при значениях рН не более 5,0.

Большинство тионовых бактерий растет только в присутствии кислорода, хотя рост некоторых представителей возможен при низком его содержании. В аэробных условиях эти бактерии ведут окислительные процессы с участием молекулярного кислорода.

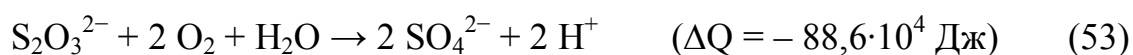
Тионовые бактерии способны окислять такие соединения серы, как сероводород, сульфиды, сульфит, тиосульфат, а также молекулярную серу, с образованием при полном их окислении сульфатов. Однако способности отдельных видов не вполне одинаковы. Кроме того, не всегда легко установить, какие именно соединения серы окисляются биологическим путем, так как многие из них неустойчивы при низком значении рН и могут также окисляться кислородом воздуха.

Конечным продуктом окисления тионовых бактерий является элементная сера и сульфаты.

При окислении сероводорода:



При окислении серы и тиосульфата в аэробных условиях:



Недостаточно данных о природе первого этапа превращения сульфида и не выяснено до конца, является ли сера прямым или побочным продуктом его окисления. Весьма сложен вопрос об использовании *Thiobacillus* бактериями элементной серы, причем он имеет два аспекта: каким образом микроорганизмы воздействуют на это нерастворимое в воде вещество и как происходит сам процесс окисления. В отношении механизма воздействия на серу существуют две точки зрения:

- для окисления серы бактериями необходим непосредственный контакт её с клетками;

– сера используется бактериями после предварительного растворения в веществах липидной природы, выделяемых ими в среду.

Что касается пути окисления сернистых соединений, то данные также довольно разноречивы. Наиболее вероятной считается схема, представленная на рис. 13.

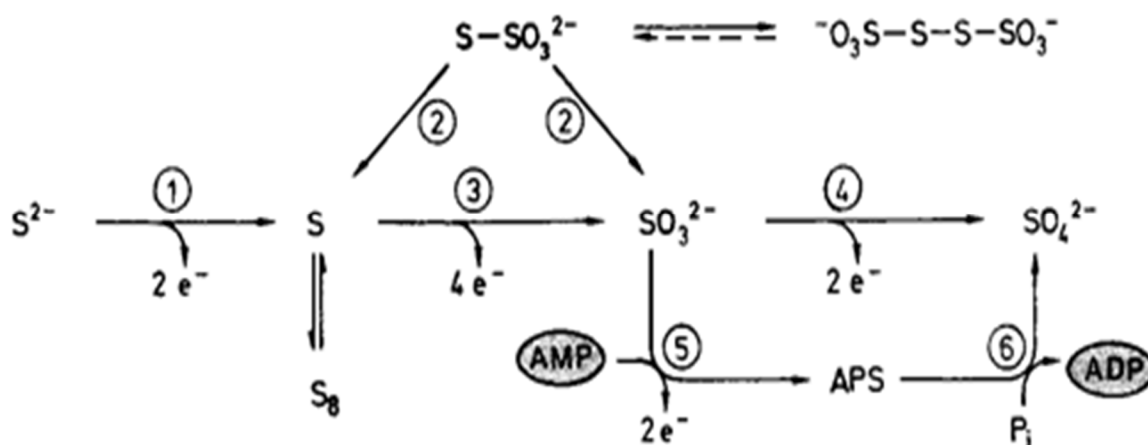


Рис.13. Важнейшие этапы окисления серосодержащих соединений бактериями:

Ферменты, участвующие в реакциях (цифры в кружках):

- 1 – сульфидоксидаза; 2 – фермент, расщепляющий тиосульфат (роданеза);
- 3 – фермент, окисляющий серу; 4 – сульфитоксидаза; 5 – АФС-редуктаза;
- 6 – ADP-сульфурилаза (сульфат-аденилилтрансфераза)

В настоящее время мировое лидирующее положение в области биотехнологической очистки серосодержащих газов занимают компании Paques B.V (Нидерланды), UOP LLC (США) и Shell Global Solutions B.V. (США), предлагающие процессы Thiopaq<sup>TM</sup>, Thiopaq DeSO<sub>x</sub>, Shell-Paques [67–70].

### 6.1. Технология Shell Paques/Thiopaq<sup>TM</sup>

#### Описание процесса и технологической схемы

Процесс Shell Paques/Thiopaq<sup>TM</sup> предназначен для селективной биологической очистки газовых потоков, водных потоков и/или легких углеводородов от  $H_2S$ , который превращается в элементарную серу или сульфат. Лицензиарами данного процесса являются компании UOP LLC, Shell Global Solutions B.V. и Paques B.V.

В процессе Shell Paques/Thiopaq™ объединены три стадии: абсорбция (удаление H<sub>2</sub>S из газа), биореактор (биореакторы) и выделение серы.

Технология Thiopaq™ разработана для систем, работающих при низком давлении газовых потоков, и используется в основном для сероочистки биогазов.

Технология Shell-Paques в результате введенных модификаций в базовый проект позволяет работать на системах при повышенных давлениях, что позволяет использовать данный процесс не только для очистки биогазов, но углеводородных газов нефтяного происхождения.

По заявлению разработчиков данного процесса конверсия сероводорода при использовании технологий Thiopaq™ и Shell-Paques составляет не менее 97 %. Технологическая схема процесса Thiopaq™ и Shell-Paques представлена на рис. 14.

