

# ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ ПЛАЗМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ НЕФТЯНОЙ И ГАЗОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

**В.Н.ИВАНОВ, Б.М.НИКИТИН,  
С.И.БРЫКОВ Г.С.ЭЙЛЕНКРИГ  
В.Д.РУСАНОВ, В.К.ЖИВОТОВ  
С.В.ДРЕСВИН, Д.В.ИВАНОВ**

**V.N. IVANOV, B.M. NIKITIN,  
S.I. BRYKOV, G.S. EILENKRIG  
V.D.RUSANOV, V.K. ZHIVOTOV  
S.V. DRESVIN, D.V. IVANOV**

ФГУП «ВНИИТВЧ»

РНЦ «Курчатовский институт»  
СПбГПУ

VNIITVCh

RNC Kurchatov Institute  
SPbGPU

Санкт-Петербург  
e-mail: marasanova48@mail.ru

Saint-Petersburg

## КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА KEYWORDS:

Плазма, плазмотрон, сероводород, высокочастотные (ВЧ) и сверхвысокочастотные (СВЧ) генераторы. Plasma, plasmatron, hydrogen sulphide, high-frequency (HF) and microwave (MW) generators.

В статье приводится описание высокоэффективных плазменных технологий, направленных на отделение, переработку и утилизацию сероводорода, который образуется при очистке нефти от серы, при переработке природного газа, а также в ряде процессов металлургии.

Дается описание высокочастотных (ВЧ) и сверхвысокочастотных (СВЧ) установок для переработки сероводорода, разработанных совместно ВНИИ ТВЧ и РНЦ «Курчатовский институт».

The paper presents description of highly efficient plasma technologies directed to separation, processing and utilization of hydrogen sulphide which is produced during petroleum cleaning from sulphur, in processing of natural hydrogen sulphide and in a number of processes in non-ferrous metallurgy.

Description of high-frequency (HF) and microwave (MW) hydrogen sulphide processing plants developed jointly by VNIITVCh and RNC Kurchatov Institute.

Природный газ, добываемый в России и странах СНГ, содержит довольно значительное количество сероводорода (от 3 до 25%). Это снижает его качество, сокращает срок службы трубопроводов, насосов и других элементов, наносит вред условиям жизнедеятельности человека. То же можно сказать о добываемой нефти.

ВНИИ ТВЧ и РНЦ «Курчатовский институт» совместно с рядом других организаций разработал технологический процесс плазменно-мембранной переработки сероводородсодержащих газов, включающий в себя отделение с помощью специальных мембран сероводорода, его разложение в мощных плазмотронах на водород и серу, а также сбор указанных продуктов, каждый из которых представляет самостоятельный интерес для современной промышленности. Для реализации этих процессов, кроме плазмотронов, ВЧ и СВЧ генераторов, созданы плазмохимические (ПХ) реакторы, устройства для мембранного разделения газов и сбора продуктов диссоциации.

## Способы получения плазменного разряда.

Для разложения сероводорода в данной работе использовались высокочастотные (ВЧ) и сверхвысокочастотные (СВЧ) плазмотроны и генераторы.

Принципиальная схема высокочастотного индукционного (ВЧИ) плазмотрона приведена на рис.1. [1] Ток индуктора 5, получающий питание от генератора 3 через токоподводы 6, наводит в ионизированном газе реагента кольцевой ток

и нагревает его. Отсутствие электродов в плазме определяет её чистоту в таком плазмотроне и целесообразность использования в процессах плазмохимии.

Энергия, выделенная в плазме, расходуется на поддержание её температуры (7-11·10<sup>3</sup>К) т.е. на компенсацию потерь, диссоциацию молекулярных газов, ионизацию атомов и на нагрев вновь поступающего холодного газа. Температура внутри плазмотрона распределена неравномерно (Рис.2). Кроме того, температура электронов несколько выше температуры тяжелых компонентов и зона высокой электронной температуры несколько больше зоны высоких температур тяжелых компонентов. Распределение температуры в ПХ реакторе зависит от его диаметра, длины, температуры стенки и параметров плазменного потока [2]

К настоящему моменту разработано большое количество конструкций индукционных плазмотронов, отличающихся схемой подачи плазмообразующего газа и способом термической защиты разрядной камеры (рис. 3) [3].

