

Газовая сера: проблемы и пути решения

Эта статья – пятая в цикле предлагаемых публикаций по этой теме. Ее цель – анализ проблем при доочистке отходящих газов с установки получения серы методом Клауса, обсуждение и обоснование основных направлений, способствующих повышению эффективности процесса, улучшению его экологичности и технико-экономических показателей.

УДК 661.214

Проблемы доочистки хвостовых газов производства серы и пути их решения

Р.Л. ШКЛЯР, к.т.н., в.н.с.

В.А. МОКИН, к.т.н., зам. нач. лаб.

ООО «Газпром ВНИИГАЗ» (Россия, 142717, Московская область, Ленинский р-н, пос. Развилка). E-mail: vniigaz@vniigaz.gazprom.ru

И.А. ГОЛУБЕВА, д.х.н., проф. кафедры газохимии

Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина (Россия, 119991, Москва, Ленинский пр., д. 65). E-mail: Golubevaia@gmail.com

Проведен анализ различных методов доочистки хвостовых газов при производстве серы на установках Клауса. Рассмотрены и обоснованы главные направления улучшения качества доочистки, в первую очередь с точки зрения повышения экологических показателей процесса.

Ключевые слова: сера, сероводород, диоксид серы, процесс Клауса, отходящие газы, доочистка, реактор, катализатор, экология.

Необходимость в доочистке отходящих (хвостовых) газов от установок производства серы по методу Клауса диктуется санитарными требованиями и местными условиями строительства. На традиционной линии Клауса, состоящей из термической и двух-трех каталитических ступеней конверсии сероводорода, степень извлечения серы более 98% практически недостижима. Поэтому в большей части случаев в зависимости от местных условий и производительности требуется дополнять установки даже небольшой мощности узлами доочистки хвостовых газов от остаточных сернистых примесей

В настоящее время предложено множество способов доочистки хвостовых газов, но промышленное применение нашло ограниченное число.

Классификация процессов

Все процессы доочистки хвостовых газов по своей эффективности можно разделить на две группы:

I – процессы, обеспечивающие общую степень извлечения серы $98\% \eta < 99,5\%$;

II – процессы, обеспечивающие общую степень извлечения серы $99,5\% < \eta < 99,99\%$.

По своей технологической сущности все процессы можно отнести к четырем подгруппам:

a – процессы, основанные на углублении реакции Клауса;

b – процессы, основанные на селективном прямом окислении H_2S в серу с конденсацией паров серы в газофазном конденсаторе;

c – процессы, основанные на селективном прямом окислении H_2S в серу

в слое адсорбента-катализатора или в растворе, содержащем катализаторный комплекс;

d – процессы, основанные на превращении всех сернистых компонентов в один (H_2S или SO_2) и извлечении его из газа путем абсорбции.

Перечень процессов по данной классификации приведен в табл. 1.

Процессы подгруппы a

Суммарное уравнение процесса конверсии сероводорода в серу имеет вид:



Очевидно, что стехиометрические пределы превращения H_2S по реакции (1) могут быть выражены следующими уравнениями:

при избытке кислорода:

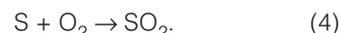
$$\eta_i = (1 - 0,5K_i/100)100\%; \quad (2)$$

при недостатке кислорода:

$$\eta_i = (1 - K_i/100)100\%; \quad (3)$$

η_i – степень конверсии серы, %; K_i – избыток кислорода (воздуха) против стехиометрической потребности, %.

Как следует из уравнений (2) и (3), работа с недостатком воздуха связана с большими потерями серы, чем работа при избытке воздуха. Это объясняется тем, что в предельном случае при недостатке 1 моля O_2 не конвертируется в серу 2 моля H_2S , а при избытке 1 моля O_2 окисляется 1 моль серы по реакции



На рис. 1 показана зависимость степени конверсии H_2S в серу в за-

висимости от избытка или недостатка воздуха (0 на абсциссе рис. 1 соответствует стехиометрическому расходу воздуха). Из рис. 1 следует, что общая степень конверсии сильно зависит от соблюдения соотношения O_2/H_2S , причем в области избытка воздуха снижение степени конверсии ниже, чем в области недостатка воздуха.

При этом в области высоких степеней конверсии серы $\eta \geq 99\%$, характерных для установок Клауса, оснащенных узлами доочистки хвостовых газов, величины η_i в зависимости от K_i могут с достаточной точностью рассчитываться по уравнениям (2) и (3).

Современные регулирующие системы позволяют регулировать соотношение O_2/H_2S с высокой точностью 0,5–1,0%. Поэтому даже при 100%-й степени конверсии на установке Клауса в случае стехиометрического расхода воздуха отклонения расхода на $\Delta A = 0,5\%$ от стехиометрического приводят, как видно из рис. 1, к снижению степени конверсии до 99,5% при $\Delta A = -0,5\%$ и до 99,7% при $\Delta A = +0,5\%$.

Таким образом, предельная общая степень конверсии H_2S в серу в процессе Клауса с использованием для доочистки хвостовых газов технологий группы 1а, основанных на углублении реакции Клауса, в среднем может составлять до 99,6%, а гарантированно (с учетом остальных потерь) – 99%.