Исходный сероводородсодержащий газ подается в абсорбер А-1. Абсорбер А-1 представляет собой насадочную колонну, заполненную кольцами Палля. Колонна разделена на секции, между которыми расположены распределительные тарелки, гарантирующие равномерное распределение абсорбционного раствора внутри колонны. В качестве абсорбционного раствора используется водный раствор NaOH. В результате противоточной экстракции происходит химическое извлечение сероводорода и диоксида углерода из очищаемого газа. Очищенный газ из абсорбционной колонны А-1 направляется в сепаратор С-1 для удаления от унесенного раствора и далее направляется потребителям.

Насыщенный гидросульфидом абсорбционный раствор из А-1 насосом Н-1 в процессе Shell-Paques через емкость С-1 подается в биореактор Р-1, содержащий серобактерии Thiobacillus. К биореактору Р-1 подводится воздух. В результате метаболизма серобактерий протекает реакция кислорода O<sub>2</sub> с сульфид ионами HS<sup>-</sup> с образованием элементарной серы S<sub>8</sub>, при этом выделяет-

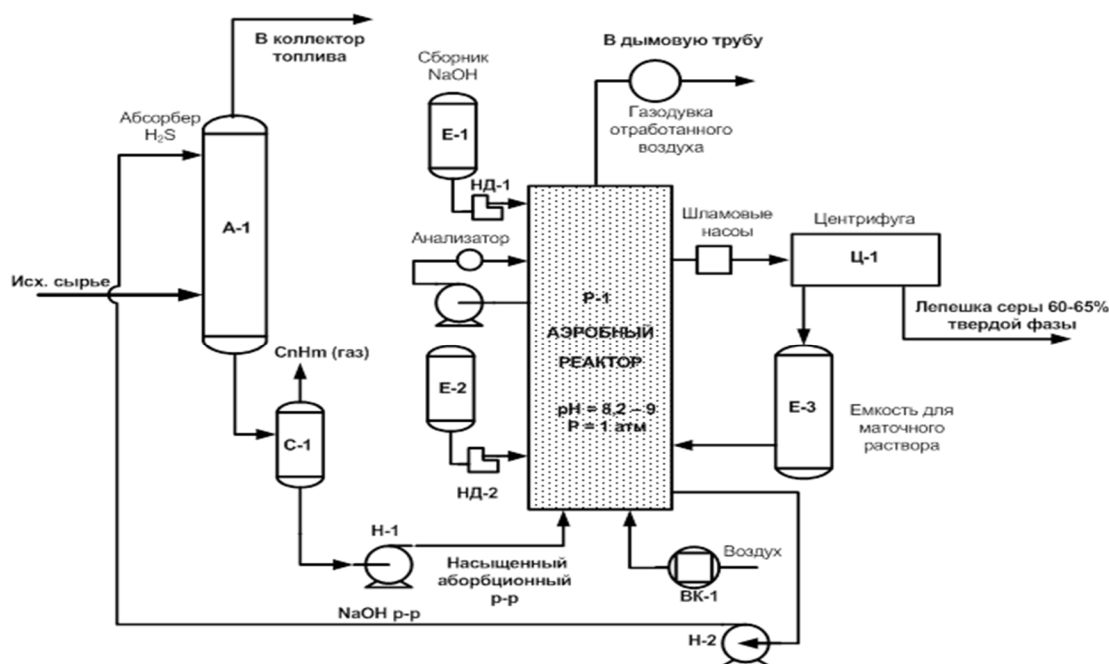


Рис. 14. Технологическая схема процесса Thiopaq™ и Shell-Paques:

А-1 – абсорбер; Р-1 – аэробный реактор; С-1 – емкость для сепарации растворенных углеводородов (только для процесса Shell-Paques); Е-1 – емкость р-ра NaOH; Е-2 – емкость для питательного раствора; Е-3 – емкость для маточного раствора; НД-1,2 – дозировочные насосы; Н-1 – циркуляционный насос; Ц-1 – центрифуга

ся гидроксид ион  $\text{OH}^-$ , обеспечивая восстановление абсорбционного раствора. Подача воздуха обеспечивает интенсивное перемешивание раствора в биореакторе Р-1. Биореактор (рис.15) является ключевым блоком процесса и является собственной разработкой лицензиара процесса Shell-Paques/Thiopaq™.

Принцип работы биореактора основан на эрлифтной циркуляции, схема циркуляции раствора устраняет возможность удаления серобактерий с отходящими потоками.

Как заявляют лицензиары процесса, биореактор Shell Paques/Thiopaq™ обладает следующими преимуществами:

1. Интенсивное и равномерное смешивание. Данный параметр обеспечивается газлифтом и специальной конструкцией внутри биореактора, гарантирующей необходимое время и поверхность контакта.

