

ПОВЫШЕНИЕ СЕЛЕКТИВНОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА ИЗ КОКСОВОГО ГАЗА РАСТВОРОМ МЕТИЛДИЭТАНОЛАМИНА

©* Л.П. Банников¹, к.т.н., А.В. Костенко², С.В. Нестеренко³, к.т.н.

Государственное предприятие «Украинский государственный научно-исследовательский углехимический институт (УХИН)» 61023, г. Харьков, ул. Веснина, 7, Украина

¹Банников Леонид Петрович, канд. тех. наук, зав. хим. отделом, e-mail:ukhinbannikov@gmail.com

²Костенко Артем Викторович, науч., сотрудник

³Нестеренко Сергей Викторович, канд. техн. наук, ст. научн. Сотрудник e-mail:post@ukhin.org.ua

В статье объясняется влияние содержания термостабильных солей метилдиэтанолamina (МДЭА) на селективность извлечения сероводорода из коксового газа. Показана роль промотирующей добавки для более полной регенерации сероводорода из насыщенного раствора. Проведены исследования коррозионной активности растворов МДЭА с промотирующей добавкой.

Ключевые слова: сероводород, метилдиэтанолamin, коксовый газ, селективность.

Очистка коксового газа раствором моноэтанолamina (МЭА) позволяет извлечь сероводород до его содержания в обратном газе менее 0,5 г/м³, однако при этом абсорбируется и диоксид углерода [1, 2]. Данное обстоятельство не оказывает существенного влияния на калорийность топлива и его теплотехнические свойства при

* Автор для корреспонденции

отоплении коксовых батарей. Массовое содержание CO_2 в прямом газе превышает содержание H_2S на порядок, поэтому балластное содержание углекислого газа требует прежде всего избыточного количества абсорбента и дополнительного расхода пара на регенерацию. Кроме этого, CO_2 вызывает коррозионные процессы, деградацию поглотительного раствора, понижает теплотворную способность кислого газа при его сжигании, снижает концентрацию получаемой кислоты, снижает эффективность очистки газа. Поэтому повышение селективности извлечения H_2S в присутствии CO_2 улучшает экономические показатели процесса и позволяет получать кондиционную серную кислоту.

Для селективного извлечения сероводорода разрабатываются и применяются поглотители на основе пространственно затрудненных аминов, третичных аминов, а также амины со специальными добавками. Метилдиэтанолламин (МДЭА) успешно заменяет моноэтаноламин в нефтегазовой промышленности, одним из его основных преимуществ является более высокая концентрация в растворе из-за близости физико-химических свойств к физическим растворителям.

Данное обстоятельство позволяет очищать газ меньшим объемом циркулирующего раствора, что увеличивает пропускную способность установки.

Массовая концентрация МДЭА в растворе может достигать до 50 %, потому что она не ограничивается коррозионной активностью поглотителя. Основным ограничением является увеличение вязкости раствора, что приводит к плохому перераспределению на насадке абсорбера, снижает степень очистки, повышает нагрузку на насосное оборудование и снижает коэффициент теплопередачи в теплообменном оборудовании.

Для повышения селективности поглощения H_2S весьма эффективно применение добавок, в последнее время на рынке появились торговые марки фирм МДЭА поглотителей BASF и DOW CHEMICAL, содержащие химические добавки, природа которых не раскрывается. Коуль [3] приводит данные по влиянию добавки ортофосфорной кислоты к раствору МДЭА на селективность и степень очистки газа от сероводорода (табл. 1).

Таблица 1

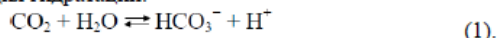
Влияние добавки фосфорной кислоты к раствору МДЭА на содержание сероводорода в очищенном газе

Массовая доля H_3PO_4 , %	0	0,1	1,0	2	5
Содержание H_2S в очищенном газе, мг/м^3	78,9	19,0	1,5	3,0	151,8

В связи с имеющимися пробными испытаниями по очистке коксового газа от сероводорода растворами МДЭА актуален поиск, как оптимальной добавки, так и ее оптимального количества. Для этого необходимо рассмотреть механизм влияния добавки на селективность извлечения сероводорода.

МДЭА является третичным амином, что обуславливает его взаимодействие с CO_2 без образования карба-

матов. При этом лимитирующей стадией является реакция гидратации:



Реакция протекает медленно, зависит от парциального давления CO_2 в газе и от температуры. В результате более быстрого поглощения сероводорода происходит частичное поглощение CO_2 . В табл. 2 представлены производственные данные состава растворов в период смены поглотителей на одной из установок Украины.