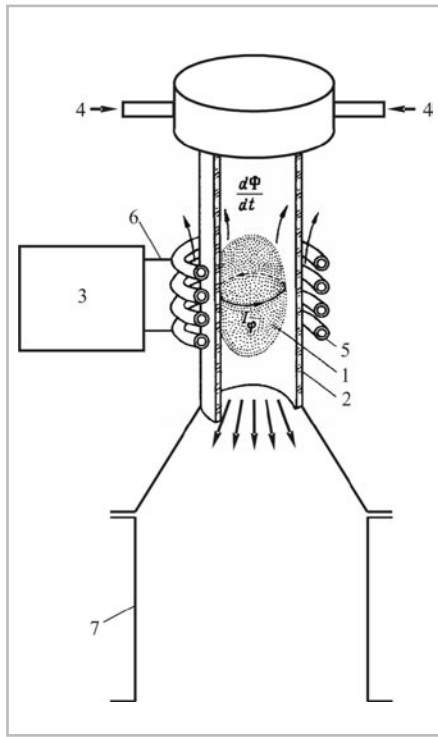
Выбор конструкции плазмотрона определяется требованиями конкретно технологического процесса. При этом учитывается, что плазмотроны с газовой термозащитой (Рис. 3а, 3в) имеют высокий к.п.д., обеспечивают особую чистоту разрядной зоны, но требуют большого расхода защитного газа. Плазмотроны с металлическими разрезными разрядными камерами (рис. 3г, 3д, 3и) обеспечивают надёжную термозащиту кварцевого

цилиндра, позволяющую работать с малыми расходами газа, но к.п.д. их ниже за счёт электрических потерь в металлических секциях.

Принципиальные схемы волноводных сверхвысокочастотных (СВЧ) плазмотронов приведены на рис. 4 [4]. Хотя создание пространственных СВЧ-разрядов и возможно, конструктивно значительно удобнее заключать СВЧ-разряд в экран. В этом случае в качестве плазмотронов используются прямоугольные или круглые волноводы, а также резонаторы при возбуждении в них соответствующих типов СВЧ-колебаний.

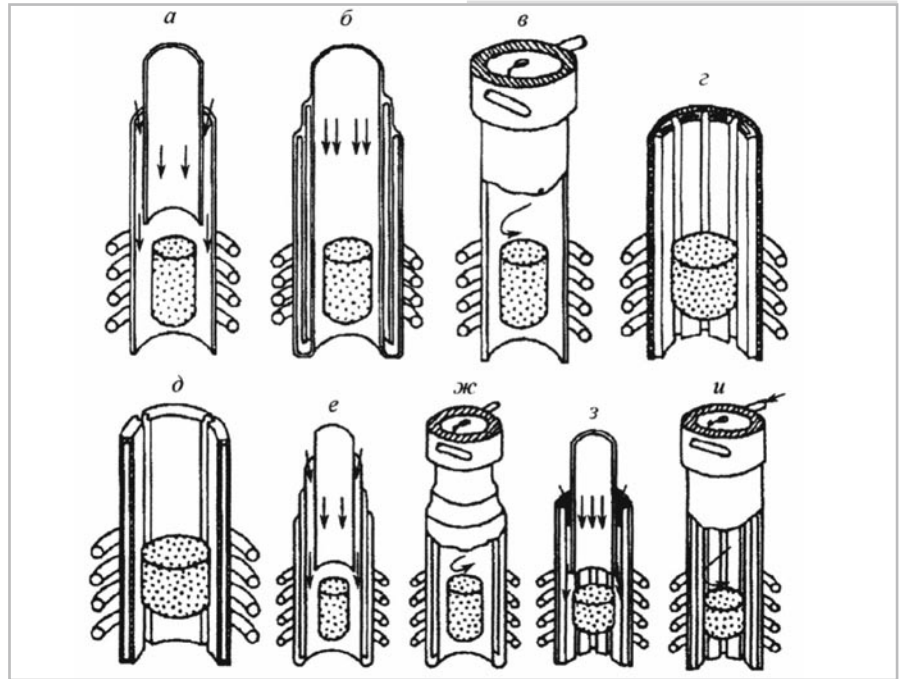
Широко распространены СВЧ-плазмотрон на волне типа Н10, (рис. 4а) реализуемый с помощью диэлектрической разрядной камеры, проходящей через широкую стенку волновода 5. Наличие диэлектрической разрядной камеры не дает основания надеяться на широкие технологические применения плазмотрона этого типа. Кроме того, в нем отсутствует электродинамическая стабилизация разряда на оси разрядной камеры. При изменении параметров плазмы весь разряд смещается с оси и прижимается к стенке разрядной камеры, вызывая ее разрушение.

