

Производство газовой серы на Оренбургском ГПЗ, анализ проблем и предлагаемые решения

И.А. Голубева, А.Ш. Гареева

Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) им. И.М. Губкина, 119991, Москва, Россия
ORCID: 0000-0002-4879-1214, E-mail: Golubevaia@gmail.com
E-mail: alina_gareeva-97@mail.ru

Резюме: Проведен анализ основных проблем производства газовой серы на Оренбургском ГПЗ. Предложена модернизация процесса Sulfreen - доочистки отходящих газов с установки Клауса. На основании фактических данных завода проведены расчеты материальных балансов процесса Sulfreen до и после внесения предлагаемых технологических изменений. Рассмотрены проблемы узла дегазации серы и рекомендован вариант его реконструкции. Обоснована актуальность утилизации серы в строительной индустрии.

Ключевые слова: сера, Sulfreen, доочистка, аммиак, дегазация, строительные материалы, серобетон.

Для цитирования: Голубева И.А., Гареева А.Ш. Производство газовой серы на Оренбургском ГПЗ, анализ проблем и предлагаемые решения // НефтеГазХимия. 2019. № 1. С. 44–47.

DOI:10.24411/2310-8266-2019-10108

GAS SULFUR PRODUCTION AT THE ORENBURG GAS PROCESSING PLANT, PROBLEM ANALYSIS AND PROPOSED SOLUTIONS

Irina A. Golubeva, Alina Sh. Gareeva

Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University), 119991, Moscow, Russia
ORCID: 0000-0002-4879-1214, E-mail: Golubevaia@gmail.com
E-mail: alina_gareeva-97@mail.ru

Abstract: The analysis of the main problems of production of gas sulfur at the Orenburg gas processing plant. Proposed ways to reconstruct the process "Sulfreen" - aftertreatment of exhaust gases from the installation of Claus. Based on the actual factory data, the material balances of the "Sulfreen" process were calculated before and after making the proposed technological changes. The problems of the sulfur degassing unit are considered and the variant of its reconstruction is recommended. The relevance of sulfur utilization in the construction industry is substantiated.

Keywords: sulfur, Sulfreen, additional treatment, ammonia, degassing, building materials, sulfur concrete.

For citation: Golubeva I.A., Gareeva A.Sh. GAS SULFUR PRODUCTION AT THE ORENBURG GAS PROCESSING PLANT, PROBLEM ANALYSIS AND PROPOSED SOLUTIONS. Oil & Gas Chemistry. 2019, no. 1, pp. 44–47.

DOI:10.24411/2310-8266-2019-10108

Совершенствование процесса доочистки отходящих газов с установки Клауса

В настоящее время процесс Клауса является наиболее перспективным процессом получения серы из кислых газов в экологическом, технологическом и экономическом аспектах. Процесс решает проблемы утилизации сероводорода, позволяя получить ценный продукт - газовую серу. Однако получение газовой серы может сопровождаться токсичными выбросами отходящих газов в атмосферу, поэтому необходима их доочистка [1, 2]. На Оренбургском ГПЗ процессом доочистки отходящих газов с установки Клауса является Sulfreen, основанный на продолжении каталитической стадии процесса Клауса.

Процесс Sulfreen имеет ряд преимуществ перед другими способами доочистки: низкий расход энергии, относительно низкая стоимость – 30-45% от стоимости установки Клауса, отсутствие сточных вод, простота технологической схемы.

Наряду с очевидными достоинствами процесса имеются недостатки [3]:

- необходимость поддерживать мольное соотношение $H_2S:SO_2 = 2:1$ в отходящих газах перед доочисткой;
- большой расход катализатора;
- малая гибкость установок по изменению количества и качества поступающих на очистку газов;
- отсутствие превращений COS и CS_2 , следовательно, эти соединения после печи дожига в виде SO_2 уходят через дымовую трубу в атмосферу.