Процессы подгруппы b

Ограничением по возможной степени извлечения серы в процессах этой подгруппы является унос паров из конденсаторов серы и неполная селективность прямого окисления H_2S в серу по реакции (1). Минимальная температура потока, покидающего конденсатор серы по условиям ее застывания не должна быть ниже 125 °С. Равновесное содержание паров серы в газе при этой температуре составляет 0,7 г/нм³, а потери паровой серы – до 0,2% от потенциала. Доля потерь в виде капель и тумана может составить до 0,5% [1]. Поэтому гарантированная общая степень извлечения серы в процессах типа Суперклаус, завершающей стадией которых является конденсация серы из потока хвостового газа, не может составлять более 99,3%.

Процессы подгруппы c

В процессах этой подгруппы типа Бивон/Стретфорд потери серы связаны в основном с неполной селективностью прямого окисления H_2S в серу. Эти процессы могут обеспечивать общую степень извлечения серы

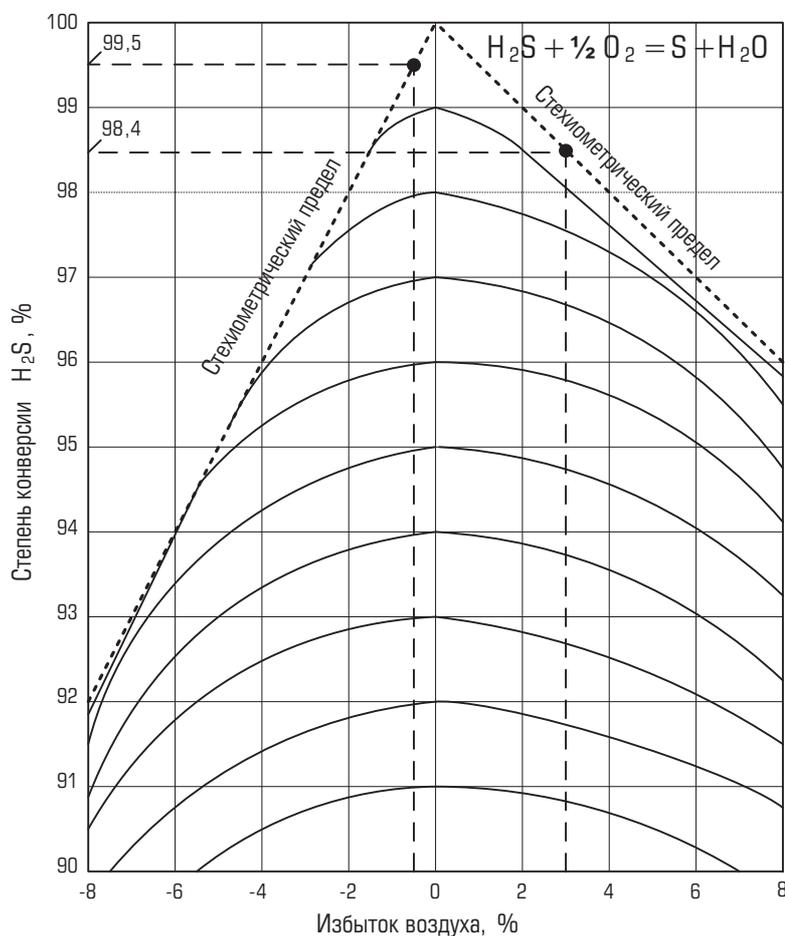
Таблица 1

Классификация процессов доочистки хвостовых газов

| Группа | Подгруппа | Наименование процесса | Общая степень извлечения серы, % | Число промышленных установок |
|--------|-----------|-----------------------|----------------------------------|------------------------------|
| I | a | Сульфрин, MCRC, CBA | 99+ | 50+ |
| I | b | Суперклаус, Modop | 99,25 | 2 |
| II | c | Бивон/Стретфорд | 99,8 99,9+ | 2 |
| II | d | BSR/МДЭА | 99,9+ | 20+ |
| | | Flexsorb SE Plus | 99,9+ | 11+ |
| | | SCOT | 99,9 | 100+ |
| | | Wellman-Lord | 99,9 | |
| | | Cansolv | 99,9 | |

Рис. 1

Зависимость степени конверсии H_2S в серу от избытка или недостатка воздуха



$\eta \geq 99,8\%$. Установка по этому способу была сооружена на второй очереди ОГПЗ, но после неудачных попыток эксплуатации демонтирована и заменена на процесс Сульфрин.

Процессы подгруппы d

С помощью этих процессов достигается наибольшая степень извлечения серы – до 99,9%. В РФ, как и за рубежом, наибольшее применение нашел процесс SCOT.

Процесс Сульфрин

Процесс Сульфрин является наиболее эффективным процессом подгруппы a и весьма широко применяется в промышленности. В настоящее время в мире работает более 50 установок Сульфрин в составе линий Клауса с единичной производительностью от 5 до 2000 т/сутки.

