

Применение электрохимического окисления сероводородсодержащих газовых смесей летучих углеводородов к системам транспортировки и очистки сточных вод

Л.Н. Фесенко, А.Ю. Черкесов, Р.В. Исраилов И.С. Рыков, Д.В. Паукова

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М. И. Платова

Аннотация: Представлены результаты исследований мокрой газоочистки в противоточном скруббере очистки сероводородсодержащих парогазовых отходов предприятий нефтегазового промысла, и систем очистки и транспортировки сточных вод. Предложено технико-экономическое сравнение различных технологий очистки сероводородсодержащих газовых смесей.

Ключевые слова: парогазовые отходы, сероводород, сероводородсодержащие газовые смеси, газоочистка, электрохимическое окисление, электролиз.

Сероводород (СВ) является токсичным веществом, часто обнаруживается в вентиляционных выбросах многих производств и сооружений канализационного хозяйства. Несмотря на то, что содержание СВ строго регламентируется, его удалению из газоздушных выбросов уделяется недостаточно внимания. Наиболее концентрированными по сероводороду являются выбросы промышленных предприятий, занимающихся нефтегазовым промыслом и канализационные сооружения закрытого типа. ПДК сероводорода в воздухе рабочей зоны составляет 10 мг/м^3 , в смеси с углеводородами – 3 мг/м^3 (ГН 2.2.5.1313-03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны»), в воздухе населенных мест – $0,008 \text{ мг/м}^3$ (ГН 2.1.6.1338-03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест»). На объектах канализационного хозяйства и промышленных предприятий регистрируется десятикратное превышение норм ПДК, например, в попутном нефтяном газе после извлечения молекулярной серы СВ находится в пределах $0,1 \div 0,5 \%$ об., что на порядок выше допустимых значений [1], в связи с чем снижение выбросов

сероводорода является важной задачей для защиты окружающей среды и обеспечения безопасности для человека факторов среды обитания.

На сегодняшний день для решения представленной проблемы используются несколько технологий: микробиологическая очистка, сорбция на активных углях и озонсорбция.

Ранее проведенные исследования показали эффективность технологии электрохимического окисления сероводорода при концентрациях до 25 мг/м^3 , степень очистки составила 99-100 %. Однако, исследования были проведены при избытке окислителя, доза – $12 \text{ мг NaOCl / мг H}_2\text{S}$. Согласно стехиометрическому расчёту, удельный расход окислителя должен составлять $2,19 \div 8,76 \text{ мг NaOCl / мг H}_2\text{S}$ [2]. Для получения реального действительного удельного расхода окислителя была проведена серия экспериментов в абсорбере, рассчитанных по [3] при следующих условиях: постоянные значения концентраций СВ $1, 5, 10 \text{ мг H}_2\text{S/м}^3$, удельный расход поглотителя 1 л на 1 м^3 обрабатываемой сероводородсодержащей газовой смеси (СВГС). Постепенно увеличивали силу тока, подаваемого на электролизер, увеличивая концентрацию электролитического активного хлора в поглотительном растворе. При дозе окислителя до $7 \text{ мг NaOCl / мг H}_2\text{S}$ после установки в поглотительном растворе активного хлора не наблюдалось. В очищенной СВГС обнаруживалась концентрация сероводорода до $0,01 \text{ мг/м}^3$. При дозе $8 \text{ мг NaOCl / мг H}_2\text{S}$ и более сероводород в отводимом газе не обнаруживался, в поглотителе после установке оставался избыток активного хлора: для концентрации 1 мг/м^3 первого опыта (концентрация активного хлора на входе в установку $39,35 \text{ мг/дм}^3$, на выходе из установки $13,31 \text{ мг/дм}^3$); для концентрации 5 мг/м^3 седьмого опыта (концентрация активного хлора на входе в установку $150,45 \text{ мг/дм}^3$, на выходе из установки $9,04 \text{ мг/дм}^3$), для концентрации 10 мг/м^3 двадцать второго опыта (концентрация активного хлора на входе в установку

265,8 мг/дм³, на выходе из установки 22,98 мг/дм³). Результаты экспериментов представлены на Рисунке 1.