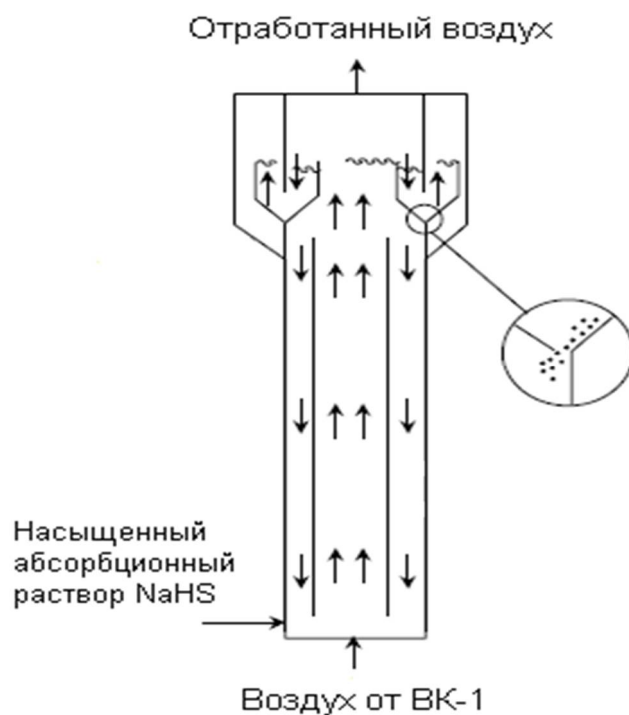


Рис. 15. Принципиальная схема биореактора Shell-Paques/Thiopaq™

2. Эффективное фазовое разделение. Данный эффект достигается использованием специальной конструкцией расположенной сверху биореактора, где происходит разделение твердой, жидкой и газовой фазы, что устраняет возможность удаления биомассы с отходящими жидкими и газовыми потоками.
3. Исключение газовых выбросов. Биореактор является замкнутой системой, работающей при атмосферном давлении, вследствие этого легко обеспечивается герметичность.
4. Компактность. Реактор разработан таким образом, что занимает малую площадь.
5. Устойчивый режим работы. Жизнедеятельность микроорганизмов непрерывный процесс и при соблюдении оптимальных параметров не требует их замены.
6. Низкие капитальные затраты. Изготовление биореактора не требует использования дорогих спецматериалов. Для обвязки реактора используют-

ся трубопроводы из полиэтилена и полипропилена, имеющие высокий срок службы.

Жизнедеятельность бактерий *Thiobacillus* поддерживается подачей питательных веществ из емкости Е-2 дозировочным насосом.

Регенерированный раствор насосом Н-1 подается в абсорбер А-1. Часть раствора подается в центрифугу Ц-1 для выделения элементарной серы, маточный раствор возвращается в биореактор Р-1.

Технологические схемы процессов Thiopaq™ и Shell-Paques идентичны и отличаются тем, что в технологии Shell-Paques, работающей при высоком давлении, между абсорбером А-1 и биореактором Р-1 устанавливается промежуточная емкость С-1, предназначенная для сепарации газообразных углеводородов растворенных в поглотительном растворе.

Полученная сера процесса Shell Paques/Thiopaq™ гидрофильна, поэтому не загрязняет и не забивает оборудование. Более того, эта особенность делает полученную серу пригодной для использования в сельском хозяйстве в качестве удобрения или инсектицида. Другой вариант использования серы – ее переплавка в продукт высокой чистоты, отвечающий промышленным требованиям к сере из процесса Клауса.

### **Химизм процесса Shell Paques/Thiopaq™**

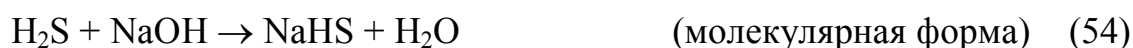
В основе химизма процессов Shell Paques/Thiopaq™ заложены реакции, протекающие на стадии абсорбции сероводорода и диоксида углерода и биорегенерации поглотительного раствора с получением элементарной серы.

На стадии абсорбции в скруббере А-1 протекают реакции поглощения сероводорода и диоксида углерода с образованием гидросульфида натрия NaHS, гидрокарбоната натрия NaHCO<sub>3</sub> и карбоната натрия Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:

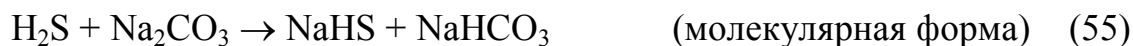
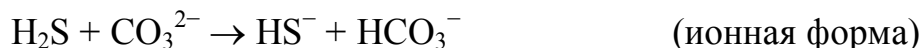
поглощение H<sub>2</sub>S:







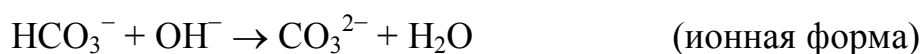
поглощение  $\text{H}_2\text{S}$ :



поглощение  $\text{CO}_2$ :



образование карбоната:

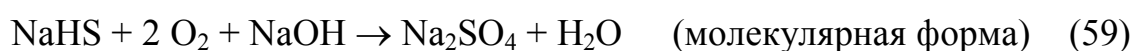
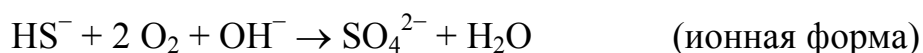


В биореакторе в Р-1 присутствии аэробных серобактерий и регулируемых условиях происходит окисление гидросульфида натрия NaHS с образованием элементарной серы гидроксида:

образование элементарной серы:



образование сульфата:



разложение карбоната:



разложение гидрокарбоната:

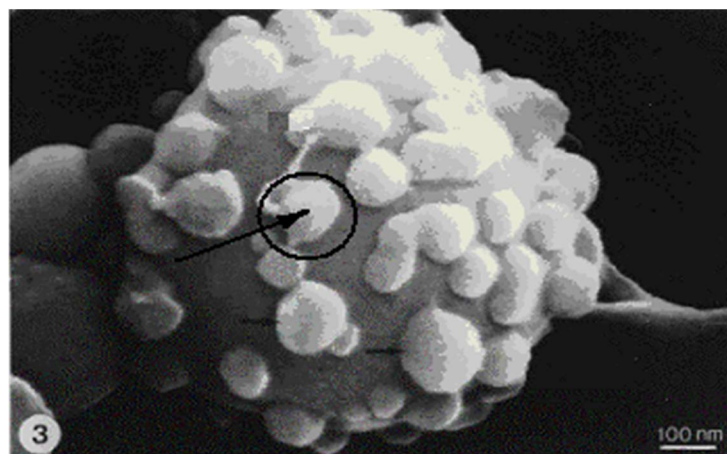




### **Серобактерии, используемые в процессе Shell Paques/Thiopaq™**

В биотехнологическом процессе Shell Paques/Thiopaq™ используются грамотрицательные бактерии, объединяемые в род *Thiobacillus*. Энергия окисления восстановленных соединений серы используется этими микроорганизмами для автотрофной ассимиляции углекислоты. *Thiobacillus* строгие аэробы, за исключением *Thiobacillus denitrificans*, который может развиваться и в анаэробных условиях, используя в качестве акцептора электронов нитраты.