Сущность процесса Сульфрин заключается в проведении реакции Клауса



при пониженной температуре, благоприятной для смещения равновесия реакции (5) вправо. Реакция (5) протекает на мелкопористом катализаторе при температуре до 140 °С, то есть ниже температуры конденсации серы в порах катализатора.

Процесс Сульфрин разработан совместно фирмами SNPA и «Лурги». Это первый процесс, в котором применена температура ниже точки росы серы. Первая установка с активированным углем в качестве катализатора была пущена в местечке Лак (Франция) в 1970 году. Этот катализатор характеризовался высокой адсорбционной активностью по отношению к сернистым соединениям. Регенерация проводилась при температуре 500 °С инертным газом. Вследствие высоких температур регенерации требовалось применение легированных сталей. Вначале эффективность этого процесса быстро снижалась до 50–60%, и общая с установкой Клауса (96%) степень извлечения серы из H₂S едва достигала 98,0%. Постепенно после ряда усовершенствований степень конверсии была доведена на промышленных установках до 99% (совместно с Клаус-процессом с двумя каталитическими ступенями). Теоретически, как указывалось выше, с помощью этого процесса возможно достижение степени рекуперации серы в среднем до 99,6%. Преимуществом процесса является отсутствие коррозии (при условии надежной изоляции оборудования и трубопроводов технологического газа).

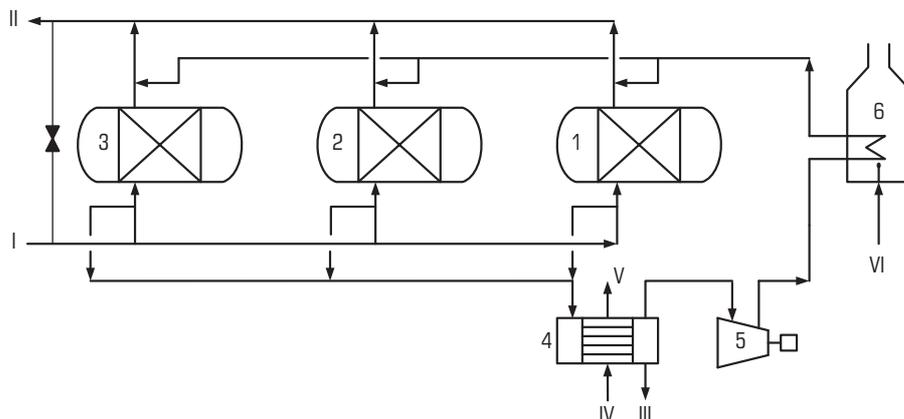
На рис. 2 представлена принципиальная технологическая схема процесса Сульфрин.

Отходящий газ из конденсатора после установки Клауса с температурой 400–410 К снизу вверх входит в два параллельно работающих реактора (1, 2) с двумя слоями алюмооксидных катализаторов в каждом. Первый снизу защитный слой – пропитанный сульфатом железа γ-Al₂O₃ для связывания содержащегося в технологическом газе кислорода (например, катализатор марки АМ фирмы «Рон-Пуленк»). Катализатор АМ рекомендуется использовать в количестве 30% от общего объема катализатора в реакторе. В качестве второго основного слоя служит катализатор из активированного оксида алюминия (например, марки А2-5).

Ввиду того что температура в реакторах ниже температуры точки росы серы, пары серы, поступающие с отходящим газом и образующиеся за

Рис. 2

Принципиальная схема процесса Сульфрин



счет реакции Клауса, адсорбируются в порах катализатора, дезактивируя его. В связи с тем, что из потока отходящего газа катализатором удаляется практически вся сера, равновесие реакции Клауса сдвигается в сторону полной конверсии H₂S и SO₂ в серу. Очищенный отходящий газ поступает в печь дожигания, где все содержащиеся еще в потоке газа сернистые соединения (H₂S, COS, CS₂), туман серы и пары сгорают, образуя SO₂. Концентрация их в пересчете на серу составляет, как правило, 0,1–0,2% об. (1000–2000 ppm). Часть очищенного отходящего газа газодувкой (5) направляется на печь подогрева (6), где за счет непрямого контакта с дымовыми газами сгорания топлива подогревается до 330–350 °С и с такой температурой поступает сверху вниз в третий реактор (3), находящийся в стадии регенерации (десорбции серы) и охлаждения. Газы регенерации удаляют в парообразном виде и направляют в конденсатор-коагулятор (4), где пары серы конденсируются. Сера сливается в жидком виде через гидрозатвор в емкость хранения, а газы с температурой 127 °С поступают на всас газодувки (5). В межтрубном пространстве конденсатора-коагулятора получают водяной пар давлением 0,4 МПа. При наличии реакторов достаточно большого объема процесс можно считать непрерывным, так как в этом случае переключение адсорберов со стадии катализа и адсорбции на стадию регенерации производится один раз в сутки. Для переключения реакторов служит специальная пневматическая арматура с программным устройством.

В конце стадии десорбции в газ регенерации подмешивается исходный кислый газ (до содержания в газе ре-

генерации примерно 5% H₂S) с целью восстановления сульфата алюминия. Для исключения потерь серы этот газ выводится затем через работающий на стадии адсорбции реактор.