Таблица 2

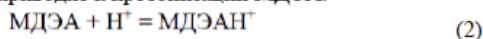
Сравнение поглотительной способности поглотительных растворов в период перехода с МЭА на МДЭА

Компонент	МЭА		МДЭА	
	насыщенный	регенерированный	насыщенный	регенерированный
содержание в растворе				
H_2S , г/л	1,8	0,05	2,5	0,1
CO_2 , г/л	11,2	5,8	3,7	2,3
извлечено из коксового газа				
H_2S , кг/ч	140		192	
CO_2 , кг/ч	432		112	

Таким образом, массовое соотношение извлекаемого из коксового газа CO_2 к H_2S составило 3,1 на МЭА-абсорбенте и 0,6 на МДЭА, что подтверждает высокую

селективность извлечения сероводорода растворами МДЭА.

Добавление ортофосфорной кислоты, более сильной, чем угольная и сероводородная (табл. 3), к раствору приводит к протонизации МДЭА:



В литературе [3] приводятся данные о том, что вместо ортофосфорной кислоты можно применять соля-

ную, уксусную и муравьиную. Высказано также предположение, что термостабильные соли могут снижать содержание сероводорода в очищенном газе, однако, как отмечено в источнике [3], подтверждения этого не публиковались.

Таблица 3

Значения констант диссоциации кислот, определяющих селективность извлечения сероводорода, при 25 °С

Кислота	Степень диссоциации		
	первая	вторая	третья
H_3PO_4	$7,52 \cdot 10^{-3}$	$6,31 \cdot 10^{-8}$	$1,26 \cdot 10^{-12}$
HCOOH	$1,77 \cdot 10^{-4}$	–	–
H_2S	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-14}$	–
CO_2	$4,4 \cdot 10^{-7}$	$5,6 \cdot 10^{-11}$	–

В период обследования установки по очистке коксового газа раствором МДЭА были определены характеристики растворов в период пуска и накопления свя-

занных солей (табл. 4). Определение выполнялось кондуктометрическим титрованием по разработанной нами методике [4].

Таблица 4

Характеристика поглотительного раствора МДЭА в различные периоды работы

Показатели	Значение	
	В период пуска	В период накопления
Плотность, г/см ³	1,032	1,082
МДЭА общий, % масс.	33,0	34,3
МДЭА свободный, % масс.	29,5	10,4
МДЭА, связанный со слабыми кислотами, % масс.	0,7	20,8
МДЭА термостабильный, % масс.	2,8	3,2

Из слабых кислот наиболее вероятным является наличие муравьиной кислоты, так как она образуется при гидролизе цианистого водорода, либо определенная ее часть образуется при окислении амина.

В период накопления солей в растворе МДЭА простым и эффективным методом контроля являлось измерение его плотности. По анализам на содержание свободного МДЭА получена линейная зависимость концентрации свободного МДЭА (% МДЭА) от плотности раствора (d , г/см³):

$$\% \text{ МДЭА} = -338,76 \cdot d + 377,28 \quad (3)$$

После обработки данных за период пробега на МДЭА-абсорбенте получена следующая зависимость селективности извлечения сероводорода в присутствии CO_2 от плотности раствора:

$$S = -25501 \cdot d^2 + 53121 \cdot d - 27593; (R^2 = 0,634) \quad (4)$$

где: d – плотность раствора, г/см³;

S – селективность извлечения сероводорода в присутствии CO_2 , рассчитываемая по формуле:

$$S = \frac{\% \text{ H}_2\text{S}}{\% \text{ H}_2\text{S} + \% \text{ CO}_2} \cdot 100 \quad (5)$$

где: $\% \text{ H}_2\text{S}$ – степень извлечения сероводорода из коксового газа, %;

$\% \text{ CO}_2$ – степень извлечения диоксида углерода из коксового газа, %.

Результаты обработки данных представлены на рис. 1.

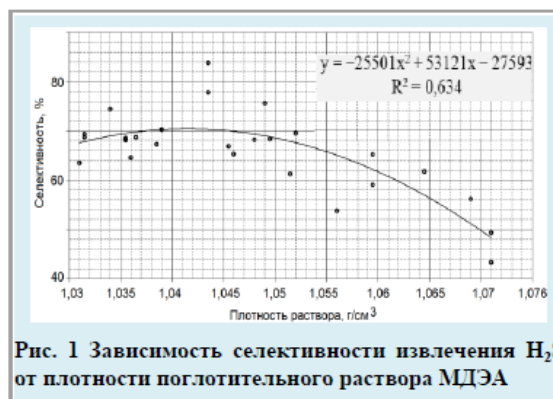


Рис. 1 Зависимость селективности извлечения H_2S от плотности поглотительного раствора МДЭА

Из полученных результатов следует, что функция зависимости селективности извлечения от плотности раствора МДЭА имеет экстремум, что согласуется с данными табл. 1.