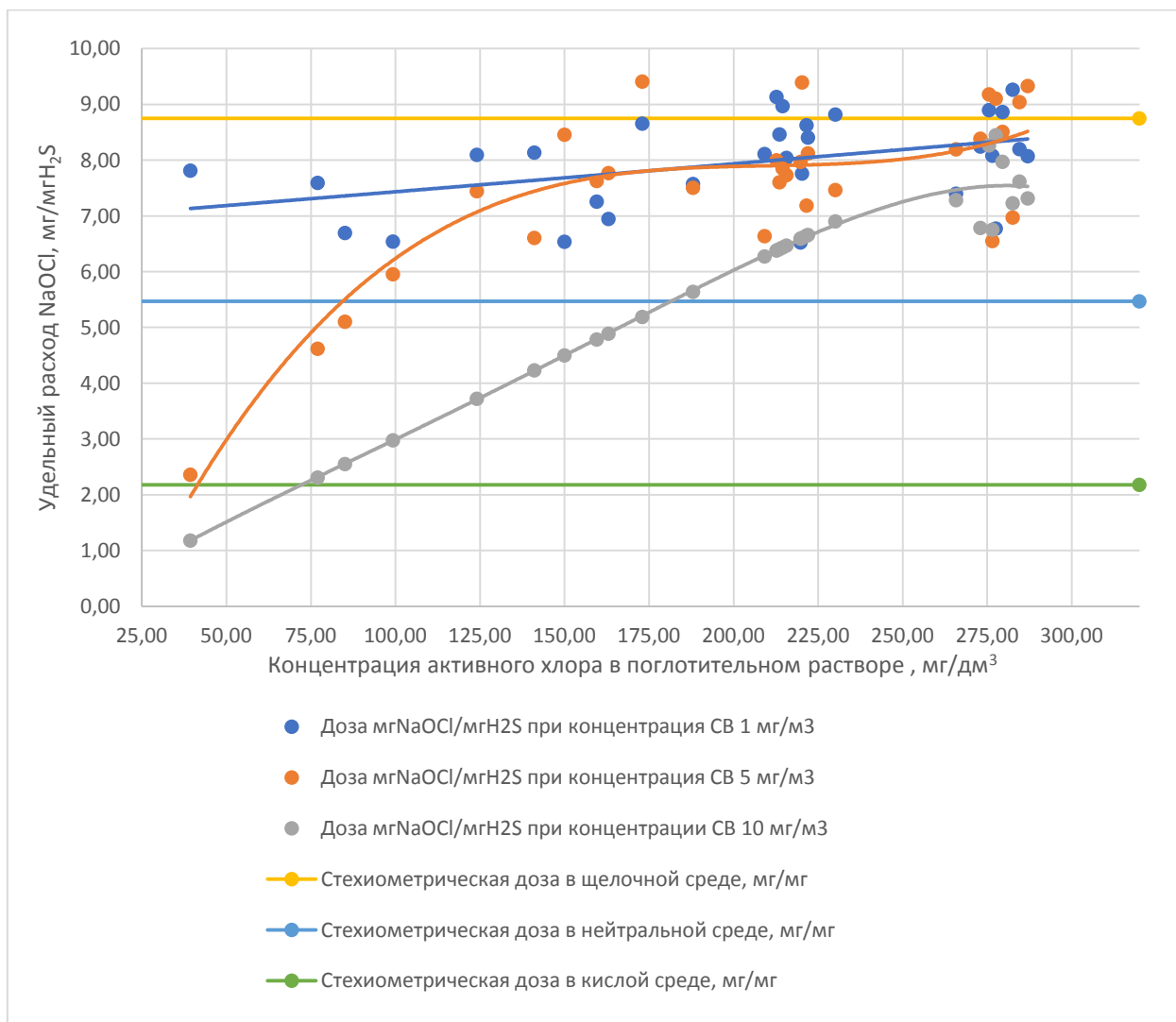


Рисунок 1. – Зависимость удельного расхода окислителя от его концентрации в поглотительном растворе при исходной концентрации сероводорода в СВГС 1, 5 и 10 мг/м³.