После десорбции реактор переключается на цикл охлаждения. Охлаждение катализатора осуществляется путем циркуляции через адсорбер газа регенерации, минуя печь подогрева (6). Для более глубокого охлаждения катализатора и снижения тем самым потерь серы в современных установках предпочитают в конденсаторах-коагуляторах получать пар давлением до 0,2 МПа. Этот пар часто не находит технологического применения, и поэтому его после конденсации вновь возвращают в барабан конденсатора. Недостатком такого решения является потеря части генерируемого в процессе пара, а преимущество заключается в снижении выбросов SO₂ в атмосферу.

Так как способ Сульфрин в конечном счете представляет собой последнюю (холодную) ступень каталитического процесса Клауса, то очевидно, что катализатор чувствителен к тем же самым ядам, что катализатор реакторов установки производства серы и, в частности, к присутствию кислорода он даже будет более чувствителен, так как условия старения катализатора при низкой температуре и в присутствии очень малого количества H₂S здесь более благоприятны. Без специальных мер предосторожности содержание сульфата увеличивается во время циклов адсорбция-десорбция, и соответственно выход серы снижается.

При температуре регенерации 300 °С H₂S восстанавливает большую часть сульфатов, образовавшихся во время адсорбции, и таким образом возвращает катализатору исходную активность.

Систематическое исследование влияния кислорода на активность оксида алюминия, помещенного в реакторы Сульфрин, дало возможность заключить следующее [1]:

- в отсутствие кислорода степень конверсии уменьшается очень медленно в зависимости от содержания серы на катализаторе. Наилучшая степень конверсии была получена при наиболее низкой температуре;

- в присутствии кислорода степень конверсии в любом случае становится меньше. Этот ингибирующий эффект четко проявляется, начиная уже с очень небольшого содержания кислорода. Уровень выбросов $H_2S + SO_2$ зависит главным образом от содержания кислорода. Снижение активности может быть объяснено преобладанием кинетики сульфатации над кинетикой восстановления с помощью H_2S , присутствующего в газах, подлежащих очистке. Поэтому важным является цикл инъекции исходного кислого газа в газ регенерации с рециркуляцией этой обогащенной H_2S смеси с целью более полного десульфатирования катализатора;

- уже использованный катализатор оказывается намного чувствительнее к присутствию следов кислорода, чем новый (свежий).

Однако исключить содержание кислорода в технологических газах практически невозможно. Поэтому, как упоминалось выше, для защиты оксида алюминия в процессе Сульфрин применяют специальный катализатор АМ, представляющий собой оксид алюминия с нанесенным на него сульфатом железа, который переходит в сульфид железа при контакте с H_2S газа регенерации. Во время последующей адсорбции сульфид окисляется в сульфат при взаимодействии с кислородом, содержащимся в технологических газах. В свою очередь, сульфат восстанавливается регенерационным газом, с тем, чтобы вновь дать сульфид.

Процесс Сульфрин не требует крупных эксплуатационных затрат, кроме электроэнергии для газодувки и топлива для печи подогрева газа регенерации.

Капиталовложения в установку Сульфрин составляют примерно 60% от капиталовложений в установку Клауса с двумя каталитическими ступенями. В длительном режиме работы процесс гарантированно обеспечивает степень конверсии H_2S в серу 99,0% (Клаус+Сульфрин). В период, когда установка эксплуатируется на новом катализаторе и с

Таблица 2

Эффективность работы системы Клаус–Сульфрин на Астраханском ГПЗ (производительность 55–65 т серы в час)

| Сера в кислом газе, т/сутки | Конверсия в узле Клаус, % | Извлечение серы в узле Клаус, % | Конверсия после узла Сульфрин, % * | Эффективность дожига остаточных сернистых соединений, % |
|-----------------------------|---------------------------|---------------------------------|------------------------------------|---|
| 60 | 96,4 | 96,2 | 99+ | 99+ |

*По анализам газа на выходе из узла Сульфрин.

точностью поддержания соотношения $O_2/H_2S \pm 0,5\%$, от стехиометрии обеспечивается степень конверсии H_2S до 99,6%.

Усредненные фактические данные по эффективности работы системы Клаус–Сульфрин производительностью 55–65 т серы в час на Астраханском ГПЗ приведены в табл. 2 (%).

Как видно из табл. 2, сочетание установки Клауса с узлом доочистки Сульфрин может устойчиво обеспечить степень конверсии сероводорода в серу 99%.

В части усовершенствования процесса отметим следующее:

- последними исследованиями установлена нецелесообразность использования защитного катализатора АМ [2]. Это объясняется тем, что содержание кислорода в технологическом газе настолько мало (20–80 ppm), что не влияет на активность алюмооксидного катализатора в течение всего срока службы. Напротив, искусственное снижение высоты работающего слоя А2-5 за счет защитного катализатора АМ-131 приводит к ухудшению работы реакторов Сульфрин.

- потери серы в процессе могут достигать 1,5%. Эти потери распределяются примерно следующим образом: на долю паров и капельного уноса серы с отходящими газами приходится более 50%, на долю $COS + CS_2$ – 13%, остальное – $H_2S + SO_2$. Для снижения этих потерь необходимо поддерживать минимально возможную температуру отходящего газа и максимально возможную точность подачи воздуха в систему – около +0,5% от стехиометрической потребности. Следует также уменьшить продолжительность цикла адсорбции.