В этом отношении более перспективны цилиндрические волноводы. В них возможно стабильное «горение» СВЧ-разряда по оси волновода как в диэлектрической разрядной камере, так и без нее непосредственно в металлическом волноводе. В последнем случае обычно достаточно электродинамической ►



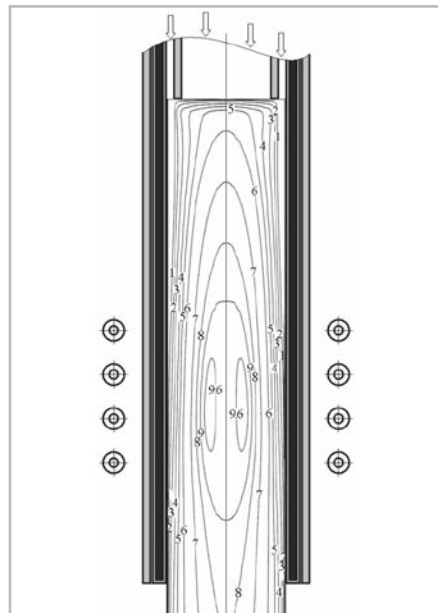
1 – плазменный разряд, 2 – разрядная камера, 3 – ВЧ генератор, 4 – ввод реагентов, 5 – индуктор, 6 – токоподводы к индуктору, 7 – плазмохимический реактора

**Рис. 1. Высокочастотный индукционный плазмотрон**



а – неохлаждаемая кварцевая камера, аксиальная газовая стабилизация; б – водоохлаждаемая кварцевая камера, несформированный аксиальный поток; в – неохлаждаемая кварцевая камера, вихревая стабилизация; г – охлаждаемая металлическая разрезная камера с кварцевым чехлом; д – охлаждаемая металлическая разрезная камера с тугоплавкими вставками; е – аксиальная стабилизация, кварцевая водоохлаждаемая камера; ж – вихревая стабилизация, кварцевая водоохлаждаемая камера; з – аксиальная стабилизация, металлическая разрезная охлаждаемая камера; и – вихревая стабилизация, металлическая разрезная охлаждаемая камера.

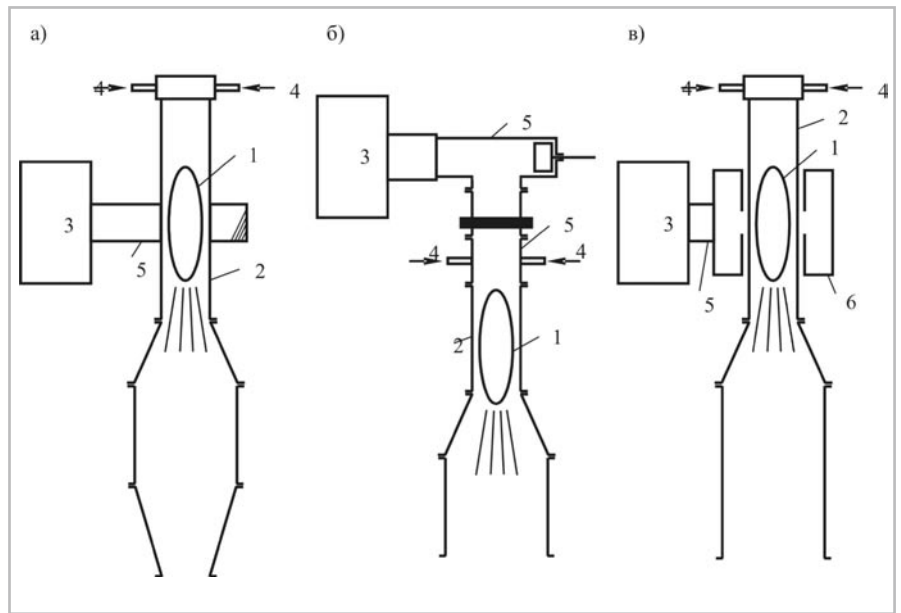
**Рис. 3. Основные типы ВЧИ-плазмотронов**



**Рис. 2. Типичное распределение температуры плазмы (в тыс. К) в ВЧИ плазмотроне**

стабилизации положения плазменного разряда, хотя иногда целесообразно осуществить дополнительную газодинамическую стабилизацию (рис. 4б).