Наибольшую селективность раствора можно определить, приравняв к нулю производную функции $S = f(d)$:

$$S' = -2 \cdot 25501 \cdot d + 53121 = 0 \quad (6),$$

следовательно, $d = 1,0415 \text{ г/см}^3$.

Используя формулу (3), можно рассчитать концентрацию свободного МДЭА, соответствующую максимальной селективности извлечения сероводорода:

$$\% \text{ МДЭА} = -338,76 \cdot 1,0415 + 377,28 = 24,5 \% \quad (7).$$

Учитывая данные табл. 4, максимальная селективность наблюдается при содержании связанных солей (в пересчете на МДЭА) $33,0 - 24,5 = 8,5 \%$.

При дальнейшем увеличении количества связанного МДЭА теряется способность раствора поглощать кислые газы и, соответственно, снижается селективность извлечения сероводорода, что подтверждается составом кислых газов (рис. 2).

Таким образом, в промышленных условиях подтверждается, что связанные соли МДЭА повышают селективность извлечения сероводорода в присутствии CO_2 , но только в узком интервале концентраций связанного абсорбента.

Механизм повышения селективности извлечения сероводорода растворами МДЭА исследовался в [5]. Ключевым фактором является сдвиг равновесия реакции регенерации в сторону выделения кислых газов:



где А – анион более сильной кислоты, чем H_2S и CO_2 .

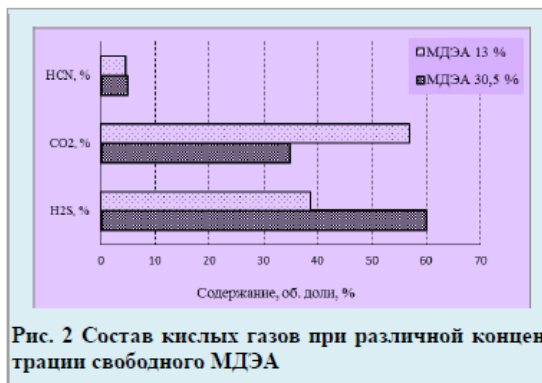


Рис. 2 Состав кислых газов при различной концентрации свободного МДЭА

Для выяснения определяющей роли регенерации сероводорода провели расчет значений константы диссоциации сероводородной и угольной кислот в интервале температур абсорбции-регенерации. Зависимость констант диссоциации К от температуры выражается уравнением [6]:

$$\ln K = A + \frac{B}{T} + C \cdot \ln(T) \quad (9),$$

где Т – температура, К.

Значения коэффициентов А, В, С уравнения (9) приведены в табл. 5.

Таблица 5

Коэффициенты уравнения	Константы диссоциации кислот по первой ступени	
	$K_{\text{H}_2\text{CO}_3}$	$K_{\text{H}_2\text{S}}$
А	235,482	218,599
В	-12092,1	-12995,4
С	-36,7816	-33,5471

На рис. 3 представлена зависимость констант диссоциации угольной и сероводородной кислот от температуры.

Из рис. 3 следует, что в кубе регенератора (температура 115-120 °С) угольная кислота является более слабой кислотой, поэтому ее вытесняет сероводородная. Для полной регенерации сероводородной кислоты необходимо подкисление более сильной кислотой, например, ортофосфорной или муравьиной (табл. 3). При абсорбции (температура 25-40 °С) сероводородная кислота более слабая, эффект селективности основывается на более глубокой регенерации H_2S при подкислении раствора.

Подтверждение усиления регенерации сероводорода с ростом балластных солей иллюстрируется примером усиления регенерации сероводорода промышленной

вакуум-карбонатной установки при сокращении вывода отработанного раствора. В результате этого выросло содержание балластных солей в растворе, что проявляется в увеличении плотности (рис. 4).

Таким образом, опытно-промышленные исследования доказывают повышение регенерации кислых газов при росте содержания связанных солей в растворе МДЭА. При значительной потере содержания свободного амина в поглотительном растворе определяющей стадией является абсорбция, нехватка свободного абсорбента (начиная с плотности раствора d , соответствующей экстремуму функции $S = f(d)$) приводит к ухудшению эффективности очистки.