Перед узлом Сульфрин технологический газ охлаждают в экономайзере (водяном холодильнике). Этот аппарат подвержен сильной коррозии, и поэтому целесообразно использовать котел-утилизатор с выработкой пара низкого давления около 0,2–0,25 МПа абс. Потери тепла при таком решении можно исключить за

счет использования этого пара для подогрева питательной воды для котлов-утилизаторов.

Процессы типа SCOT

Эти процессы основаны на превращении всех сернистых компонентов в один (H_2S или SO_2) и извлечении его путем хемосорбции. Поэтому эффективность процессов не зависит от соотношения расхода потоков кислый газ/воздух, технология позволяет практически полностью извлечь из хвостового газа остаточный сероводород и характеризуется очень высокой эффективностью.

Первая промышленная установка по технологии SCOT (Shell Claus Off-Gas Treating) была введена в эксплуатацию в 1973 году в Калифорнии (США). К 1993 году в мире насчитывалось уже более 150 установок, то есть этот способ сейчас является самым распространенным методом очистки хвостовых газов Клауса [3].

Процессы, основанные на дожиге всех остаточных сернистых соединений до SO_2 , нашли ограниченное применение из-за сложности, высокой скорости коррозии стали, образования отходов. Их применяют очень редко, главным образом на НПЗ, где уже имеется производство серной кислоты, или на предприятиях цветной металлургии. Основная масса установок в мире работает по технологии восстановления остаточных сернистых соединений до H_2S .

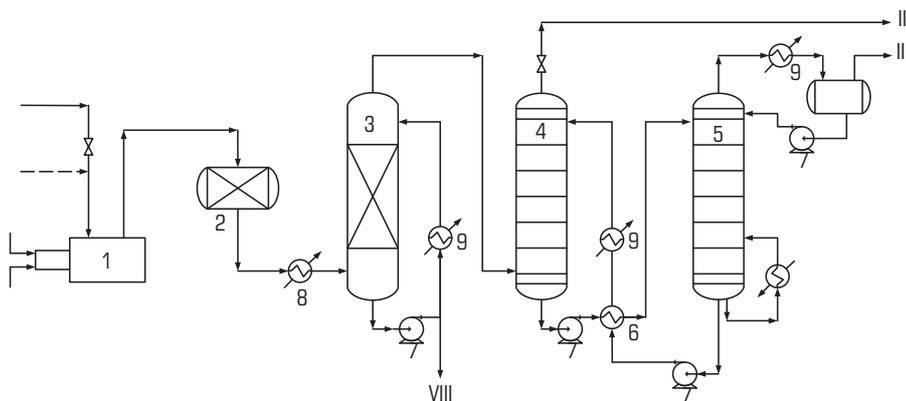
На рис. 3 представлена принципиальная технологическая схема процесса SCOT.

По технологии SCOT в настоящее время запатентован целый ряд процессов. Эти процессы характеризуются весьма высокой эффективностью и в основном различаются гарантированной остаточной концентрацией H_2S в очищенном газе, которая может составлять от 400 до 10 ppmv.

Все процессы построены на одном принципе, а различия заключаются в используемом абсорбенте и некоторых конструктивных особенностях.

Рис. 3

Принципиальная схема процесса SCOT



Строго говоря, в процессе может использоваться любой сколько-нибудь селективный по отношению к абсорбции H₂S из смеси с CO₂ поглотитель.

Однако, поскольку кислый газ из раствора SCOT рециркулирует в сырьевой газ Клауса, важно, чтобы концентрация CO₂ в этом рециркулирующем газе была минимальной. В противном случае в поступающей на установку смеси исходного газа и газа рециркуляции возрастет концентрация CO₂, что ограничит производительность установки по целевому продукту – сере.

Зависимость расхода газового потока и концентрации в нем H₂S на входе в установку Клауса после смешения с газом рециркуляции можно оценить по уравнениям [4]:

$$V = V_{H_2S}^0 \cdot 1,052 \left(\frac{K_p}{K_o} + Y_o \cdot \frac{1}{1-a} \right);$$

$$Y_{H_2S} = 100 \frac{1}{1,052 \left(1 + \frac{Y_o K_o}{1-a K_p} \right)},$$

где V_{H₂S}⁰ – объемный расход H₂S в исходном кислом газе; V – расход кислого газа на входе в установку Клауса (после смешения с рециркулирующим газом), кмоль/час; K_p, K_o – степень извлечения серы на установке Клауса + узел очистки хвостового газа и в узле Клауса соответственно; Y_o – отношение объемных концентраций CO₂ к H₂S в исходном газе; a – степень извлечения CO₂ из газа в блоке селективной абсорбции.