Более совершенным процессом из этой группы методов доочистки является Oxysulfreen, который позволяет повысить степень извлечения серы до 99,8% и не зависит от соотношения сероводорода и диоксида серы в отходящих с установок Клауса газах. Повышение степени очистки обеспечивается переводом COS, CS_2 , паров серы в утилизируемый H_2S . Но затраты на строительство установки Oxysulfreen составляют до 110% от затрат на строительство установки Клауса [1].

Процессы типа SCOT, основанные на гидрировании всех сернистых соединений до H_2S , характеризуются высокой эффективностью, так как позволяют практически полностью извлечь из хвостового газа остаточные сернистые соединения, характеризуются также высокой надежностью функционирования процесса, долговечностью работы катализатора гидрирования [4].

Однако по сравнению с другими, менее эффективными способами процесс SCOT имеет серьезные недостатки: высокие капитальные затраты, большой расход энергоресурсов, использование дорогих материалов (катализатор гидрирования, абсорбент H_2S) [4].

С целью оптимизации процесса доочистки отходящих с установки Клауса газов на Оренбургском ГПЗ нами был проведен расчет материального баланса процесса Sulfreen по средним годовым данным установки. По итогам расчетов на установку доочистки поступает газ, соотношение

H_2S/SO_2 в котором равно 0,76/1. Ниже приведены результаты проведенных расчетов (табл. 1, 2).

Конверсия доочистки по регламенту/проекту = 90,00%. Фактическая средняя конверсия за январь-июнь 2017 года равна 89,87% [5, 8].

В связи с тем что количество молей диоксида серы превышает количество молей сероводорода, предлагается провести гидрирование отходящих газов с установки Клауса перед установкой Sulfreen для превращения части диоксида серы и серооксида углерода в сероводород, что позволит практически полностью убрать из отходящих газов эти примеси за счет их взаимодействия с образованием серы.

Ниже представлены результаты расчета материального баланса процесса гидрирования (табл. 3-5).

Расчет материального баланса процесса Sulfreen с узлом гидрирования, проведенный нами, показал, что в отходящих газах, направляемых на сжигание, содержится значительно меньше сернистых соединений (табл. 6,7).

Проведенные расчеты показали, что добавление узла гидрирования перед процессом Sulfreen значительно повышает эффективность метода доочистки отходящих газов. В результате проведения гидрирования перед процессом Sulfreen количество образовавшейся серы почти на 400 кг/ч больше, чем при доочистке газов без проведения гидрирования, диоксид серы и сероводород практически полностью реагируют, серооксид углерода вступает в реакцию гидратации и полностью расходуется на образование сероводорода.

Таким образом, повышается экологичность процесса за счет снижения содержания сернистых соединений в сжигаемом газе, увеличивается степень извлечения серы, снижается расход катализатора, уменьшается зависимость эффективности работы установок Sulfreen от поддержания мольного соотношения $H_2S:SO_2 = 2:1$ в отходящих газах с установок Клауса, увеличивается степень превращения COS в серу.

Проблемы дегазации серы, предлагаемые решения

Жидкая сера, получаемая на установках Клауса, содержит растворенный сероводород, который превращается в полисульфид водорода, ухудшающий качество серы, а при определенных условиях разлагающийся с выделением H_2S , что создает опасные ситуации в связи с его взрывоопасностью и токсичностью [1].

Недегазированная сера также более коррозионно-активна к аппаратуре и оборудованию, поэтому необходимо проводить ее дегазацию [1].

Для ускорения процесса дегазации серы применяют катализаторы. На Оренбургском ГПЗ используют наиболее широко применяемый катализатор аммиак, способствующий разрушению полисульфидов и тем самым ускоряющий разгазирование серы. Однако при использовании в качестве катализатора аммиака, образуются полисульфиды аммония, отрицательно влияющие на качество серы [1]. Образуется также твердый четырехсернистый азот – устойчивая соль, остающаяся в сере после дегазации, что приводит к коррозии оборудования при дальнейшем использовании серы.