*Thiobacillus*, используемые в процессе Shell Paques/Thiopaq™, обладают устойчивостью к pH среды в диапазоне 8,2–9 и обеспечивают устойчивый рост при температуре от 10–45°C. На рис. 16 представлен снимок, показывающий образование элементарной серы на поверхности серобактерии, выполненный с помощью электронного микроскопа.



*Рис. 16.* Снимок серобактерии *Thiobacillus*, стрелкой обозначена образующаяся элементарная сера на поверхности бактерии

## 7. АДСОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА ГАЗОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ КОНКРЕЦИЙ (ЖМК)

Из многочисленных адсорбентов, применяемых для очистки газов от сероводорода, особый интерес представляют адсорбенты на основе железомарганцевых руд – железомарганцевые конкреции (ЖМК). Высокая концентрация в ЖМК оксидов железа и марганца позволяет предположить, что сероемкость образцов будет достаточно большой из-за хемосорбции сероводорода на поверхности адсорбента с образованием сульфидов металлов, что позволяет проводить безрегенерационную очистку газа. Последующие испытания подтвердили это предположение. На сегодняшний день железомарганцевые конкреции Балтийского моря – это принципиально новый источник сырья для получения марганецсодержащих продуктов: марганцевого концентрата и карбоната марганца различных марок.

Шельфовые месторождения железомарганцевых конкреций в Финском заливе являются сырьевой базой по выпуску марганцевого концентрата – продукта для легирования стали. Железомарганцевые конкреции представляют собой минеральные образования неправильной шарообразной формы диаметром от 5 до 40 мм. Они содержат от 10 до 23 % мас. марганца, примерно 25–28 % мас. железа и другие соединения. Примерный химический состав ЖМК приведен в таблице 3.

*Таблица 3*

### **Примерный химический состав ЖМК (в пересчете на абсолютно сухое вещество)**

Компонент	Содержание, % мас.
$Al_2O_3$	3,0–5,0
$Fe_2O_3$	20,0–28,0
MnO	10,0–21,0
MgO	1,0–2,5
Другие элементы	

Минералогический состав ЖМК – оксиды и гидроксиды марганца (гаусманит, браунит, манганит), железа (гетит, гидрогетит), кварц.

Пилотные испытания ЖМК на месторождении «Троицкнефть» в процессе очистки попутного газа с содержанием сероводорода 2,9–3,5 % мас. показали, что этот адсорбент имеет достаточно высокую сероемкость по сероводороду – 15 % мас. (табл. 4). Схема проведения пилотных испытаний приведена на рисунке 17.

Таблица 4

**Результаты пилотных испытаний ЖМК в процессе очистки попутного нефтяного газа от сероводорода**

Содержание сернистых соединений в попутном газе:  $S_{H_2S} = 2,9$  % мас.,  
 $S_{RSH} = 0,05$  % мас.

Расход газа = 72 л/ч,  $T = 0-20^{\circ}C$ , объем реактора = 2 л

Название адсорбента	Время работы адсорбента до проскока в 1000 ppmw, часов	Сероемкость до проскока в 1000 ppmw, % мас.	Время работы адсорбента до полного насыщения, часов	Полная сероемкость, % мас.
ЖМК	60	10	86	15

Промышленное использование ЖМК, как адсорбента, для очистки газов от сероводорода и меркаптанов целесообразнее применять для небольших объемов газа (до 2000 м<sup>3</sup>/сутки) с низкой (до 0,5 % мас.) концентрацией сероводорода (табл. 5). В этом случае замену адсорбента придется производить не чаще 1–2 раз в год.

**Продолжительность работы ЖМК в процессе очистки попутного нефтяного газа от сероводорода и меркаптанов в зависимости от объема адсорбента и содержания сероводорода в газе**

№ п/п	Производительность по сырью, м <sup>3</sup> /сутки	Объем адсорбента, м <sup>3</sup>	H <sub>2</sub> S, % мас.	Время работы адсорбента до проскока в 1000 ppm	Время работы адсорбента до полного насыщения
1.	2000	12	0,5	81	116
2.	2000	20	0,5	136	194
3.	2000	12	2,9	14	20
4.	2000	20	2,9	23	33
5.	4000	12	2,9	7	10
6.	4000	20	2,9	12	17
7.	6000	12	2,9	4,6	6,6
8.	6000	20	2,9	7,7	11

На рис. 18 представлена принципиальная технологическая схема процесса очистки попутного нефтяного газа от сероводорода.

Установка состоит из 3-х периодически работающих адсорберов. В работе находятся 2 адсорбера, один адсорбер после полного насыщения находится в режиме выгрузки-загрузки. Попутный нефтяной газ поступает последовательно в адсорбер А-1 и А-2 и отводится с верха А-2. После полного насыщения адсорбента в А-1 поток газа из А-2 направляется в А-3. В это время А-1 находится в режиме выгрузки-загрузки. После полного насыщения адсорбента в А-2 поток газа с верха А-3 направляют в А-1, куда уже загружен свежий адсорбент.