Например, при переработке кислого газа с исходным составом CO₂ – 47%, H₂S – 47%, H₂O – 6%, при K_p = 0,998 и K_o = 0,96 концентрация H₂S на входе в термическую ступень за счет возврата газа рециркуляции снизится до 44,5% при селективности

извлечения CO₂ 15% (a = 0,15) и до 40% при a = 0,3. Одновременно произойдет увеличение объема кислых газов на 14 и 27% соответственно. Поэтому для низкоконцентрированных кислых газов технология типа SCOT может оказаться непригодной из-за чрезмерного снижения концентрации сероводорода в поступающем в термическую ступень газе.

По практическим соображениям, следует считать, что максимально допустимая степень соабсорбции CO₂ не должна превышать 15%.

По сравнению с другими, менее эффективными способами процессы типа SCOT имеют следующие недостатки:

- высокие капитальные затраты;
- большой расход энергоресурсов (воды, топливного газа, электроэнергии);
- использование дорогих расходных материалов (катализатор гидрирования, абсорбент H₂S).

Первоначальная версия процесса SCOT была разработана в начале 70-х годов фирмой Shell, Нидерланды [5] и ориентировалась на применение в качестве абсорбента H₂S раствора диизопропаноламина (ДИПА). Гарантированная остаточная концентрация H₂S в очищенном газе при работе на этом абсорбенте составляет 400 ppm, общая степень извлечения серы – 99,9%.

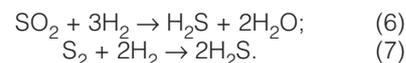
После десорбции H₂S с некоторым количеством CO₂ возвращается на вход установки Клауса.

Процесс можно разбить на три технологические стадии: разогрев отходящего газа и восстановление сернистых соединений до H₂S, охлаждение реакционного газа, абсорбция H₂S и регенерация абсорбента.

Отходящий газ после последнего конденсатора установки Клауса с

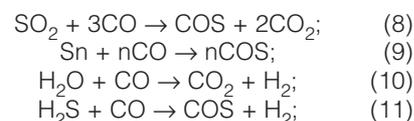
температурой 400–410 К нагревается в печи (1) путем смешения с горячим газом-восстановителем примерно до 670 К и подается в реактор (2), заполненный алюмокобальтмолибденовым катализатором, широко используемым в нефтехимии.

В реакторе все соединения серы и сера переводятся в H₂S. Важнейшие реакции:



При избытке H₂ реакция восстановления протекает в технологическом газе почти полностью (остаточное содержание SO₂ менее 10 ppm).

В присутствии оксида углерода возможны следующие побочные реакции:



COS и CS₂, присутствующие в технологическом газе и образующиеся по реакциям (16) и (18), гидролизуются почти до достижения термодинамического равновесия с образованием H₂S, вследствие чего их остаточное содержание не превышает 100 ppm по объему.

За восстановительным реактором (2) технологический газ охлаждается в котле-утилизаторе (8) до температуры 473 К (с получением пара среднего давления), а затем непосредственным контактом в скруббере (3) с охлаждающей водой его температура доводится до 320–330 К. Конденсат (реакционная вода) направляется на установку отдувки H₂S и других газов, которые возвращаются на установку Клауса. Покидающий скруббер газ под собственным давлением (или газодувкой) нагнетается в абсорбер (4), где H₂S поглощается раствором селективного амина. За абсорбером технологический газ содержит менее 400 ppm (об.) соединений серы, в основном H₂S, и после обработки в печи дожига выводится в атмосферу.

Насыщенный H₂S абсорбент регенерируется в десорбере (5), а газ десорбции (H₂S и CO₂) возвращается на установку Клауса. Десорбция кислых компонентов может производиться совместно с десорбцией на установках извлечения H₂S и CO₂ из природного и попутного газа, при этом капиталовложения в установку доочистки значительно снижаются (каскадный процесс).

Капиталовложения в процесс по различным данным составляют 70–100% от капиталовложений в установ-

ку Клауса. Если же проектируется каскадный процесс, то они составляют 60–75% от капиталовложений в установку Клауса [3].

Кроме выводимой из системы конденсационной воды, этот процесс не создает дополнительных проблем с точки зрения охраны окружающей среды. Процесс SCOT особенно рекомендуется применять в тех случаях, когда отходящий газ установки Клауса содержит большие количества COS и CS₂ и значительные изменения по количеству и составу газа затрудняют оптимальное ведение процесса на установке Клауса.

Имеется и ряд других преимуществ процесса:

- высокая надежность функционирования процесса: обследование 20 установок SCOT, работающих в среднем по 2,5 года, показало, что 12 из них не имели ни одного простоя, а другие имели не более 1% в год незапланированных остановок, связанных с техобслуживанием оборудования;

- катализатор гидрирования работает 5–7 лет. Используют обычные катализаторы гидрирования, например BASF M 8-10, Shell 524 и Shell 534, отечественный ГО-70;

- на многих действующих установках в качестве абсорбента используется водный раствор МДЭА. Исследование, проведенное на 18 установках SCOT, показало, что ежегодный расход растворителя составляет лишь 8% от загрязненного в систему амина;

- кислая вода, образовавшаяся в результате конденсации водяных паров из отходящих газов установки Клауса, обычно имеет pH около 6–8. Регулирование pH, например инъекцией аммиака, при нормальной эксплуатации не требуется. После удаления из кислой воды растворенных газов (H₂S, CO₂, NH₃) конденсат можно использовать в качестве подпитки для закрытых охлаждающих систем или даже в качестве подпитки цикла питательной воды для котлов.