Представляет интерес влияние добавки в рабочий раствор МДЭА, промывающей селективность извлечения сероводорода, (например, ортофосфорной кисло-

ты) на коррозионную активность раствора. Ранее проведенные исследования влияния термостабильных солей рабочего раствора МЭА показали, что скорость коррозии мало зависит от концентрации ТСС, но в большей мере определяется концентрацией кислых газов и концентрацией МЭА [7].

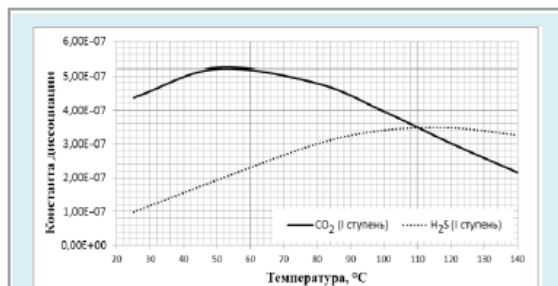


Рис. 3 Зависимость констант диссоциации H_2S и H_2CO_3 от температуры

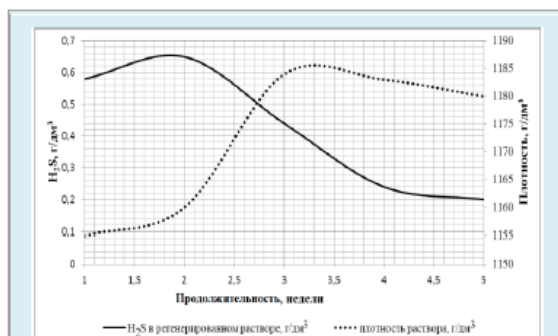


Рис. 4 Усиление регенерации сероводорода при росте содержания балластных солей для вакуум-карбонатной сероочистки

Исследования по влиянию добавок ортофосфорной кислоты на скорость коррозии проводили по методике, описанной в [7].

Результаты испытаний коррозионной активности регенерированных растворов МДЭА с добавкой ортофосфорной кислоты (5 % по массе) приведены на рис. 5-6. Характеристика регенерированного раствора соответствовала табл. 4 (в период пуска).

Исходя из полученных данных (рис. 5-6), при добавлении фосфорной кислоты потенциал репассивации питтингов находится положительнее потенциала коррозии на 75 мВ, поэтому добавка фосфорной кислоты резко тормозит процесс питтинговой коррозии на стали 12Х18Н10Т.

Критерии коррозионной стойкости металла в щели:

$$\Delta\varphi_{\text{щк}} = \varphi_{\text{рпщ}} - \varphi_{\text{св.к}} > 0,05 \text{ В}$$

(10),

где $\varphi_{\text{рпщ}}$ — потенциал репассивации; $\varphi_{\text{св.к}}$ — потенциал свободной коррозии.

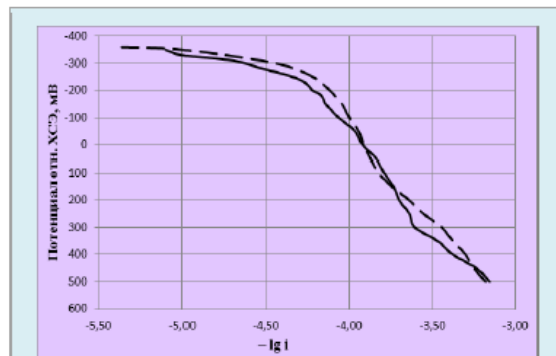


Рис. 5 Коррозионная активность регенерированного раствора МДЭА при 95 °C, полученная на нержавеющей стали

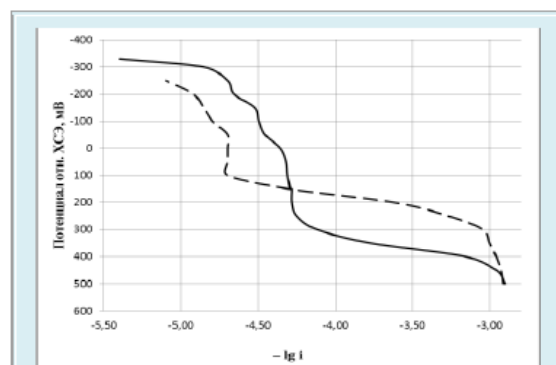


Рис. 6 Влияние добавки ортофосфорной кислоты на коррозионную активность регенерированного раствора МДЭА (95 °C) на нержавеющей стали

Сталь коррозионностойка в щели и не склонна к точечно-язвенной коррозии, ее скорость коррозии $< 0,05$ мм/год при $\Delta\varphi_{\text{щк}} > 0,05$ В.