В ранее опубликованных работах [1,2] были представлены результаты лабораторных исследований, проведенных на модельном воздухе, в который посредством кислотного генератора приносился сероводород для получения требуемой его концентрации с газо-воздушной смеси. На следующем этапе работ в качестве объекта исследований выступал уже не воздух, а газ – метан, одорированный метилмеркаптаном, требуемую концентрацию

сероводорода в СВГС получали аналогичным способом, как было описано выше. Схема лабораторной установки представлена на рисунке 2.

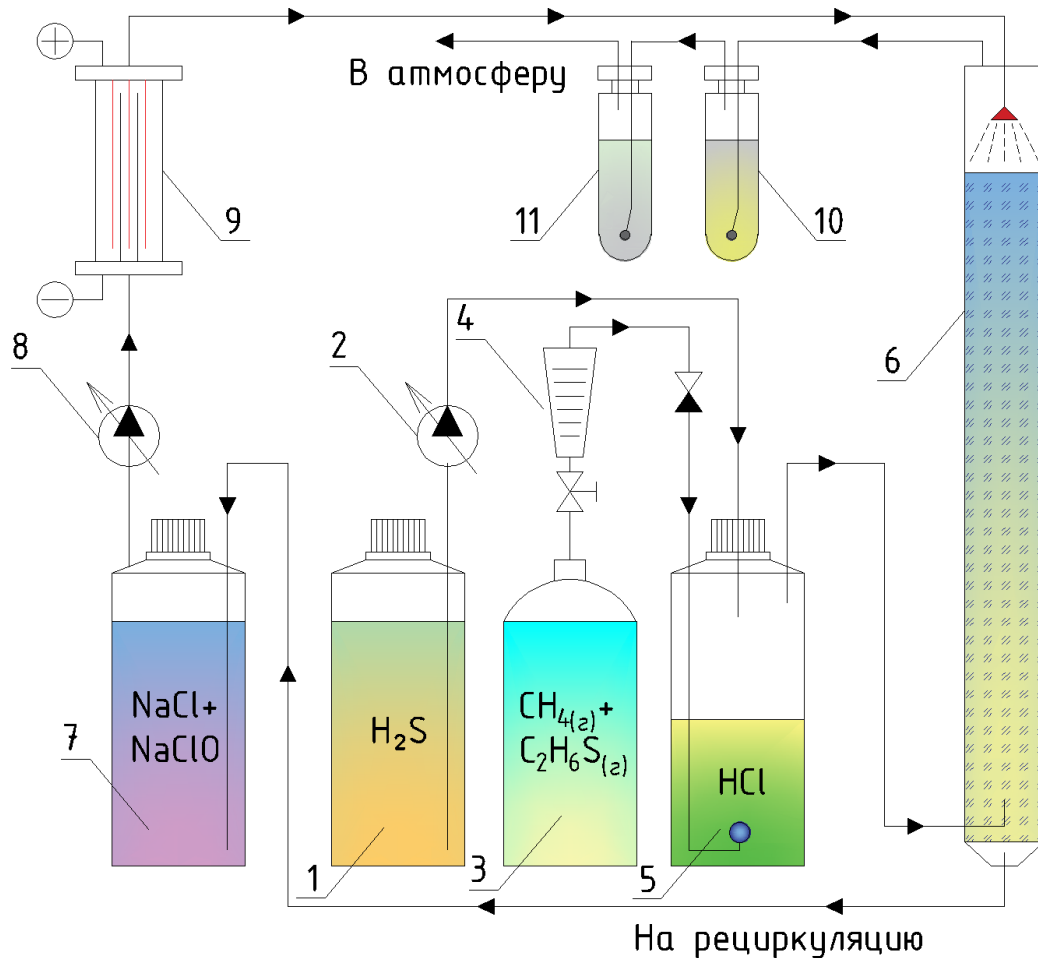


Рисунок 2. – Технологическая схема установки:

1 – ёмкость сульфидного раствора; 2 – насос-дозатор сульфидного раствора; 3 – газовый баллон с метаном; 4 – ротаметр; 5 – генератор газообразного сероводорода – ёмкость с кислотой; 6 – абсорбер; 7 – ёмкость хлоридного поглотительного раствора; 8 – циркуляционный насос хлоридного поглотительного раствора; 9 – электролизер для получения гипохлорита натрия из хлоридного раствора; 10, 11 – склянки для поглощения сероводорода для газового анализа.