Совмещая ось резонатора с осью разрядной камеры, в СВЧ-резонаторных системах, так же, как и в круглых волноводах, можно получить СВЧ-разряд, стабилизированный электродинамически на некотором расстоянии от стенок (рис. 4в)



1 – разряд; 2 – разрядная камера; 3 – СВЧ-генераторы; 4 – ввод реагентов; 5 – волновод; 6 – резонатор

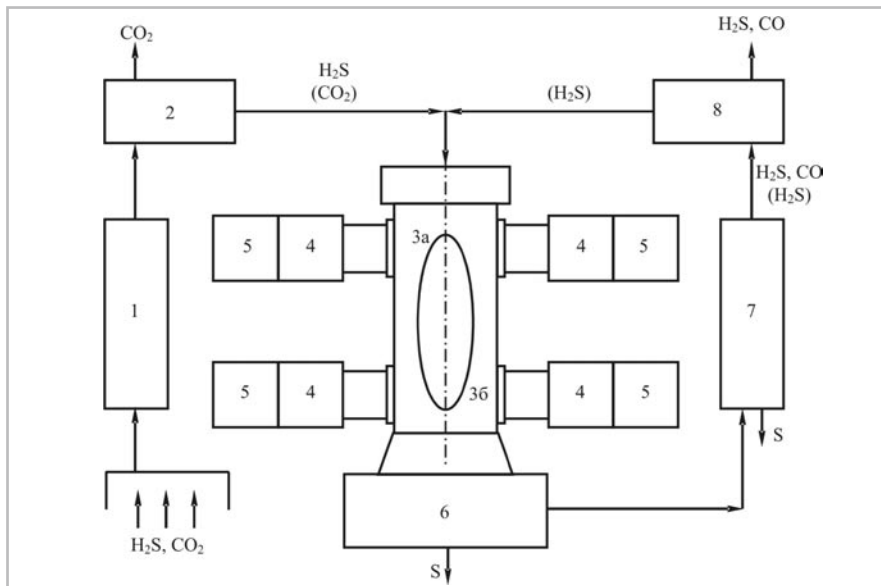
**Рис. 4. Волноводные (а, б) и резонаторные (в) СВЧ-плазмотроны.**

Основной особенностью плазмы СВЧ-разрядов является ее существенная неравновесность даже при атмосферном давлении. Поэтому наиболее перспективной областью использования СВЧ-разрядов является неравновесная плазмохимия. При этом следует помнить, что при повышении мощности СВЧ-разрядов размеры волноводов и резонаторов должны увеличиваться, поэтому необходим переход в длинноволновую часть СВЧ-диапазона.

**Плазмохимическая переработка сероводорода.**

Данная разработка прошла стадию опытно-промышленного внедрения на уровне производительности 500-1000 м<sup>3</sup>/час на Оренбургском газоперерабатывающем заводе.

Существует три основных отрасли промышленности, в которых остро стоит проблема переработки сероводорода. В первую очередь это газоперерабатывающая ▶



1 – узел очистки и осушки газа; 2 – узел мембранного разделения смеси «сероводород-углекислый газ»; 3 – плазмохимический блок, 3а и 3б – микроволновые плазмотроны; 4 – магнетронные генераторы; 5 – источники питания магнетронных генераторов; 6 – сероконденсатор; 7 – система очистки газа от серного аэрозоля; 8 – блок мембранного разделения смеси «водород – окись углерода – сероводорода»

Рис. 5. Блок-схема опытно-промышленного стенда мощностью 500 кВт частотой 915 МГц



Рис. 6 Микроволновый плазмотрон для опытно-промышленного стенда Оренбургского газоперерабатывающего завода; мощность 500 кВт, частота 915 МГц.

