

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ОЧИСТКИ ПЛАСТОВЫХ ВОД ГАЗОПРОМЫСЛОВ УЗБЕКИСТАНА ОТ СЕРОВОДОРОДА

Шамсиев Шермат Джуракулович

*соискатель Института общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: vpguro@gmail.ru*

Юсупов Фарход Махкамович

*заведующий лабораторией «Химическая технология»,
Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: f.yusupov@yandex.ru*

Гуро Виталий Павлович

*заведующий лабораторией «Металлургические процессы и материалы»,
Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: vpguro@gmail.ru*

TECHNOLOGICAL SOLUTIONS FOR UZBEKISTAN GAS FIELDS' RESERVOIR WATERS CLEANING FROM HYDROGEN SULFIDE

Shermat D. Shamsiev

*PhD degree seeker
Institute of General and Inorganic Chemistry, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent*

Farhod M. Yusupov

*Head of the Chemical Technology Laboratory
Institute of General and Inorganic Chemistry, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan
Uzbekistan, Tashkent*

Vitaliy P. Guro

*Head of the Lab of Metallurgical Processes and Materials,
Institute of General and Inorganic Chemistry, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

Пластовые воды газопромислов содержат сероводород, коррозионно-агрессивный в отношении металлического оборудования промыслов. Разработаны технологические приемы нейтрализации и извлечения его из этих вод. Они успешно опробованы в производственных условиях, реализуется метод электрохимической нейтрализации сероводорода.

Цель: разработать технологию реагентно-электрохимической обработки кислых пластовых вод газопромислов.

В качестве объекта выбрана пластовая вода месторождения «Уртабулок-Самонтёпа» ООО «Мубарекнефтегаз». Контролировали концентрацию сероводорода, электрохимические измерения проводили на потенциостате ПИ-50-1. Изготовлена пилотная установка электролизера и отстойника.

Разработан регламент процесса реагентно-электрохимической обработки кислых пластовых вод газопромислов, приводящего к очистке вод от сероводорода. Выявлены кинетические закономерности нейтрализации и окисления сероводорода в растворе. Выбран материал анода – углеродистая сталь, растворение которой генерирует ионы железа Fe (II), Fe(III). Разработана технология очистки вод от сероводорода. Выполнен расчет производительности электролизной пилотной установки на Мубарекском газоперерабатывающем заводе. Производится ее монтаж.

ABSTRACT

The produced water of the gas fields contains hydrogen sulfide, which is corrosive to metal equipment in the fields. Technological methods have been developed for neutralizing and extracting it from these waters. They have been successfully tested under production conditions, and a method of electrochemical neutralization of hydrogen sulfide is being implemented.

Purpose: to develop a technology for reagent-electrochemical treatment of acidic underground water of gas fields.

The reservoir water of the Urtabulok-Samontepa field of Mubarekneftegaz LLC was selected as the object. The concentration of hydrogen sulfide was controlled, electrochemical measurements were performed on a PI-50-1 potentiostat. A pilot installation of the electrolyzer and sump was made.

The rules for the process of reagent-electrochemical treatment of acid formation water of gas fields, leading to the purification of water from hydrogen sulfide, have been developed. The kinetic laws of neutralization and oxidation of hydrogen sulfide in solution are revealed. The anode material was chosen - carbon steel, the dissolution of which generates iron Fe (II), Fe(III). The technology of water purification from hydrogen sulfide has been developed. The calculation of the productivity of the electrolysis pilot plant at the Mubarek gas processing plant was performed. It is being installed.

Ключевые слова: сероводород, ионы Fe(II), Fe(III), уголь, кислород воздуха.

Keywords: hydrogen sulfide, Fe (II), Fe (III) ions, coal, air oxygen.