Исследование очистки СВГС на основе метана показали эффективность применимость технологии удаления сероводорода из газовых смесей при исходной его концентрации до 25 мг/м^3 .

Исследования по установлению удельного расхода активного хлора на окисление этилмеркаптана показали высокую эффективность (свыше 99 %) при дозе $3,5 \text{ мг NaOCl / мг C}_2\text{H}_6\text{S}$ и выше (Рисунок 3). В результате экспериментов установлена рекомендуемая скорость газового потока в абсорбере – $2,5 \text{ м/с}$, обеспечивающая эффективное удаление $\text{C}_2\text{H}_6\text{S}$ из СВГС.

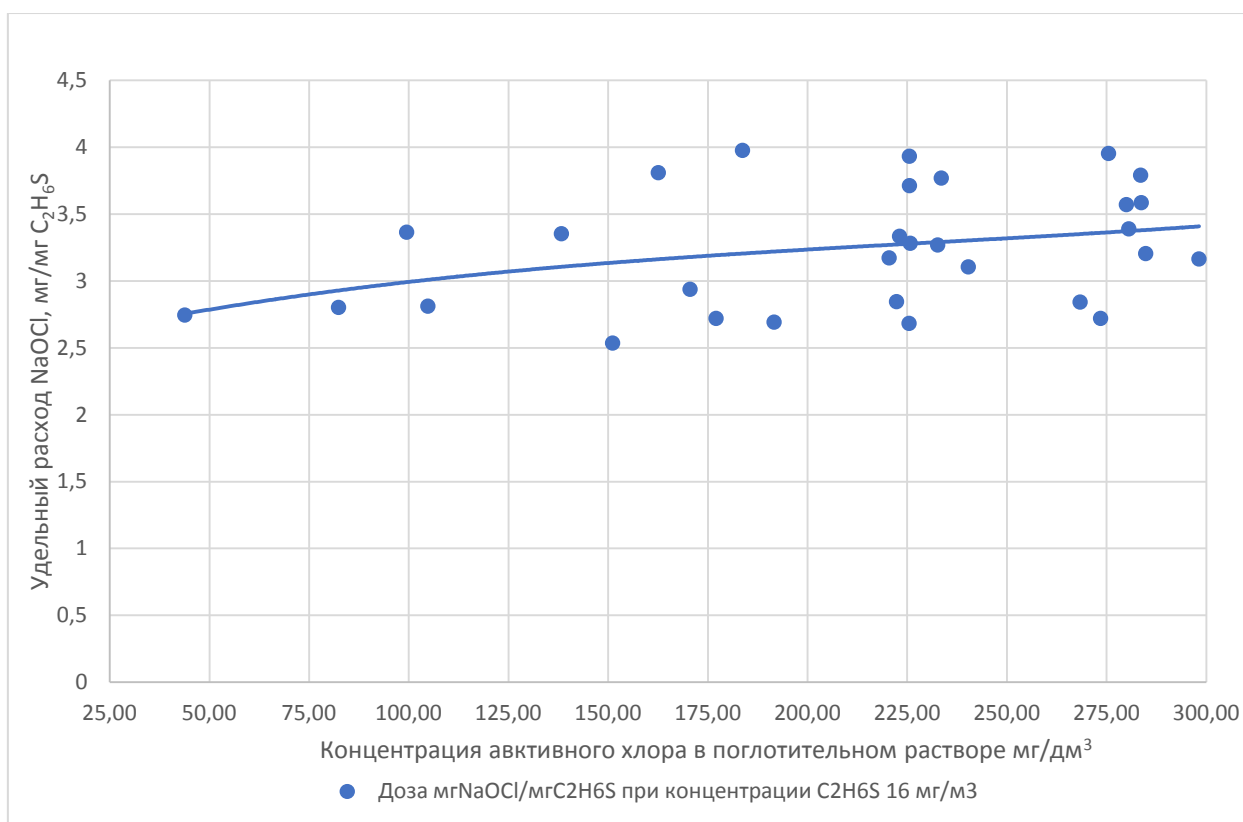


Рисунок 3. – Зависимость удельного расхода окислителя от его концентрации в поглотительном растворе при исходной концентрации этилмеркаптана в СВГС 16 мг/м^3 .