При низком содержании CO₂ в кислом газе рециркулирующий газ почти не влияет на работу установки Клауса. При увеличении содержания CO₂ в газовом сырье он становится заметным разбавителем исходного кислого газа.

Были запатентованы разновидности процесса на других абсорбентах:

- Бивон/Стретфорд. Процесс основан на проведении реакции окисления сероводорода в жидкой фазе раствором Стретфорд на основе соды Na₂CO₃. Процесс включает три ступени обработки газа: охлаждение, удаление сероводорода в секции

Таблица 3

Характеристика абсорбентов

| Наименование | Соабсорбция CO ₂ , % | Коррозия в присутствии кислорода |
|--------------|---------------------------------|----------------------------------|
| ДЭА | 30 | Низкая |
| ДИПА | 20 | Низкая |
| Сульфинол-М | 15 | Умеренно высокая |
| МДЭА | 10 | Высокая |

Стретфорд и нейтрализация сточных вод. Остаточная концентрация H₂S в очищенном газе до 250 ppm. Крупная промышленная установка по данному способу была сооружена на второй очереди ОГПЗ, но не прошла пробной эксплуатации, была демонтирована и заменена на процесс Сульфрин.

- Флексорб SE Плюс фирмы Exxon, абсорбент Флексорб (на основе «затрудненных» аминов); остаточная концентрация H₂S в газе – до 10 ppm. Такой газ может сбрасываться в атмосферу без дожигания. Общая степень извлечения серы в процессе – до 99,99%.

- Cansolv, абсорбент Селексол (диметиловый эфир полиэтиленгликоля) для варианта сжигания хвостовых газов и извлечения из них 100% SO₂.

Как уже отмечалось, повышение степени извлечения серы в абсорбере SCOT возможно также за счет некоторых конструктивных изменений схемы, направленных на углубление регенерации раствора. Такая версия традиционного процесса SCOT, обеспечивающая остаточную концентрацию H₂S в очищенном газе до 50 ppm, описана в работе [3].

Рекомендации по повышению эффективности процесса SCOT и снижению капитальных и эксплуатационных затрат

Часть не извлеченной в процессе серы приходится на долю сераорганических компонентов хвостового газа – COS и CS₂, которые не поглощаются аминами.

На Co-Mo катализаторе в реакторе SCOT COS гидролизует на 90%, а CS₂ практически полностью. Причиной неполной конверсии является высокая температура и высокая концентрация CO₂ в газе, которые смещают реакцию гидролиза COS в обратном направлении.

Для удаления из газа COS более чем на 99% требуется установка дополнительного реактора гидролиза COS при более низкой температуре.

Эксплуатационные затраты в процессе зависят от типа выбранного сорбента. Чем больше соабсорбция

CO₂, тем выше затраты. В табл. 3 приведены ориентировочные данные по соабсорбции CO₂ в абсорбере SCOT различными поглотителями при обычных условиях абсорбции.

Значительно уменьшить капитальные затраты можно за счет каскадирования процесса, то есть при использовании общего абсорбента и одного регенератора для установок сероочистки газа и SCOT.

В этом случае может быть получена экономия в капиталовложениях около 25%, а в эксплуатационных затратах – около 30%. Однако следует иметь в виду и некоторые негативные последствия от каскадирования процессов. В частности, при общей системе циркуляции раствора он будет загрязняться примесями из основного потока очищаемого газа, то есть в абсорбер SCOT будет подаваться не столь чистый раствор, как в обычной версии процесса.

Кроме того, каскадирование с применением МДЭА не рекомендуется при очистке на основной установке газов, содержащих O₂ и HCN. В этом случае более предпочтительно применение ДИПА, поскольку O₂ создает с МДЭА проблемы коррозии, а HCN способствует усиленной деградации МДЭА.

При проектировании отделения доочистки SCOT необходимо предусматривать установку фильтров в системе рециркуляции воды скруббера и в системе рециркуляции амина.

Система циркуляции амина автономной установки SCOT является чистой и быстро пассивируется, благодаря чему оборудование не подвергается сильной коррозии. Поэтому для такой установки достаточен лишь небольшой механический фильтр, включаемый в работу в течение непродолжительного времени после пуска установки, когда происходит пассивация металла.

В случае каскадированной установки аминный раствор является более загрязненным коррозионно-активными примесями. Поэтому эта система должна включать механический фильтр и фильтр из активного угля.