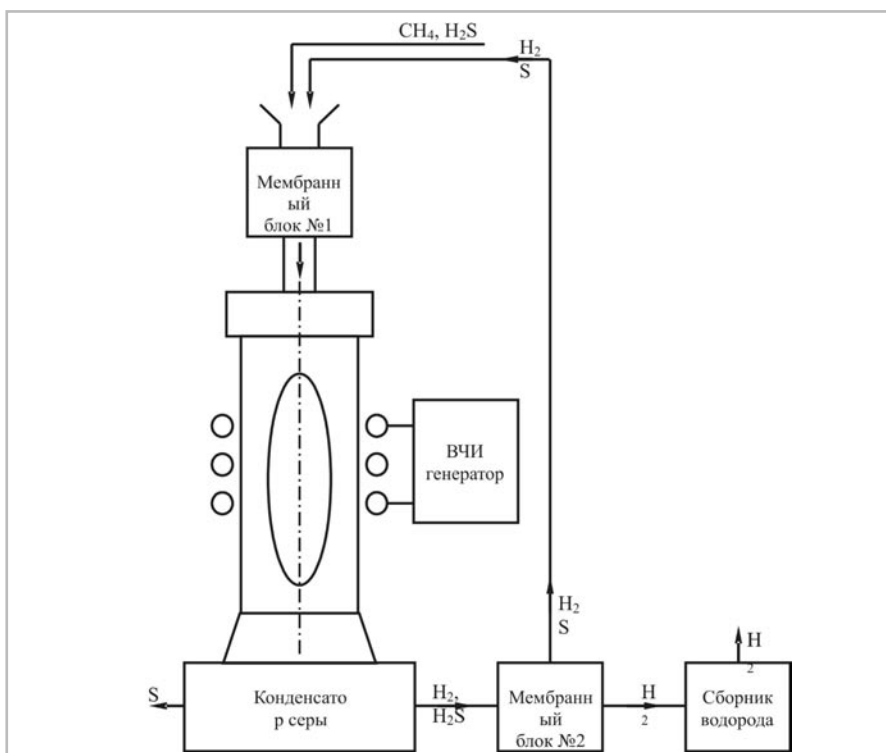


Рис. 7. Схема высокочастотного стенда для отделения и разложения сероводорода

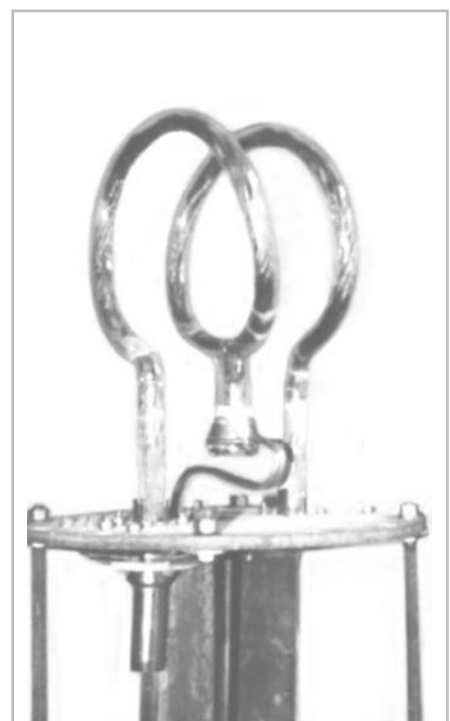


Рис. 8 Общий вид литцендратного индуктора.

промышленность. Концентрация сероводорода, сопутствующего природному газу, может быть очень велика. Так на Астраханском газоконденсатном месторождении она достигает 20-25%. Высокая токсичность сероводорода приводит к необходимости как тщательной очистки от него газовой фракции, так и полной его переработки. В странах СНГ открыто более ста месторождений сероводородсодержащего природного газа, которые согласно прогнозам оцениваются в  $10^{12} \text{ м}^3$  с содержанием сероводорода 1,5-25%.

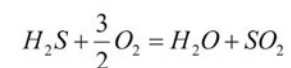
В нефтеперерабатывающей промышленности в процессе гидроочистки нефти от серы последняя связывается с водородом, образуя сероводород. Далее сероводород отделяется от газовых фракций нефтепереработки и либо утилизируется, либо (на нефтеперерабатывающих заводах малой мощности) сжигается на факеле.