Отработанный адсорбент без регенерации направляется на переработку в качестве руды для производства марганцевого концентрата, т.е. поставщик сам же и утилизирует отработанный адсорбент. Таким образом, большим преимуществом ЖМК перед другими адсорбентами и жидкими абсорбентами является отсутствие отходов производства.

Очищенный газ представляет собой сырье для газогенераторных установок или экологически чистый природный газ, который без ограничений можно использовать для любых целей.

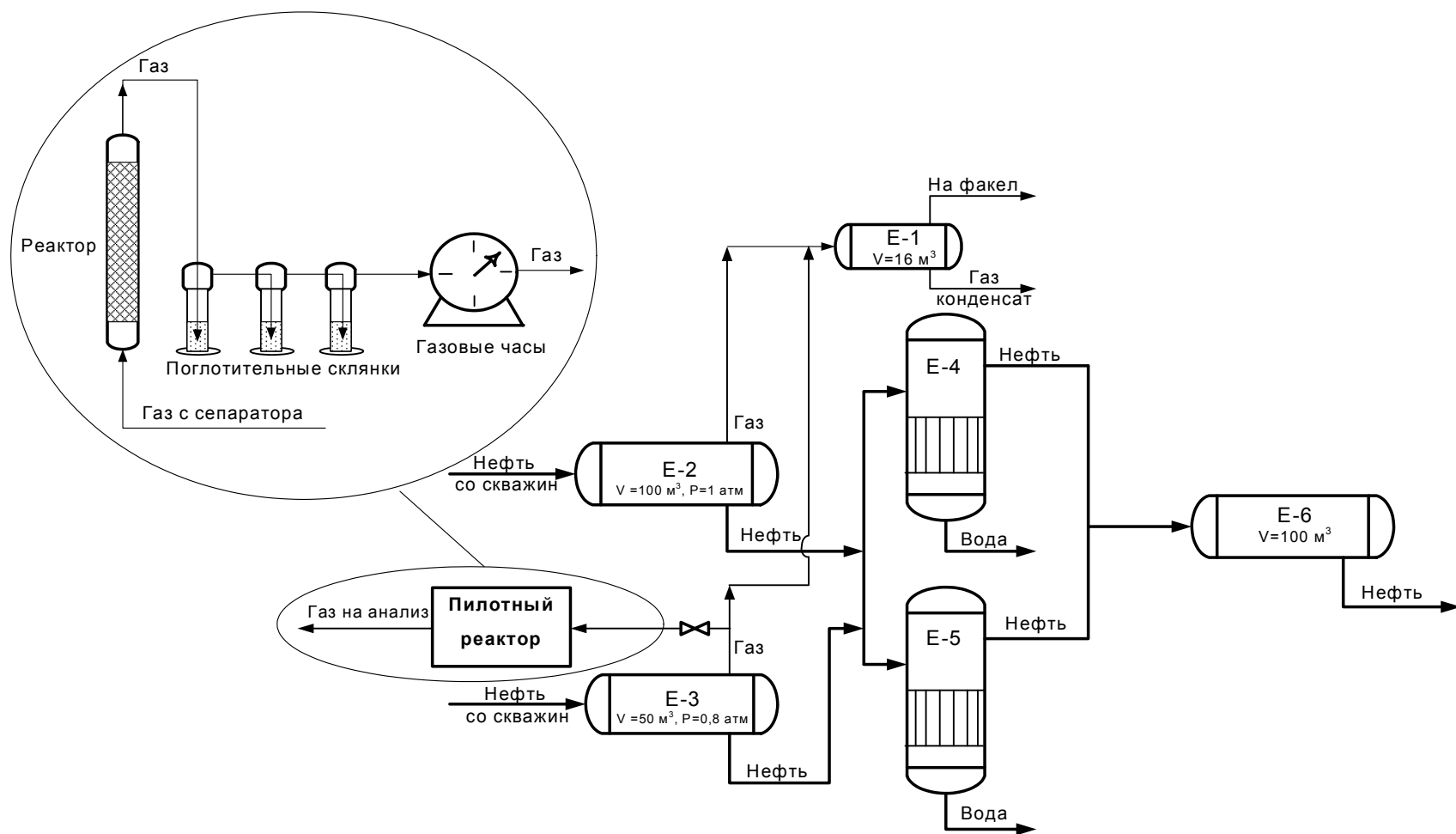


Рис.17. Принципиальная технологическая схема подготовки нефти на ГЗНУ-560 «Троицкнефть»