Исследования по данному направлению перешли в стадию производственных испытаний для уточнения технологических параметров. В защиту авторских прав подана заявка на получение патента Российской

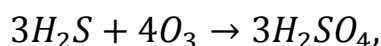
Федерации на изобретение по предлагаемому методу очистки попутного нефтяного газа от сероводорода.

Для очистки СВГС от СВ при его концентрациях до 25 мг/м³ могут быть рекомендованы наряду с предлагаемым методом различные существующие технологии. С целью подтверждения целесообразности применения электрохимического окисления сероводорода было проведено технико-экономическое сравнение существующих и предлагаемого методов.

При выборе сравниваемых технологий не рассматривались методы, основанные на высокотемпературных процессах и (или) использующие катализаторы, так как они заведомо более энерго- и ресурсоёмкие и, следовательно, более затратные. Для сравнения были выбраны следующие методы: технология окисления сероводорода озоном, получаемым фотохимическим методом и коронным разрядом, с последующим поглощением продуктов озонлиза на активных углях; технология удаления сероводорода с применением сорбента – активированного угля; и технология электрохимического окисления сероводорода электролитическим гипохлоритом натрия.

Технология окисления сероводорода озоном, получаемым фотохимическим методом или коронным разрядом [4]. В подобных технологиях газ пропускается через реакционную камеру, в которой фотохимическим методом или коронным разрядом из паров воды и кислорода получают озон. Максимальный энергетический выход озона составляет $W_{\text{ф}}^{\text{O}_3}=32$ гО₃/кВт·ч, при втором $W_{\text{к}}^{\text{O}_3}=23$ гО₃/кВт·ч [5-7].

Окисление сероводорода озоном проходит по реакции:



Согласно данному уравнению, стехиометрическая доза $D_{\text{H}_2\text{S}}^{\text{O}_3}$ составляет 3,6 мгО₃/мгН₂С.

Удельное потребление энергии составит:

$$W_{удф}^{O_3} = D_{H_2S}^{O_3} / W_{ф}^{O_3} ;$$

$$W_{удк}^{O_3} = D_{H_2S}^{O_3} / W_{к}^{O_3} ,$$

где, $W_{удф}^{O_3}$, $W_{удк}^{O_3}$ – удельное потребление энергии на окисление 1 мг сероводорода при фотохимическом методе получения озона и коронарным разрядом.

$$W_{удф}^{O_3} = 3,6/32 = 0,11 \text{ Вт/мгH}_2\text{S} ;$$

$$W_{удк}^{O_3} = 3,6/23 = 0,16 \text{ Вт/мгH}_2\text{S}.$$

Технология удаления сероводорода с применением сорбента на активированном угле (АУ) [8]. Данная технология получила достаточно широкое распространение, так как не требует энергетических затрат.

Сероёмкость активированного угля различна от 200 до 520 кгH₂S/м³ или, учитывая насыпную плотность применяемых углей, от 335 до 865 кгH₂S/т. Усредненно принимаем 500 кгH₂S/т, так как помимо сероводорода уголь также сорбирует большую часть органических компонентов в СВГС. Стоимость АУ составляет от 150 до 180 тыс.руб./т.

Технология электрохимического окисления сероводорода электролитическим гипохлоритом натрия. Экспериментально установленная доза $D_{H_2S}^{э.а.х} = 8$ мг NaOCl/мгH₂S и затраты на электроэнергию $W_{эл}^{э.а.х} = 250$ гNaOCl/кВт·ч [9].