Таблица 4

Экономические показатели процессов, %

| Наименование | Клаус | Суперклаус | Сульфрин | MCRC | СВА | Гидросульфрин | Modop | Cansolv | SCOT | Бивон |
|--------------------------|-------|------------|----------|------|------|---------------|-------|---------|------|-------|
| Степень извлечения серы | 96 | 98,4 | 98,9 | 98,9 | 98,9 | 99,6 | 99,6 | 99,9 | 99,9 | 99,99 |
| Капитальные затраты | 100 | 5 | 53 | 7 | 5 | 67 | 175 | 98 | 100 | 120 |
| Эксплуатационные затраты | 100 | 17 | 50 | 47 | 50 | 55 | 200 | 110 | 175 | 160 |

Наиболее подверженной коррозии частью установки SCOT является колонна с системой циркуляции охлаждающей воды. Обычно вода в этой системе является чистой, за исключением короткого периода после пуска установки, когда происходит пассивация металла. Здесь нужна только механическая очистка раствора в основном от FeS. Фильтр необходим также при нарушениях работы установки, когда SO₂ попадает в секцию охлаждения и, реагируя в воде с H₂S, образует элементарную серу, которую необходимо вывести из системы циркуляции охлаждающей воды.

Важной особенностью Co-Mo катализатора SCOT является необходимость его предварительного сульфидирования сероводородом. Иногда, особенно для местности с очень жест-

кими экологическими ограничениями, например в случае, если установка Клауса не может быть запущена в работу без установки SCOT, рекомендуется взамен H₂S для сульфидирования Co-Mo катализатора использовать диметилдисульфид (ДМДС). ДМДС поставляется в жидком виде и перед смешением с поступающим в реактор газом его испаряют в паровом нагревателе. В остальном процедура предварительного сульфидирования аналогична стандартной. Обычно из-за дороговизны и токсичности ДМДС стараются не применять.

Для удешевления установки из схемы иногда исключают котел-утилизатор после реактора гидрирования. Это объясняется тем, что в котле-утилизаторе снимается только 20% от общего тепла потока, и поэтому в от-

сутствие котла нагрузка на охлаждающий скруббер увеличивается незначительно.

Экономические показатели процессов

В табл. 4 приведены результаты оценки технико-экономических показателей ряда процессов применительно к линии производства серы мощностью 25 тыс. т в год, работающей на кислом газе, содержащем 67% H₂S и 33% CO₂ [6]. Все эксплуатационные и капитальные затраты приведены в относительных величинах к установке Клауса, на которой эти затраты равны 100%.

Экономичность применения того или иного процесса доочистки должна обосновываться в каждом конкретном случае путем сравнения ряда вариантов. 

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грунвальд В.Р. Технология газовой серы. М.: Химия, 1992.
2. Махošвили Ю.А., Филатова О.Е., Кисленко Н.Н. и др. Использование защитных катализаторов на установках получения серы // Газовая промышленность. 2002. № 6. С. 76–78.
3. Lagas I.A. Recent developments in SCOT tail gas technology. Presented at «Sulphur-93», Int. Conf., April 4–7, 1993, Hamburg, Germany.
4. Шкляр Р.Л. Расчет рециркуляционной схемы доочистки хвостового газа процесса Клауса // Промышленная и санитарная очистка газов. 1981. № 5.
5. Naber I.E., Wesselingh, Groenendaal W., Chem. Ing. Progr., 1983, v. 69, no. 12, pp. 29–34.
6. Strickland J.F. at all, Sulphur 2000, San Francisco, USA, 29 Oct – 1 Nov.

THE PROBLEM OF TAIL GAS CLEANUP OF SULFUR PRODUCTION AND WAYS OF THEIR SOLUTION

Shklyar R.L., Cand. Sci. (Tech.), Leading Researcher

Mokin V.A., Cand. Sci. (Tech.), Depute Head of the Laboratory

Gazprom VNIIGAZ (pos. Razvilka, Leninsky district, Moscow Region, 142717, Russia). E-mail: vniigaz@vniigaz.gazprom.ru

Golubeva I.A., Dr. Sci. (Chem.), Prof. of the Department of Gaschemistry

Gubkin Russian State University of Oil and Gas (65, korp.1, Leninskiy prosp., 119991, Moscow, Russia). E-mail: Golubevaia@gmail.com

ABSTRACT

The analysis of the different methods of tail gas cleanup has been performed at the sulfur production by the Claus units. As well as the main directions of improving the quality of cleanup have been considered and proved, primarily from the point of view of improving the environmental performance of the process.

Keywords: sulfur, hydrogen sulfide, sulfur dioxide, Claus process, off-gases, cleanup, reactor, catalyst, ecology.

REFERENCES

1. Grunval'd V.R. *Tekhnologiya gazovoy sery* [Gas sulfur technology]. Moscow, Khimiya Publ., 1992.
2. Makhoshvili Yu.A., Filatova O.Ye., Kislenco N.N. The use of the guard catalysts on the sulfur production units. *Gazovaya promyshlennost*, 2002, no. 6, pp. 76–78 (In Russian).
3. Lagas I.A. Recent developments in SCOT tail gas technology. Proc. “Sulphur-93” International Conference. Hamburg, 1993.
4. Shklyar R.L. The recycling scheme calculation of the tail gas cleanup of Claus process. *Promyshlennaya i sanitarnaya ochistka gazov*, 1981, no. 5 (In Russian).
5. Naber I.E., Wesselingh, Groenendaal W. *Chem. Ing. Progr.*, 1983, vol. 69, no. 12, pp. 29–34.
6. Strickland J.F. Proc. Sulphur 2000. San Francisco, 2000.