Таблица 1

Количество компонентов в реакции сероводорода с диоксидом серы

$2H_2S+SO_2=3S+2H_2O$		кг/ч
Расход сероводорода		301,08
Сера		425,28
Расход диоксида серы		283,52
Количество образовавшейся воды		159,48

Таблица 2

Материальный баланс процесса Sulfreen

Приход	% масс.	кг/ч	Расход	% масс.	кг/ч
Диоксид серы	0,70	834,37	Диоксид серы	0,46	550,85
Сероводород	0,28	335,02	Сероводород	0,03	33,94
Диоксид углерода	22,84	27336,63	Диоксид углерода	22,84	27336,63
Вода	14,16	16951,32	Вода	14,29	17110,80
Водород	0,02	25,35	Водород	0,02	25,35
Серооксид углерода	0,14	172,49	Серооксид углерода	0,14	172,49
Сера	22,00	26339,21	Сера	22,36	26764,49
Азот	39,86	47708,77	Азот	39,86	47708,34
Итого	100	119702,89	Итого:	100	119702,89

Таблица 3

Количество компонентов в реакции диоксида серы с водородом

$SO_2+3H_2=H_2S+2H_2O$		кг/ч
Расход диоксида серы		284,80
Расход водорода		26,70
Количество образовавшегося сероводорода		151,30
Количество образовавшейся воды		160,20

Таблица 4

Количество компонентов в реакции серооксида углерода с водой

$COS+H_2O=H_2S+CO_2$		кг/ч
Расход серооксида углерода		172,20
Расход воды		51,66
Количество образовавшегося сероводорода		97,58
Количество образовавшегося диоксида углерода		126,28

При разработке новых технологий дегазации серы необходимо полностью отказаться от применения аммиака в качестве катализатора, найти пути сокращения времени дегазации серы с одновременным повышением ее качества, снизить затраты на реконструкцию узла дегазации [6].

Анализ различных предложений усовершенствования узлов дегазации серы и промышленного опыта их эксплуатации показывает возможность реализовать процесс дегазации без использования катализатора и получать при этом серу, полностью отвечающую требованиям потребителей.

Лучшие показатели процесса дегазации серы без катализатора получены при использовании воздуха в качестве продувочного и барботажного газа. При этом снижается время дегазации, отсутствует коррозия аппаратуры, образуется дополнительное количество серы за счет взаимодействия кислорода воздуха с сероводородом, исключается образование твердых солей аммония и загрязнение ими серы, исчезает потребность в использовании химических реагентов [6, 7].

Накопленный опыт промышленной эксплуатации узлов дегазации жидкой серы установки Клауса, результаты промышленного применения за рубежом новых разработанных процессов дегазации (SNE(A)P, Shell, Exxon, D'GAASS) позволяют рекомендовать реконструкцию узла дегазации серы на Оренбургском ГПЗ – отказ от аммиачного катализатора и использование воздуха в качестве продувочного и барботажного газа.

Перспективные направления утилизации газовой серы

В связи с увеличением объемов переработки серосодержащего нефтяного и газового сырья и ужесточением требований к производимым товарным продуктам производство серы в мире постоянно растет. Несмотря на ценные свойства серы и продуктов на ее основе в ближайшие годы неизбежна устойчивая тенденция превышения производства серы над спросом. Основное направление решения этой проблемы – реализация области применения серы, требующей постоянно многотоннажного ее производства.

Такой новой перспективной областью применения серы для России является стройиндустрия и дорожное строительство [9].

Применение серы и сернистых соединений в строительной отрасли, дорожном строительстве открывает большие возможности для производства современных композиционных строительных материалов и конструкций на основе термопластичного серного вяжущего.

Серобетон – смесь заполнителей и серного вяжущего. К преимуществам серобетона относятся: быстрый набор прочности, затвердевание под водой и при отрицательных температурах, возможность повторного использования, водонепроницаемость, морозостойкость, химическая стойкость, низкая теплопроводность. Серобетон долговечнее, крепче, дешевле традиционного бетона (фото 1).