Введение

Очистка сероводородных вод и вовлечение их в оборот являются проблемой рационального природопользования. В мире они используются как для питьевых, так и технологических целей. Нейтрализация сероводорода (СВ) в сетях подготовки, утилизации пластовых вод систем ППД и при сбросе их в поглощающие горизонты газопромыслов важна в связи с их коррозионной агрессивностью. Выбор метода определяется эффективностью удаления СВ, его стоимостью, условиями промыслов [1]. К преимуществам реагентных технологий, например, применения Десульфон СНПХ-1200 [2], перманганата калия [3], комплексной соли Fe(III) EDTA [4] относят низкие эксплуатационные затраты. Другой подход – адсорбция СВ на цеолитах, демонстрирует высокую эффективность, однако имеются трудности с регенерацией [5]. Кроме того целесообразно, наряду с очисткой от СВ, получать и товарную серу [6]. Интерес привлекают адсорбенты СВ на основе активированного угля (АУ) [7]. Так, исследован механизм адсорбции СВ на активированном угле (АК): удаление СВ протекает с окислением СВ [8]. Изучено влияние пропитки АУ реагентами на адсорбцию СВ [9]. Показано, что модифицированные таким образом АУ более эффективны [10]. Из реагентов для этой технологии рекомендована смесь оксидов Zn и Cu [11], исследован их синергетический эффект [12]. Предложено модифицировать и другие адсорбенты: алюмосиликат [13], графит [14] путем пропитки их соединениями меди.

Цель исследования: разработать технологию реагентно-электрохимической обработки кислых пластовых вод газопромыслов. Задачи исследования:

- тестирование способа нейтрализации СВ Fe(II)-, Fe(III)-ионами;
- разработка соответствующей установки реализации способа;
- проведение опытно-промышленного испытания процесса.

Объекты и методы исследования. Объект - пластовая вода месторождения «Уртабулок-Самонтепа» ООО «Мубарекнефтегаз», состава, мг/дм³: Na⁺ 4965; Ca²⁺ 880; сульфат-ионы 272,4; сульфид-ионы 2215;

жесткость 59,5 мг-экв/дм³. Анализ проводился по стандартным методикам, электрохимические измерения - на потенциостате ПИ-50-1. Нейтрализацию СВ оценивали реакцией с ацетатом кадмия – по образованию желтого сульфида кадмия. Использована электролизная установка на Мубарекском газоперерабатывающем заводе.

Результаты и их обсуждение

Нейтрализацию сульфид-ионов осуществляли в проточном электролизере и отстойнике взаимодействием их с генерированными на аноде электролизера Fe³⁺ или Fe²⁺-ионами (рис. 1).

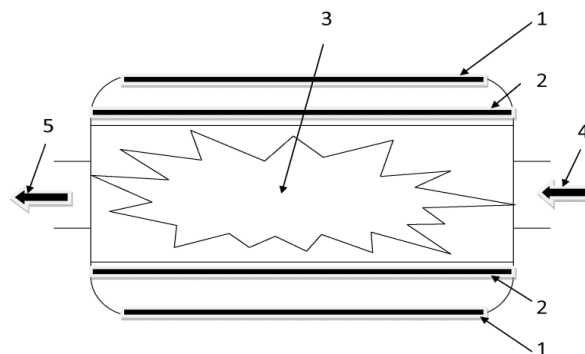
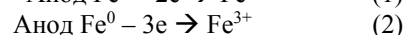
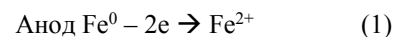


Рисунок 1. Электролизер для нейтрализации СВ анодно-генерированными Fe²⁺ или Fe³⁺-ионами.
 Обозначение: 1 – катоды; 2 – аноды в перфорированной корзине; 3 - железные стержни; 4 - штуцер для ввода СВ воды; 5 - штуцер для отвода очищенной от СВ воды

Корпус электролизера изготовлен из винилпласта толщиной 10-20 мм. В ванну погружены 2 катода и 2 анода, изготовленные из углеродистой стали. На аноды подается потенциал «плюс», анод подвергается растворению в соответствии с протекающими электрохимическими процессами (1-2):

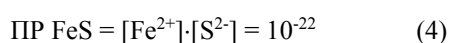


Аноды расположены между катодами – в перфорированной пластиковой корзине, пространство между ними заполнено стальной стружкой (не обязательно): она способствует увеличению концентрации ионов Fe^{3+} за счет собственной коррозии. В перфорированную анодную корзину подается сероводородная (СВ) вода, проходит сквозь нее и поступает в реактор-отстойник. А из него, осветленная, идет потребителю, а шлам из сульфидов железа – на утилизацию (например, в Бекабадский металлургический завод).