Следовательно, активация раствора МДЭА ортофосфорной кислотой для улучшения селективности улавливания сероводорода приводит к уменьшению коррозионного износа нержавеющей сталей.

В табл. 6 представлены результаты определения скорости коррозии потенциодинамическим методом 30 %-го раствора МДЭА, приготовленного из реактива, и с добавкой 5 % H_3PO_4 . Для сравнения приготовленный раствор МДЭА подвергли окислению при продувке

воздухом пробы объемом 100 мл в течение 4 часов с расходом воздуха 2 л/мин.

Результаты показали, что скорость коррозии Ст.3 в присутствии ортофосфорной кислоты повышается не-

значительно; для сравнения, коррозионная активность рабочего раствора МЭА установки составляла 0,3-0,9 г/(м²·ч).

Таблица 6

Раствор	Температура раствора, °C	Потенциал свободной коррозии, В (хлорид-серебряный электрод)	Скорость коррозии, г/(м ² ·ч)
30 %-й МДЭА из концентрата	95	0,320	0,012
30 %-й МДЭА окисленный	95	0,480	0,354
МДЭА + H ₃ PO ₄	95	0,440	0,121

Выводы

Высокую селективность извлечения сероводорода в присутствии CO₂ обеспечивает МДЭА-абсорбент при связывании его части (2,5-8,0 %) кислотами, более сильными, чем H₂S и H₂CO₃.

Механизм повышения селективности связан с интенсификацией регенерации сероводорода из раствора МДЭА в области температур 110-120 °C. Способность термостабильных солей повышать регенерацию кислых газов подтверждается и на содовом поглотителе.

Добавка ортофосфорной кислоты в раствор МДЭА (5 % по массе) повышает селективность извлечения H₂S и приводит к уменьшению коррозионного износа нержавеющей сталей.

Библиографический список

1. Ячницкий В.В. Моноэтаноламиновая сероочистка коксового газа / В.В.Ячницкий, А.П.Чудненко // Кокс и химия. – 2002. – № 7. – С. 16-18.
2. Гончаров В.И. Современная технология сероочистки коксового газа как решение экологических проблем ОАО «Днепропетровский КХЗ» / В.И.Гончаров,

К.А.Бублик, Л.П.Банников // Углехимический журнал. – 2010. – № 5-6. – С. 26-31.

3. Kohl A.L. Gas purification / A.L.Kohl, R.B.Nielsen. – Houston, TX: Gulf Publishing Company, 1997. – 1395 p.

4. Костенко А.В. Определение состава рабочего раствора моноэтаноламиновой сероочистки коксового газа с помощью кондуктометрического титрования / А.В.Костенко, Л.П.Банников // Углехимический журнал. – 2013. – № 1-2. – С. 28-32.

5. Vorberg G. A promoter for selective H₂S removal: part I / G.Vorberg, R.Notz, T.Katz, W.Wache, C.Schunk / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.digitalrefining.com/article_1000410.pdf.

6. Edwards T.J. Vapor-Liquid equilibria in multicomponent aqueous solutions of volatile weak electrolytes / T.J.Edwards, G.Maurer, J.Newman, J.M.Prausnitz // AIChE Journal. – 1978. – V. 24. – № 6. – P. 966-976.

7. Костенко А.В. Исследование влияния содержания термостабильных солей в поглотительном растворе моноэтаноламиновой сероочистки на его коррозионную активность / А.В.Костенко, Л.П.Банников, С.В.Нестеренко // Углехимический журнал. – 2013. – № 1-2. – С. 78-83.

Рукопись поступила в редакцию 20.10.2014

INCREASING OF HYDROGEN SULFIDE REMOVAL FROM COKE OVEN GAS WITH METHYLDIETHANOLAMINE SOLUTION

© Bannikov L.P., PhD in technical sciences, Kostenko A.V., Nesterenko S.V., PhD in technical sciences (SE "UKHIN")

The effect of methyldiethanolamine heat stable salts content on hydrogen sulfide removal selectivity from coke oven gas was explained. The role of promoter for more complete hydrogen sulfide regeneration from rich solution was illustrated. The corrosion investigations of promoted MDEA solutions were conducted.

Keywords: hydrogen sulfide, methyldiethanolamine, coke oven gas, selectivity.