Сероасфальт – инновационное покрытие дороги. Для производства сероасфальта используют серу с измененной кристаллической решеткой. К преимуществам сероасфальта относятся: нулевая влагопроницаемость, высокая степень износостойкости и низкая подверженность эрозии даже в химически агрессивной среде. Замена серным модификатором части дорогого битума снижает цену на готовый продукт и улучшает физические свойства асфаль-

Таблица 5

Материальный баланс процесса гидрирования

Приход	%масс.	кг/ч	Расход	%масс.	кг/ч
Диоксид серы	0,70	834,37	Диоксид серы	0,46	549,76
Сероводород	0,28	335,02	Сероводород	0,49	583,78
Диоксид углерода	22,84	27336,63	Диоксид углерода	22,94	27462,91
Вода	14,16	16951,32	Вода	14,25	17059,86
Водород	0,02	26,70	Сера	22,00	26339,21
Серооксид углерода	0,14	172,49	Азот	39,86	47708,77
Сера	22,00	26339,21			
Азот	39,86	47708,77			
Итого	100,00	119704,51	Итого:	100,00	119704,51

$n(\text{H}_2\text{S})=17,17\text{кг/кмоль}$
 $n(\text{SO}_2)=8,59\text{кг/кмоль}$
 $\text{H}_2\text{S}:\text{SO}_2=2:1$

Таблица 6

Количество компонентов в результате реакции сероводорода с диоксидом серы

	кг/ч
$2\text{H}_2\text{S}+\text{SO}_2=3\text{S}+2\text{H}_2\text{O}$	
Расход сероводорода	525,40
Сера	824,16
Расход диоксида серы	549,44
Количество образовавшейся воды	309,06

Таблица 7

Материальный баланс процесса Sulfreen с узлом гидрирования

Приход	% масс.	кг/ч	Расход	% масс.	кг/ч
Диоксид серы	0,46	549,76	Диоксид серы	0,00	0,32
Сероводород	0,49	583,78	Сероводород	0,05	58,38
Диоксид углерода	22,94	27462,91	Диоксид углерода	22,94	27462,91
Вода	14,25	17059,86	Вода	14,46	17310,76
Сера	22,00	26339,21	Сера	22,69	27163,37
Азот	39,86	47708,77	Азот	39,86	47708,77
Итого	100,00	119704,51	Итого:	100,00	119704,51

Фото 1

Сравнение сульфатостойкого бетона из портландцемента после трех недель воздействия 20%-й серной кислотой (слева) с серным бетоном после трех лет воздействия (справа) [1]



Фото 2

Сравнение дорог из обычного асфальта и сероасфальтобетона через один год после укладки обеих полос



тогового покрытия. Сероасфальт требует гораздо меньших трудозатрат при укладке, легче поддается ремонту, не трескается на холоде, гарантийный срок его эксплуатации 10 лет (фото 2).

Важной сферой применения является специальная серополимерная пропитка для строительных материалов. СПВ (серополимерное вяжущее или модифицированная сера)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Голубева И.А. Газовая сера: учеб. пособие: М.: Изд. центр РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2015. 246 с.
2. Грунвальд В.Р. Технология газовой серы. М.: Химия, 1992. 272 с.
3. Лapidus А.Л., Голубева И.А., Жагфаров Ф.Г. Газохимия. М.: Изд. центр РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2013. 402 с.
4. Шкляр Р.Л., Мокин В.А., Голубева И.А. Проблемы доочистки хвостовых газов производства серы и пути их решения // НефтегазоХимия. 2016. № 2. С. 23-29.
5. Голубева И.А., Хайруллина Г.Р., Арзиманова Л.А. Расчет процесса «Sulfreen» - доочистки газов, отходящих с установки Клауса: метод. указания. М.: Изд. центр РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. 2017. 32 с.
6. Р.Л. Шкляр, Н.В. Мотин Воздушная дегазация жидкой серы // Нефтегазо-

обладает эффективными пропиточными свойствами, полимер свободно заходит в открытые поры материалов, там застывает и уплотняет структуру, что улучшает свойства материала [9].