По зарубежным данным в 1979 г. в США и Канаде из природных газов и нефтей было получено соответственно 4 и 6 миллионов тонн серы.

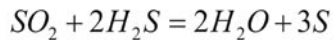
На предприятиях цветной металлургии при восстановлении металлов из их

сульфидов с помощью водородсодержащих восстановителей также образуется сероводород, который должен быть утилизирован.

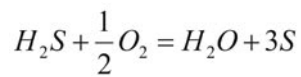
Традиционным методом переработки сероводорода является метод Клаусса. Это двухстадийный термокаталитический процесс. На первой стадии происходит окисление сероводорода кислородом с получением сернистого ангидрида как промежуточного продукта.



На второй стадии происходит полное восстановление серы:



Суммарный процесс Клаусса даёт в качестве продуктов серу и воду.



Процесс Клаусса экологически не чист, при его проведении возникают выбросы значительного количества сернистого ангидрида в атмосферу. Применение систем дополнительной очистки от сернистого ангидрида резко удорожает стоимость технологического оборудования. Процесс Клаусса даёт только серу в качестве своего продукта. Вторая ценная компонента сероводорода – водород тратится, переходя в воду. С точки зрения водородной энергетики процесс Клаусса абсурден, так как он переводит водород из слабо связанного в молекуле сероводорода состояния в сильно связанное состояние в молекуле воды. Из воды затем методами водородной энергетики получают водород, тратя значительные количества электрической энергии. Простейшие численные оценки подтверждают сказанное. Расход электроэнергии на диссоциацию сероводорода на водород и серу равен всего  $\Delta H = 0,21$  эВ на молекулу, а для диссоциации воды на водород и кислород та же величина  $\Delta H = 2,6$  эВ на молекулу.

Всё это определяет тот интерес, который проявляется к процессам полной диссоциации сероводорода на водород и серу:



Для этой цели предлагались разнообразные методы: электрохимические, термохимические, термокаталитические, фотокаталитические, фотохимические и, наконец, плазмохимические. [5,6]

По сравнению с другими альтернативными методами разработка плазмохимической диссоциации сероводорода в настоящее время наиболее продвинута и вышла, как отмечалось, на уровень опытно – промышленного внедрения. Плазмохимическая переработка сероводорода позволяет получать из исходного сероводорода оба продукта – серу и водород, причём с весьма низкими энергозатратами: энергозатраты  $0,5$  кВт.час/ $m^3$  водорода – это теоретический предел,  $1$  кВт.час/ $m^3$  – это сегодняшний практический результат. Получаемый при диссоциации сероводорода водород в газоперерабатывающей промышленности может рассматриваться как дополнительный ценный и дешёвый продукт газодобычи и газопереработки; в нефтеперерабатывающей промышленности и цветной металлургии полученный из сероводорода водород может восполнить тот водород, который был затрачен на стадиях гидроочистки нефти и восстановлению металлов из сульфидов, сделав эти технологии замкнутыми по этому расходному компоненту. Во всех случаях технология

плазмохимической переработки сероводорода является безотходной и экологически чистой.

Основными результатами лабораторных исследований плазмохимического процесса диссоциации сероводорода явились: достаточно низкие значения энергозатрат процесса (порядка  $1$  кВт.час/ $m^3$  водорода +  $1,4$  кг серы) и вывод о возможности промышленной реализации процесса.

#### Исследования процесса на опытно-промышленном стенде.

Опытно – промышленная отработка плазмохимического процесса диссоциации сероводородсодержащих газов осуществлена в опытно-технологическом цеху на площадке Оренбургского газоперерабатывающего завода.

Для проведения работ на Оренбургском газоперерабатывающем заводе ВНИИТВЧ создан два плазмохимических блока:

- мощностью  $500$  кВт частотой  $915$  МГц и
- мощностью  $600$  кВт частотой  $440$  кГц.