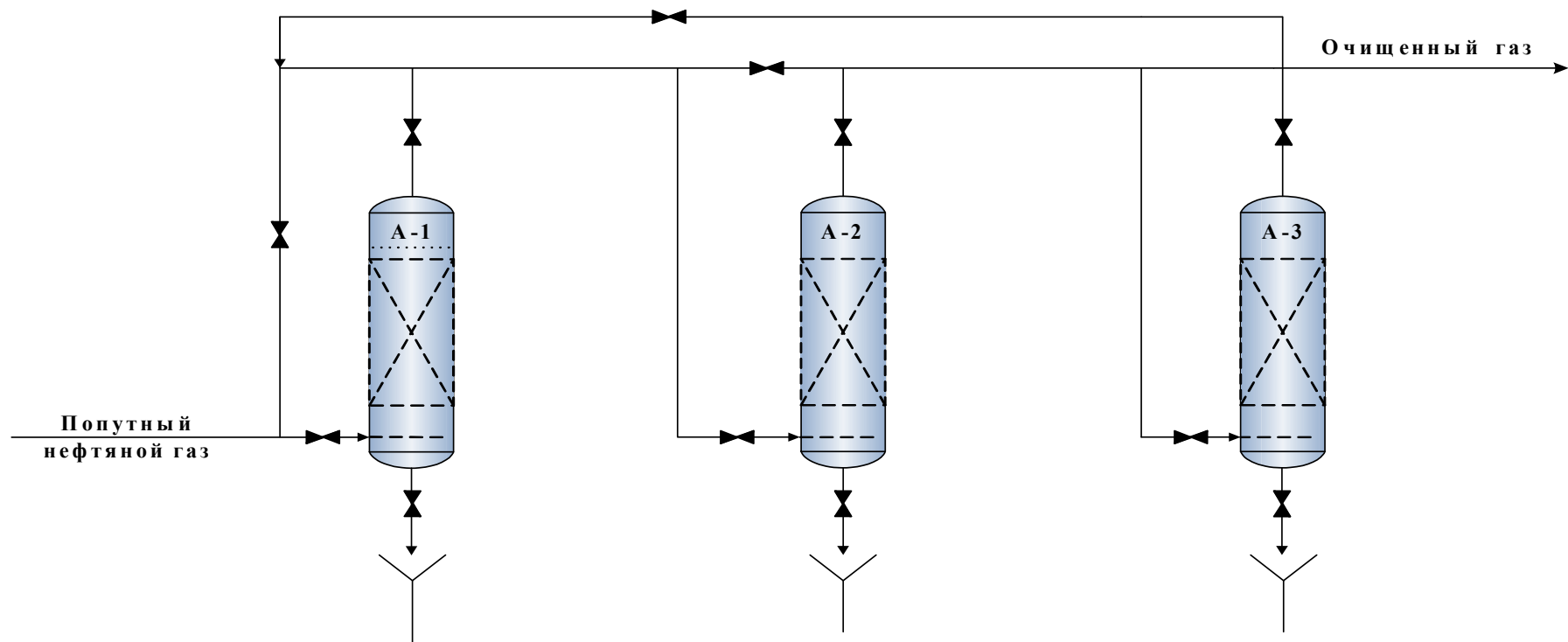


Рис. 18. Принципиальная технологическая схема очистки попутного нефтяного газа от сероводорода



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сигэру О. Химия органических соединений серы / О. Сигэру. М.: Химия. 1975. 512 с.
2. Мановян А.К. Технология первичной переработки нефти и природного газа / А.К. Мановян. М.: Химия. 2001. 568 с.
3. Бекиров Т.М. Первичная переработка природных газов / Т.М. Бекиров. М.: Химия. 1987. 256 с.
4. Мурин В.И. Технология переработки природного газа и конденсата: Справочник: В 2 ч. / В.И. Мурин. М.: ООО Недра-Бизнесцентр. 2002. Ч.1. 517 с.
5. Николаев В.В. Основные процессы физической и физико-химической переработки газа / В.В. Николаев, Н.В. Бусыгина, И.Г. Бусыгин. М.: ОАО Издательство «Недра». 1998. 184 с.
6. Стрижов И.Н. Добыча газа / И.Н. Стрижов, И.Е. Ходанович. Москва-Ижевск: Институт компьютерных исследований. 2003. 376 с.
7. ГОСТ 5542-87. Газы горючие природные для промышленного и коммунально-бытового назначения. Взамен ГОСТ 5542-78; введ. 1988-01-01 М.: ИПК Издательство стандартов. 2000. 3 с.
8. Мирзаджанзаде А.Х. Основы технологии добычи газа / А.Х. Мирзаджанзаде, О.Л. Кузнецов, К.С. Басниев, З.С. Алиев. М.: ОАО Издательство «Недра». 2003. 880 с.
9. Зиберт Г.К. Подготовка и переработка углеводородных газов и конденсата. Технологии и оборудование: Справочное пособие / Г.К. Зиберт, А.Д. Седых Ю.А. Кашицкий, Н.В. Михайлов, В.М. Демин. М.: ОАО Недра-Бизнесцентр. 2001. 316 с.
10. Очистка технологических газов / Под редакцией Т.А. Семеновой, И.Л. Лейтес. М.: Химия. 1977. 243 с.
11. Бусыгина Н.В. Технология переработки природного газа и газового конденсата / Н.В. Бусыгина, И.Г. Бусыгин. Оренбург: Газпромнефть. 2002. 432 с.
12. Рудин М.Г. Карманный справочник нефтепереработчика / М.Г. Рудин, В.Е. Сомов, А.С. Фомин. М.: ЦНИИТЭнефтехим. 2004. 336 с.
13. Соркин Я.Г. Особенности переработки сернистых нефтей и охрана окружающей среды / Я.Г. Соркин. М.: Химия. 1975. 295 с.
14. Катц Д.Л. Руководство по добыче, транспорту и переработке природного газа / Д.Л. Катц, Д. Корнелл, Р. Кобаяши и др. Перевод с английского под общей редакцией к.т.н. Ю. П. Коротаяева, Г. В. Пономарёва. М.: Недра. 1965. 676 с.