При взаимодействии сероводорода с $Fe(III)$ - ионами идет реакция:



которая является необратимой ввиду низких значений произведения растворимости (ПР):



При взаимодействии сероводорода с $Fe(II)$ - ионами идет реакция:



Видно, что в реакции (3) 2 эквивалента железа связывают 3 эквивалента сульфидной серы; а в реакции (5) – 1 эквивалент железа связывает 1 эквивалент серы, что делает реакцию (3) экономически более выгодной, чем (5), т.к. она позволяет нейтрализовать в 1,5 раза большее количество сероводорода. Способствует переводу

ионов Fe^{2+} в Fe^{3+} барботирование воздуха в отстойнике (рис. 2).

Эффективность нейтрализации СВ в воде зависит от: концентрации его в ней, скорости водяного потока, поступающего в электролизную ванну и отстойник; межэлектродного расстояния в электролизере; плотности тока.

Режимы предложены следующие.

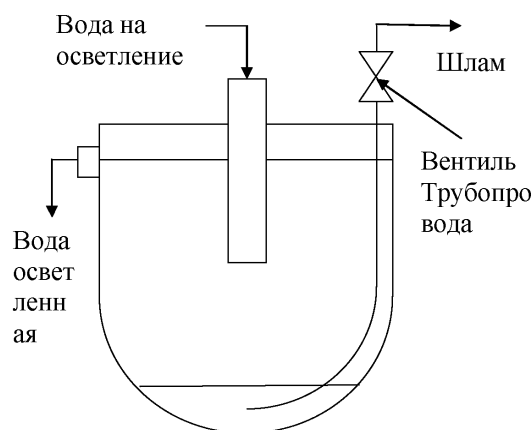


Рисунок 2. Схема устройства отстойника очистки воды от СВ анодно-генерированными Fe^{2+} или Fe^{3+} - ионами

1) Расчет межэлектродного расстояния (анод-катод)

Оценена роль межэлектродного расстояния в нейтрализации СВ (табл. 1).

Таблица 1.

Влияние межэлектродного расстояния на остаточную концентрацию СВ в воде (исх. 120 мг/л)

Межэлектродное расстояние, мм	Плотность тока, А/см ²	Напряжение, Вольт	Скорость подачи воды, л /час	Остаточная концентрация сероводорода, мг/л
87	0,18	20,0	20,2	10,0
78	0,18	16,0	20,2	6,0
69	0,18	14,0	20,2	2,0
62	0,18	13,0	20,2	нет
46	0,18	10,0	20,2	нет
32	0,18	8,0	20,2	нет

Анализ данных табл. 1 показывает, что при межэлектродном расстоянии менее 60 мм, наблюдается полная нейтрализация сероводорода с одновременным падением напряжения на клеммах электролизера.

2) *Железная стружка: влияние ее на нейтрализацию сероводорода*

Оценена роль присутствия отхода – железной стружки в межэлектродном пространстве электролизера при нейтрализации СВ (исх 120 мг/л) (табл. 2).

Как видно из табл. 2, она позитивна: коррозионно-генерированные ионы Fe^{2+} в Fe^{3+} повышают эффективность нейтрализации СВ в воде.

Таблица 2.

Влияние отношения массы стружки к массе анода на остаточную концентрацию СВ в воде

Отношение массы стружки к массе анода	Плотность тока, А/см ²	Напряжение, Вольт	Скорость подачи воды, л/час	Остаточная концентрация сероводорода, мг/л
0,0	0,18	9,5	26,2	нет
0,1	0,18	9,3	26,2	нет
0,2	0,18	8,4	26,2	нет
0,3	0,18	8,6	26,2	нет
0,4	0,18	8,3	26,2	нет
0,5	0,18	8,5	26,2	нет
0,5	0,18	8,7	33,2	нет
0,8	0,18	8,9	33,2	нет
0,8	0,18	8,7	40,4	следы
0,5	0,18	8,9	40,4	следы
0,3	0,09	6,7	33,2	нет
0,8	0,09	6,7	33,2	нет
0,5	0,09	6,8	40,4	8,3

3) Напряжение на клеммах электродов - 12 В.