Блок-схема опытно-промышленного стенда с плазмохимическим блоком мощностью  $500$  кВт частотой  $915$  МГц приведена на рис.5 В состав стенда входят следующие основные узлы: узел очистки и осушки газа 1; узел мембранного разделения смеси «сероводород – углекислый газ» для обогащения её сероводородом 2; плазмохимический блок 3, мощностью  $500$  кВт, который состоит из двух микроволновых плазмотронов 3а и 3б.

Плазмохимический блок комплектуется четырьмя магнетронами 4 с источниками питания 5. После плазмохимического реактора установлены система сероконденсации 6, система очистки газа от серного аэрозоля 7 и блок мембранного разделения смеси «водород – окись углерода – сероводород» 8. Отделённый не прореагировавший сероводород вновь поступает на вход плазмохимического блока, рециркулирует и в конце концов полностью перерабатывается.

Основа плазмохимического блока – микроволновый плазмотрон, запитываемый от четырёх источников излучения по прямоугольным волноводам на типе волны  $H_{01}$ . Плазмотрон имеет два уровня, в каждом из которых расположены два подводных микроволновую энергию от магнетронных генераторов волновода, направленные навстречу друг другу. Все четыре волноводных тракта идентичны, длина каждого  $15$  м. Каждый магнетрон мощностью до  $250$  кВт имеет два волноводных вывода энергии. Вдоль по волноводному тракту расположены последовательно: магнетрон, сумматор микроволновой энергии для объединения двух волноводных выводов магнетрона в один (при равноплечности выводов по мощности и фазе излучения потери энергии в сумматоре пренебрежимо малы); направленный ответвитель для определения уровня отражённой мощности, необходимый для работы системы контроля и управления (при необходимости по

сигналу с направленного ответвителя срабатывала система блокировки при превышении допустимого уровня отражённой мощности); ферритовый циркулятор, препятствующий попаданию значительной отражённой мощности в переходных и пусковых режимах в магнетрон; фазовращатель и согласующее устройство для согласования волноводного тракта с плазмотроном; входной фланец плазмотрона.

Основным недостатком микроволновых плазмотронов, использующих тип волны  $H_{01}$  в прямоугольном волноводе является наличие диэлектрической (кварцевой или керамической) разрядной трубы. В любом случае наличие диэлектрического элемента в конструкции мощного плазмотрона снижает временной ресурс последнего. Необходимость в разрядной трубе в обсуждаемой микроволновой системе возникает из того факта, что в данной конструкции микроволновое излучение и газ распространяются по различным магистральям. Излучение распространяется по прямоугольному волноводу, разряд формируется в пересекающей волновод цилиндрической разрядной трубе, стенка которой должна быть прозрачной для микроволнового излучения. Цельнометаллическая конструкция, естественно, выглядит предпочтительнее. Ясно, что переход к цельнометаллической конструкции может быть осуществлен на пути совмещения устройств для распространения излучения и газа в единый конструкционный элемент. Первым условием для этого должно быть использование круглых волноводов и типов волн в них, которые возбуждаются излучением в прямоугольных волноводах с помощью несложных переходных устройств, т.е. волна типа  $H_{11}$ .

Для опытно-промышленного стенда на Оренбургском газоперерабатывающем заводе создана именно такая конструкция микроволнового плазмотрона на типе волны  $H_{11}$  в круглом волноводе мощностью  $500$  кВт частотой  $915$  МГц (рис. 6)

Стремление создать промышленный плазмохимический модуль большей единичной мощности в микроволновом плазмотроне связан с проблемой создания СВЧ-генератора большой единичной мощности. Суммирование мощностей от отдельных генераторов на единый плазмотрон помогает до известного предела в решении этой проблемы. В принципе возможно доведение уровня единичной мощности магнетронного генератора до  $1$  МВт на частоте  $0,9$  ГГц. Уменьшение частоты генератора также приводит к возможности увеличить мощность единичного плазмохимического модуля за счет увеличения при этом мощности единичного генератора. Радикальный вариант – вообще переход к другому частотному диапазону при выходе разработки на промышленный уровень.