15. *Страус, В.* Промышленная очистка газов / В. Страус. М.: Химия. 1981. 616 с.
16. *Коуль А.Л.* Очистка газов / А.Л. Коуль, Ф.С. Ризенфельд. М.: Недра. 1968. 391 с.
17. *Кемпбелл Д.М.* Очистка и переработка природных газов / Д.М. Кемпбелл. М.: Недра. 1977. 133 с.
18. *Ганз С.Н.* Очистка промышленных газов. Справочное пособие / С.Н. Ганз. Харьков: НПП МКП Домна. 2006. 118 с.
19. *Мираламов Г.Ф.* Каталитическая очистка природного газа и углеводородных газовых выбросов нефтехимической промышленности от сероводорода / Г.Ф. Мираламов // Нефтехимия. Том 45. 2005. № 5. С. 397–399.
20. *Ахметов С.А.* Технология глубокой переработки нефти и газа / С.А. Ахметов. Уфа: Гилем. 2002. 672 с.
21. *Гилязетдинов Л.П.* Технологический расчет аминовой установки очистки природного газа / Л.П. Гилязетдинов М.: Изд. МИНГ, 1986. 87с.
22. *Бусыгин И.Г.* Оптимизация селективной МДЭА-очистки смеси газов / И.Г. Бусыгин, Н.В. Бусыгина // Газовая промышленность. 1997. № 6. С. 47–48.
23. *Афанасьев А.И.* Технология переработки сернистого природного газа: Справочник. / А.И. Афанасьев, В.М. Стрючков, Н.Н. Подлегаев и др. М.: Недра. 1993. 152 с.
24. *Ганз С.Н.* Очистка промышленных газов. Справочное пособие. НПП МКП Домна. Харьков. 2006. 118 с.
25. *Рамм В.М.* Абсорбция газов. / В.М. Рамм. М.: Химия. 1966. С. 203.
26. Патент США No 4507274.
27. *Catasulf. Hydrocarbon Proc.*, 1988. V. 67. No 4. P. 56.
28. *Михайлов М.В., Ладыженская Т.Е.* Химия и технология топлив и масел. 1981. № 8. С. 53–57.
29. *Sulphur.* 1987. No. 189.
30. *Hydrocarbon Proc.* 1988, v. 67. No 4. P. 67.
31. *Boorsboom J., Lagas J.A., Berben P.H.* Material presented at the ACHEMA'88 Congress. Frankfurt am Main, F.R.G. 1988. P. 22.
32. *Borsboom J., Lagas J.A., Berben P.H.* Sulphur-88 Conference Proceedings, November, 1988, Vienna, Austria. Published by British Sulphur Corp., London. 1988. P. 151–162.
33. *Lagas J.A., Borsboom J. and Goar B.G.* 44th Annual Laurance Reid Gas Conditioning Conference, Feb/Mar 1994. Oklakhoma. USA.

34. *Ismagilov Z.R., Khairulin S.R. et al.* Studies of supported oxide catalysts in the direct selective oxidation of hydrogen sulfide. *React. Kinet. Catal. Lett.* 1992. V.48. No 1. P. 55–63.
35. *Исмагилов З.Р., Керженцев М.А., Хайрулин С.Р., Кузнецов В.В.* Одностадийные каталитические методы очистки кислых газов от сероводорода. *Химия в интересах устойчивого развития.* 1999. №7. С. 375–396.
36. *Ismagilov Z.R., Khairulin S.R. et al.* Russian refiner tests new one stage H<sub>2</sub>S removal process. *Oil Gas Journal.* 1994. March. 7.
37. *Ismagilov Z.R., Kerzhentsev M.A., Khairulin S.R., Karakutz V.N.* Direct selective catalytic oxidation of H<sub>2</sub>S. *HTI Quarterly.* 1994/95. Winter Issue.
38. *Хайрулин С. Р., Исмагилов З.Р., Керженцев М.А.* Прямое гетерогенно-каталитическое окисление сероводорода в элементарную серу. *Химическая пром.* 1996. № 4. С. 265–268.
39. *Ismagilov Z.R., Khairulin S.R., Kerzhentsev M.A., Mazgarov A.M., Vildanov A.F.* Development of Catalytic Technologies for Purification of Gases from Hydrogen Sulfide Based on Direct Selective Oxidation of H<sub>2</sub>S to Elemental Sulfur. *Eurasian Chem. Tech. Journal.* 1999. № 1. P. 49–56.
40. *Исмагилов З.Р., Хайрулин С. Р., Керженцев М.А., Голованов А.Н., Голованов А.А., Мазгаров А.М., Вильданов А.Ф., Тахаутдинов Ш.Ф., Закиев Ф.А.* Реактор с кипящим слоем катализатора для процесса прямого окисления сероводорода в элементарную серу. Создание опытно-промышленной установки на Бавлинской УСО. *Катализ в промышленности. Спец. выпуск.* 2004. С. 50–55.
41. *Хайрулин С. Р., Исмагилов З.Р., Керженцев М.А.* Каталитическая очистка геотермального пара от сероводорода. *Химия в интересах устойчивого развития.* 1999. № 7. С. 443–449.
42. *Исмагилов З.Р., Хайрулин С.Р., Керженцев М.А., Немков В.В., Пармон В.Н.* Способ очистки отдувочных газов скважин от сероводорода. *Авт.св. СССР №1608109,* 1988.
43. *Исмагилов З.Р., Замараев К.И., Хайрулин С.Р. и др.* Способ получения элементарной серы из сероводорода. *Патент РФ № 1627507.* 1988.
44. *Исмагилов З.Р., Хайрулин С.Р., Замараев К.И. и др.* Способ получения элементарной серы. *Патент РФ № 1695612,* пр. 20.12.88.
45. *Исмагилов З.Р. и др.* Способ переработки сероводородсодержащего углеводородного газа. *Патент РФ № 2035210,* пр. 01.11.89.
46. *Замараев К.И., Исмагилов З.Р. и др.* Способ переработки сероводородсодержащего газа. *Патент РФ № 2035209,* пр. 01.11.89.