Удельное потребление электроэнергии на окисление 1 мг сероводорода электролитическим гипохлоритом натрия составляет:

$$W_{удэл}^{э.а.х} = D_{H_2S}^{э.а.х} / W_{эл}^{э.а.х} .$$

$$W_{удэл}^{э.а.х} = 8/250 = 0,032 \text{ Вт/мгH}_2\text{S} .$$

Технология абсорбционной очистки раствором щелочи. В работе [10] приведена информация о затратах промышленных установок по

очистке газоздушных выбросов от сероводорода, удельная стоимость для технологии абсорбции сероводорода раствором щелочи составляет 7,67 руб. за кубический метр обрабатываемого воздуха с концентрацией $743 \text{ мгН}_2\text{S/м}^3$ или 0,01 руб/мг.

Сравним применение рассматриваемых методов для обработки воздушного потока расходом $Q_{\text{возд}}=10\,000 \text{ м}^3/\text{ч}$ с концентрацией сероводорода $C_{\text{H}_2\text{S}}=25 \text{ мг/м}^3$. Примем стоимость электроэнергии 5 руб/кВт*ч и условно примем эффективность всех технологий 100 %. Результаты технико-экономических расчётов представлены в таблице 1.

Таблица №1

Результат экономического сравнения различных технологий очистки парогазовых смесей от сероводорода

№ п/п	Технология	Затраты э/эн	Суточная потребность в загрузке	Затраты за год
		кВт*ч/сут	кг/сут	тыс. руб
1	2	3	4	5
1	Технология окисления сероводорода озоном, получаемого фотохимическим методом	660	-	1 204,5
2	Технология окисления сероводорода озоном, получаемого коронным разрядом	960	-	1 752,0
3	Технология удаления сероводорода с применением сорбента – активированного угля	-	12	657,0

Продолжение таблицы №1

№ п/п	Технология	Затраты э/эн	Суточная потребность в загрузке	Затраты за год
		кВт*ч/сут	кг/сут	тыс. руб
1	2	3	4	5
4	Технология электрохимического окисления сероводорода электролитическим гипохлоритом натрия	192	-	350,4
5	Технология абсорбционной очистки раствором щелочи.	-		

Как видно из таблицы, затраты на применение технологии электрохимического окисления сероводорода электролитическим гипохлоритом натрия самые низкие.

Выводы

1. Оптимальная доза окислителя - электролитического гипохлорита натрия для удаления из газовой среды сероводорода и этилмеркаптана, соответственно $8 \text{ мгNaOCl/мгH}_2\text{S}$ и $3,5 \text{ мгNaOCl/мгC}_2\text{H}_6\text{S}$.

2. Описана возможность применения технологии окисления сероводорода электролитическим гипохлоритом натрия для систем транспортировки и очистки сточных вод.

3. Подтверждена экономическая эффективность применения технологии электрохимического окисления сероводорода электролитическим гипохлоритом натрия. Годовые затраты на очистку от СВ воздушного потока расходом $Q_{\text{возд}}=10\,000 \text{ м}^3/\text{ч}$ с концентрацией сероводорода $C_{\text{H}_2\text{S}}=25 \text{ мг/м}^3$ составляют 350,4 тыс. рублей, что в два раза ниже по сравнению с наиболее эффективной применяемой сегодня технологией сорбционной очистки.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках гранта «Аспиранты» по договору

№20-33-90134\20 на тему «Исследование электрохимического окисления сероводородсодержащих газовых смесей летучих углеводородов».