Блок-схема опытно – промышленного стенда с плазмохимическим блоком мощностью  $600$  кВт частотой  $440$  кГц приведена на рис. 7 ►

Стенд состоял из высокочастотного генератора с колебательной мощностью 600 кВт, частотой тока 440 кГц, блока плазмотрона, включающего в себя плазмотрон, индуктор и конденсаторную батарею, входного №1 и выходного №2 мембранных блоков, конденсатора серы и сборника водорода. Часть неразложившегося сероводорода направлялась на повторную переработку. Плазмообразующим газом являлась смесь  $H_2S$  и  $CH_4$ . Инициирование разряда производилось в атмосфере аргона. С целью снижения потерь мощности в плазмотроне использовалась конструкция с кварцевой разрядной камерой и вихревой стабилизацией разряда (рис. 3в). Наружный диаметр трубы составлял 180 мм, длина 750 мм. Плазмообразующие газы подавались через 32 тангенциальных отверстия, выполненных в газоформирующей головке плазмотрона.

При разработке мощных ВЧ установок с индукционной плазмой важной задачей является минимизация омических потерь в индукторе, которые могут составлять 10 и более процентов от выходной мощности ВЧ установки, что является недопустимым с энергетической точки зрения.

Во ВНИИТВЧ был разработан и изготовлен для Оренбургского опытного стенда индуктор (рис. 8), в котором был применен литцендратный токоподвод. В этом случае единичная жила (трубка) индуктора заменяется многопроводной системой, состоящей из большого числа параллельных тонких проводов, перевитых таким образом, чтобы гарантировать протекание тока по всему поперечному сечению каждого проводника.

Расчеты и испытания индуктора показали, что омические потери в нем снижаются в 7 и более раз по сравнению с индуктором, изготовленным из медной трубки. Трудности, с которыми приходится сталкиваться при создании литцендратного индуктора, заключаются в подборе диэлектрического материала для водоохлаждаемого чехла, в который заключается токоведущая жила. В изготовленном индукторе был использован профилированный кварц.

На плазмохимическом блоке Оренбургского стенда отработано взаимодействие отдельных основных узлов блока и стенда между собой, подтвержден низкий уровень энергозатрат плазмохимического процесса переработки сероводородсодержащих газов; как при использовании СВЧ так и ВЧ плазменного оборудования на уровне 1 кВт.час на получение 1 м<sup>3</sup> водорода и 1,4 кг серы.

#### Заключение

На сегодняшний день решены принципиальные вопросы создания плазменно-мембранных установок для переработки сероводорода.

Испытания, проведенные на опытно-промышленных стендах, показали, что с помощью данного плазмохимического метода возможно проводить полную переработку сероводорода и при этом получать серу и водород с весьма низкими энергозатратами – порядка 1кВт\*час/м<sup>3</sup> водорода +1,4 кг серы.

Водород и сера в газоперерабатывающей и нефтяной промышленности могут рассматриваться как дополнительные ценные и сравнительно дешевые продукты переработки.

#### ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА:

1. Физика и техника низкотемпературной плазмы (под ред. С.В. Дресвина), М., Атомиздат, 1972 г.
2. С. Дресвин, Нгуен Куок Ши, Д. Иванов, В. Иванов, С. Брыков, Г. Эйленкриг. Расчет параметров высокочастотных индукционных (ВЧИ) плазмотронов, предназначенных для различных технологических процессов. Материалы международной научно-технической конференции «ЭЛТЕХ – 2001», С. Петербург, 2001 г., т.1, с.149 – 153.
3. С. Дресвин, А.А. Бобров и др. ВЧ и СВЧ плазмтроны. Новосибирск, «Наука», 1992 г.
4. В.Д. Русанов, А.А. Фридман, С.О. Мачерет «Эффект пространственной неравновесности при диссоциации сероводорода в неравновесной плазме. Доклады АН СССР, 1985 г. т.283 № 3 с.590-594.
5. А.З. Богаутдинов, В.К. Животов, В.Д. Русанов «Экспериментальные характеристики процесса диссоциации смеси сероводород-углекислый газ в СВЧ-разряде большой мощности на Оренбургском стенде. Сборник «Вопросы атомной науки и техники, серия АВЭ и ТМ; ИАЭ, 1987 г. вып.2, с.57-58.
6. В.Д. Русанов, В.Н. Иванов, В.К. Животов, С.И. Брыков «Экологические проблемы современной цивилизации. Проблемы и перспективы создания электротранспорта». Материалы Международной научно-технической конференции «Электротехнологии XXI века, Санкт-Петербург, 2001 г. ■