Содержание СВ контролировалось на выходе водного потока из электролизера йодометрическим методом после отделения сульфида железа. Напряжение 12 В было достаточным для осуществления электродных реакций (1) и (2).

4) Расчеты производительности и затрат

Оптимальное содержание сероводорода в обрабатываемой в электролизере воде 40-100 мг/л. Исходя из этой концентрации, сделан следующий расчет пилотной установки производительностью 150 м³ воды в сутки. При рабочей площади электродов лабораторной установка 19 см·12 см = 228 см², пропускается водяной поток со скоростью 80 л/ч. Следовательно, на единицу площади приходится:

$$S_1 = \frac{80 \text{ л/ч}}{228 \text{ см}^2} = 0,35 \text{ л/ч·см}^2 \quad (4)$$

При работе скважины производительностью 150 м³ в сутки (в Мубарекском газоперерабатывающем заводе скорость потока воды пилотной установки: 86,4 м³ в сут, так что расчет - с запасом), расход воды (V) в 1 ч составляет:

$$V = \frac{150000 \text{ л/ч}}{24 \text{ ч}} = 6250 \text{ л} \quad (5)$$

Площадь электрода (S), необходимая для нейтрализации воды, равна:

$$S = \frac{V}{S_1} = \frac{6250 \text{ л/ч}}{0,35 \frac{\text{л}}{\text{ч·см}^2}} = 18000 \text{ см}^2 \approx 2 \text{ м}^2 \quad (6)$$

Таким образом, для установки растворимого анода, размером 1 м² x 1 м² = 1 м², необходимо 2 электрода

$$\eta = \frac{S}{S_2} = \frac{2 \text{ м}^2}{1 \text{ м}^2} = 2 \quad (7)$$

Общее число электродов с площадью 1 м² составит 2 катода и 2 анода, т.е. всего 4 электрода. Размер электролизера определяется, исходя из параметров электродов и межэлектродного расстояния.

Ширина электролизера (l) определяется из формулы.

$$l = 4l_1 + 2l_2 + l_3 \quad (8)$$

где l₁ - толщина электрода, 0,5 см;

l₂ - межэлектродное расстояние - 10 см;

l₃ - толщина перегородки - 0,5 см.

$$l = 4 \cdot 0,5 \cdot 2 \cdot 10 + 0,5 = 22,5 \text{ см} \quad (9)$$

Рабочий объем (V) электролизера составит:

$$V_{\text{эл}} = 1 \cdot 1 \text{ м} \cdot 0,23 \text{ м} = 0,23 \text{ м}^3 \quad (10)$$

Ток (J), подаваемый на электролизер, при максимальной плотности тока:

i_s = 0,2 А/см², будет равен:

$$J = S \cdot i_s = 18000 \text{ см}^2 \cdot 0,2 \text{ А/см}^2 = 3600 \text{ А} \quad (11)$$

Мощность установки (W), при напряжении (V) на электродах V=10 В, и времени (τ) 1 час, составит: W = J·V·τ = 3600 А·10 В·1 час = 36 кВт.

Расход железа определится из уравнения:



На 1 тонну очищенной от СВ воды, расход железа на нейтрализацию СВ при его исходной концентрации 100 мг/л, составит

1 Моль (56 г) железа нейтрализует 1,5 Моля (48 г) СВ (худший вариант).

X (Fe) - 0,1 г x 1000 л

X=(56x0,1)x1000/1,5x48 =120 г/тонну воды

А на 150 тонн уйдет 120x150 = 1,8 кг железа.

Выводы: Выполнены расчеты производительности электролизной установки на Мубарекском газоперерабатывающем заводе. Производится ее монтаж. Принцип ее работы следующий. Пластовые и кислые воды месторождения поступают в проточный электролизер, где происходит в результате протекающих

электрохимических процессов образование суспензии частиц сульфида железа, осаждающихся в виде шлама на дне отстойника, с последующим разделением на очищенную от СВ воду и шлам сульфида железа. Шлам вытесняется через трубу гидростатическим давлением. Он пригоден в качестве сырья для металлургического комбината.