Для строительства 1000 км дороги с толщиной слоя синтетического наполнителя 50 см и 30%-м содержанием серы потребуется около 2,4 млн т серы.

Преимущества применения серы в дорожном строительстве очевидны. Использовать серу в строительстве можно и нужно, так как проблема решения ее перепроизводства, а также улучшение качества дорог – важные задачи для нашей страны на сегодняшний день и в перспективе.

Оренбургский ГПЗ является в России одним из основных производителей газовой серы. В Оренбурге есть опытные участки дорог с использованием сероасфальта, которые подтвердили хорошие эксплуатационные характеристики покрытия. Внедрение этой технологии позволит исключить накопление больших объемов нереализованной серы, повысить рентабельность добычи газа,

существенно улучшить качество дорог и удешевить их строительство.

Использование технической серы в строительной индустрии является в настоящее время наиболее эффективным вариантом утилизации избытков этого продукта. Актуальность ее использования обусловлена экономическими и экологическими причинами.

REFERENCES

1. Golubeva I.A. *Gazovaya sera* [Gas sulfur]. Moscow, RGU нефти i gaza im. I.M. Gubkina Publ., 2015. 246 p.
2. Grunval'd V.R. *Tekhnologiya gazovoy sery* [Gas sulfur technology]. Moscow, Khimiya Publ., 1992. 272 p.
3. Lapidus A.L., Golubeva I.A., Zhagfarov F.G. *Gazokhimiya* [Gas chemistry]. Moscow, RGU нефти i gaza im. I.M. Gubkina Publ., 2013. 402 p.
4. Shklyar R.L., Mokin V.A., Golubeva I.A. Problems of tertiary treatment of tail gases of sulfur production and ways to solve them. *NefteGazoKhimiya*, 2016, no. 2, pp. 23-29 (In Russian).
5. Golubeva I.A., Khayrullina G.R., Arzimanova L.A. *Metodicheskiye ukazaniya «Raschet protsesssa «Sulfreen» - doochistki gazov, otkhodyashchikh s ustanovki Klausa»* [Methodical instructions of "Calculation of the process" Sulfreen - after-treatment of gases exhaust from the Klaus plant.]. Moscow, RGU нефти i gaza im. I.M. Gubkina Publ., 2017. 32 p.
6. Shklyar R.L., Motin N.V. Air degassing of liquid sulfur. *NefteGazoKhimiya*, 2015, no. 2, pp. 25-26 (In Russian).
7. Golubeva I.A., Koval' A.A. Analysis and improvement of the sulfur degassing process at Claus plants. *Neftepererabotka i neftekhimiya*, 2014, no. 8, pp. 23-24 (In Russian).
8. *ООО «VolgoUralNIPGaz»: Otchet ob okazanii nauchno-tekhnicheskikh uslug «Provedeniye obsledovaniya ustanovok Klausa i Sul'fren na GPZ ООО «Gazprom dobycha Orenburg»* [LLC VolgoUralNIPGaz: Report on the provision of scientific and technical services "Conducting a survey of Klaus and Sulfren plants at the GPP of Gazprom Dobycha Orenburg"]. 2017. 386 p.
9. Motin N.V., Alekhina M.N. Modifitsirovannaya sera i perspektivy yeye ispol'zovaniya [Modified sulfur and the prospects for its use]. *Trudy Moskovskogo seminaru po gazokhimii «Gazokhimiya na sovremennom etape razvitiya»* [Proc. of the Moscow Seminar on Gas Chemicals "Gas chemistry at the present stage of development"]. Moscow, 2018, pp. 229 – 245.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ / INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Голубева Ирина Александровна, д.х.н., проф., кафедры газохимии, РГУ нефти и газа (национальный исследовательский университет) им. И.М. Губкина.
Гареева Алина Шавкатовна, студентка кафедры газохимии, РГУ нефти и газа (национальный исследовательский университет) им. И.М. Губкина.

Irina A. Golubeva, Dr. Sci. (Chem.), Prof. of the Department of Gashemistry, Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University).
Alina SH. Gareeva, Student of the Department of Gashemistry, Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University).