47. Хайрулин С.Р., Исмагилов З.Р. и др. Способ очистки водородсодержащего газа от сероводорода. Авт. св. СССР № 1708396, пр. 25.12.89.
48. Исмагилов З.Р., Хайрулин С.Р. и др. Способ получения элементарной серы из сероводорода. Патент РФ № 1723761, пр. 11.03.90.
49. Исмагилов З.Р., Хайрулин С.Р. и др. Способ удаления сероводорода из геотермального пара. Патент СССР № 1823940, пр. 20.04.90.
50. Исмагилов З.Р., Хайрулин С.Р. и др. Способ очистки газов от сернистых соединений. Патент РФ № 2144495 с пр. 25.11.97 г.
51. Ismagilov Z.R., Zamaraev K.I., Parmon V.N., Khairulin S.R. et al. Method for the purification of hydrogen sulfide containing gases. US Patent. No 4886649. 1989.
52. Ismagilov Z.R., Zamaraev K.I., Parmon V.N., Khairulin S.R. et al. Verfahren zur Reinigung von Schwefelwasserstoffhaltigen Gasen. Offenlegungsschrift DE. № 3903294. 1989.
53. Ismagilov Z.R., Zamaraev K.I., Parmon V.N., Khairulin S.R. et al. Procédé d'épuration de gaz contenant de l'hydrogen sulfure. Demande de brevet d'invention. № 2626784. 1989.
54. Ismagilov Z.R., Zamaraev K.I., Parmon V.N., Khairulin S.R. et al. Method for the purification of hydrogen sulfide containing gases. Canadian Patent. No 1307906. 1989.
55. Ismagilov Z.R., Parmon V.N., Khairulin S.R. et al. Method for the purification of hydrogen sulfide containing gases. Japanese Patent. No 1-246112. 1989.
56. Мазгаров А.М. Жидкофазное окисление меркаптанов и сероводорода с металлофталоцианиновыми катализаторами и разработка процессов обессеривания углеводородного сырья [Текст]: дисс. д-ра техн. наук: 05.17.04 / Мазгаров Ахмет Мазгарович. Казань. 1983. 252 с.
57. Вильданов А.Ф. Жидкофазная каталитическая окислительная демеркаптанация нефтей и нефтепродуктов [Текст]: дисс. д-ра техн. наук: 05.17.04 / Вильданов Азат Фаридович. Казань. 1998. 380 с.
58. Рамм В.М. Абсорбция газов / В.М. Рамм. М.: Химия. 1966. 767 с.
59. Мортко Р.А. Селективное выделение сероводорода из газа / Р.А. Мортко // Нефть, газ и нефтехимия за рубежом. 1984. № 6.
60. Гуревич И.Л. Технология переработки газа. Ч.1. Общие свойства и первичные методы переработки нефти / И.Л. Гуревич. М.: Химия. 1972. 360 с.
61. Технология очистки кислых газов // Kobe steel Eng. Repts. 1993. V. 43. № 2. P. 48–50. РЖ Химия. 20И423. 1993.
62. Проспекты фирмы Integral Engineering. 1989.
63. Проспекты фирмы Dow Chemical Co. 1995.

64. *Вольцов А.А.* / А.А. Вольцов, В.И. Лыгин, Н.К. Ляпина // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. № 1. С.253–256.
65. *Вольцов А.А.* / А.А. Вольцов, В.И. Лыгин, Н.К. Ляпина // Журнал физической химии. 1983. Т. 57. № 12. С. 3022–3024.
66. *Ляпина Н.К.* /Н.К. Ляпина, В.И. Лыгин, А.Д. Улендеева // Успехи химии. 1980. Т. 49. № 6. С. 998–1000.
67. *Грунвальд В.Р.* Технология газовой серы / В.Р. Грунвальд. М.: Химия. 1992. 272 с.
68. *Syed M.* Removal of hydrogen sulfide from gas streams using biological processes. A review / M. Syed, G.Soreanu, P. Falletta // Canadian Biosystems Engineering. 2006. V. 48. P. 2.1–2.14.
69. *Basu R.* Biological conversion of hydrogen sulfide into elemental sulfur / R. Basu, E.Clausen // Environmental Progress. 1986. 15(4). P. 243–238.
70. *McComas C.* Characterization of novel biocatalyst system from sulphide oxidation / C. McComas, L. Sublette // Biotechnology Progress. 2001. 17. P. 439–446.
71. *Henshaw P.F.* Biological conversion of sulfide to elemental sulfur / P.F. Henshaw, J.K. Bewtra and N.Biswas // Indian Journal of Engineering and Material Sciences. 1997. 5. P. 202–210.

*Учебное издание*

**Мазгаров Ахмет Мазгарович**  
**Корнетова Ольга Михайловна**

**ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ ПОПУТНОГО  
НЕФТЯНОГО ГАЗА ОТ СЕРОВОДОРОДА**

Дизайн обложки

Подписано в печать \_\_\_\_\_

Бумага офсетная. Печать цифровая.

Формат 60x84 1/16. Гарнитура «Times New Roman». Усл. печ. л. .

Тираж экз. Заказ

Отпечатано с готового оригинал-макета  
в типографии Издательства Казанского университета

420008, г. Казань, ул. Профессора Нужи́на, 1/37  
тел. (843) 233-73-59, 233-73-28