Список литературы:

1. Omar A. H., Ramesh K., Goma A.M. Ali etc. Hydrogen sulfide emission sources, regulations, and removal techniques: a review/ Rev. Chem. Eng. 2017; Received February 1, 2017; accepted August 10, 2017. <https://doi.org/10.1515/revce-2017-0004>.
2. Богатырев Т.С. Разработка технологии применения эффективных реагентов для очистки нефти от сероводорода // Дисс....канд.тех.наук: 05.17.07. - Астрахань, 2014. - 168 с.
3. Edwards S., Alharthi R., Ghaly A.E. Removal of Hydrogen Sulphide from Water // American Journal of Environmental Sciences. - 2011, 7 (4). – P. 295-305.
4. Saelee R., Bunyakan C. Degradation Kinetics of Fe-EDTA in Hydrogen Sulfide Removal Process // International Scholarly Research Network ISRN Chemical Engineering, V. 2012, Article ID 740429, 8 pages doi:10.5402/2012/740429
5. Илибаев Р.С. Сушка и очистка природного газа от примесей сероводорода и углекислого газа на обменных формах гранулированных цеолитов А и X без связывающих веществ // Дисс....канд.тех.наук: 05.17.07.– Уфа, 2012. - 128 с.
6. Крячков А.А. Технология подготовки газового конденсата // Нефть Газ Промышленность. - 2005. - №6. - С.46-48.
7. Teresa J. Badosz. On the Adsorption / Oxidation of Hydrogen Sulfide on Activated Carbons at Ambient Temperatures // Journal of Colloid and Interface Science 246, 1-20, doi:10.1006/jcis.2001.7952, <http://www.idealibrary.com>
8. Le Leuch L. M., Subrenat A., Le Cloirec P. Hydrogen Sulfide Adsorption and Oxidation onto Activated Carbon Cloths: Applications to Odorous Gaseous Emission Treatments // Langmuir.- 2003. - #19(26), 10869–10877. doi:10.1021/la035163q
9. Yonghou Xiaoa, Shudong Wang, Diyong Wua, Quan Yuana. Experimental and simulation study of hydrogen sulfide adsorption on impregnated activated carbon under anaerobic conditions // Journal of Hazardous Materials. -2008. - Vol.153. – P. 1193-1200. doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.09.081.
10. Russamee Sithikhankaewa, Somrudee Predapitakkunb, Ratanawan (Wibulswas) etc. Comparative Study of Hydrogen Sulfide Adsorption by using Alkaline Impregnated Activated Carbons for Hot Fuel Gas Purification // 9th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium. Energy Procedia 9 (2011) 15 – 24 doi:10.1016/j.egypro.2011.09.003
11. Balsamo M., Cimino S., de Falco G., Ertoa A., Lisi L. ZnO-CuO supported on activated carbon for H₂S removal at room temperature / Chemical Engineering Journal, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.085> 1385-8947
12. De Falco G., Montagnaro F, Balsamo M., etc. Synergic effect of Zn and Cu oxides dispersed on activated carbon during reactive adsorption of H₂S at room temperature // Microporous and Mesoporous Materials. -2017. doi: 10.1016/j.micromeso.2017.08.025.
13. Hamon L., Serre C., Devic T., etc. Comparative Study of Hydrogen Sulfide Adsorption in the MIL-53(AI, Cr, Fe), MIL-47(V), MIL-100(Cr), and MIL-101 (Cr) Metal-Organic Frameworks at Room Temperature // Journal of the American Chemical Society 131(25):8775-7, DOI:10.1021/ja901587t
14. Petit C., Mendoza B, Badosz T.J. Hydrogen Sulfide Adsorption on MOFs and MOF/Graphite Oxide Composites // Chem Phys Chem. - 2010. - # 11. – P. 3678-3684/ DOI: 10.1002/cphc.201000689.