Литература

1. Фесенко Л.Н., Черкесов А.Ю., Паукова Д.В., Исраилов Р.В., Щукин С.А., Черкесова Ю.В. // К вопросу очистки вентиляционных газоздушных выбросов от сероводорода / Технологии очистки воды "ТЕХНОВОД-2021»: материалы XIII Международной научно-практической конференции, Сочи, Красная Поляна, 14–17 декабря 2021 года. – Новочеркасск: ООО "Лик", 2021. – С. 274-278.
2. Фесенко Л. Н., Черкесов А. Ю., Исраилов Р. В. // Исследование электрохимического окисления сероводородсодержащих газовых смесей летучих углеводородов // Инженерный вестник Дона. 2021. № 8. URL ivdon.ru/ru/magazine/archive/n8y2021/7150/
3. Рамм В. М. Абсорбция газов– 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Химия, 1976 . – 655 с.
4. Каратыщев И. В., Кожухарь И. Д., Краснобай Е. Р. // Сравнение методов удаления запахов в системах транспортировки и очистки сточных вод /Инновации. Наука. Образование. – 2021. – № 47. – С. 1730-1740
5. Филиппов Ю.В., Вобликова В.А., Пантелеев В.Т. Электросинтез озона. М.: Изд-во МГУ, 1989. 120 с.
6. Kazumoto M. Effect of Electron Impact on Ozone Decomposition // 13 Ozone World Congress. Kyoto, Japan, 1977. vol. 2. P. 120-125.
7. Kitayama J. Effect of Discharge Gap Width and Gas Pressure on Ozone Generation characteristics of Aiz-Fed Ozone Generator // 13 Ozone World Congress. Kyoto, Japan, 1977. vol. 2. P. 126-130.
8. Соколов Э. М. Утилизация отходов производства и потребления: учебное пособие для студентов высших учебных заведений, обучающихся по

специальности "Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов"; - Ярославль: Ярославский гос. технический ун-т, 2006. - 270 с.

9. Пчельников И.В., Игнатенко С.И., Бабаев А.А., Фесенко Л.Н. Исследование коррозионных и электрохимических свойств оксидных покрытий анодов для производства низкоконтрированного гипохлорита натрия // Инженерный вестник Дона, 2014, №1. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2014/2242.

10. Хуснутдинов А. Н., Николаева Л. А. // Ресурсосберегающая технология очистки промышленных газовых выбросов от сероводорода /Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность - 2018: сборник статей по материалам международной научно-практической конференции; 2018. – С. 1239-1241.

References

1. Fesenko L.N., Cherkesov A.Yu., Paukova D.V., Israilov R.V., Shchukin S.A., Cherkesova Yu.V. Tekhnologii ochistki vody "TEKhNOVOD-2021": materialy XIII Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii, Sochi, Krasnaya Polyana, 14–17 dekabrya 2021 goda. Novocherkassk: OOO "Lik", 2021. p. 274-278.

2. Fesenko L. N., Cherkesov A. Yu., Israilov R. V. Inzhenernyj vestnik Dona, 2021. № 8. URL ivdon.ru/ru/magazine/archive/n8y2021/7150/

3. V. M. Ramm. Absorbtsiya gazov [Absorption of gases]. 2-e izd., pererab. i dop. M.: Khimiya, 1976. 655 p.

4. Karatyshchev I. V., Kozhukhar' I. D., Krasnobay E. R. Innovatsii. Nauka. Obrazovanie. 2021. № 47. pp. 1730-1740

5. Filippov Yu.V., Voblikova V.A., Pantelev V.T. Elektrosintez ozona [Electrosynthesis of ozone]. M.: Izd-vo MGU, 1989. 120 p.

6. Kazumoto M. Effect of Electron Impact on Ozone Decomposition 13 Ozone World Congress. Kyoto, Japan, 1977. vol. 2. p. 120-125.
7. Kitayama J. Effect of Discharge Gap Width and Gas Pressure on Ozone Generation characteristics of Aiz-Fed Ozone Generator 13 Ozone World Congress. Kyoto, Japan, 1977. vol. 2. p. 126-130.
8. Sokolov E. M. Utilizatsiya otkhodov proizvodstva i potrebleniya: uchebnoe posobie dlya studentov vysshikh uchebnykh zavedeniy, obuchayushchikhsya po spetsial'nosti "Okhrana okruzhayushchey sredy i ratsional'noe ispol'zovanie prirodnykh resursov"; Yaroslavl': Yaroslavskiy gos. tekhnicheskii un-t, 2006. 270 p.
9. Pchel'nikov I.V., Ignatenko S.I., Babaev A.A., Fesenko L.N. Inzhenernyy vestnik Dona, 2014, №1. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2014/2242.
10. Khusnutdinov A. N., Nikolaeva L. A. Ekologicheskaya, promyshlennaya i energeticheskaya bezopasnost', 2018: sbornik statey po materialam mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii; 2018. pp. 1239-1241.