

УДК 10.1134, 4272

## СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СОВРЕМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ДООЧИСТКИ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ УСТАНОВОК КЛАУСА

**Н.М.Касумова**

*Институт катализа и неорганической химии им. акад М.Ф.Нагиева*

*Национальной АН Азербайджана*

*AZ 1143 Баку, пр.Г.Джавида, 113; e-mail: 3155569@mail.ru*

*В статье представлен сравнительный анализ наиболее известных технологий доочистки отходящих газов установок Клауса. Анализ проведен с точки зрения их основных технологических параметров.*

**Ключевые слова:** отходящие газы, доочистка, процесс Клауса

Проблема загрязнения окружающей среды является для человечества весьма актуальной. Ужесточение экологических нормативов предъявляет повышенные требования к эффективности существующих технологий переработки сернистых соединений из отходящих газов металлургических производств, нефте- и газоперерабатывающих заводов.

Ключевая роль в решении этой проблемы принадлежит процессу получения элементарной серы из сернистого газа и сероводорода. Используемый на установках получения серы методом Клауса узел доочистки отходящих газов способствует увеличению выхода серы и защищает атмосферу.

Известно, что отходящие газы установок Клауса обычно содержат 1-2%  $H_2S$ ; 1%  $SO_2$ ; 0,4% COS; 0,3%  $CS_2$ ; 15-25%  $CO_2$ ; 30% паров  $H_2O$ , а также  $N_2$  и  $H_2$ . Температура отходящих газов составляет ~150°C [1].

В мире насчитывается более 500 установок получения серы методом Клауса. Их общая фактическая производительность составляет более  $20 \cdot 10^6$  тонн серы в год, то есть около 50% всего промышленного производства серы [2]. Производительность одной установки по сере составляет примерно 2000 тонн в сутки со степенью извлечения серы 95%. При таких объемах производства степень утилизации сернистых соединений в серу имеет большое значение. Если утилизация

будет составлять, например 95%, это означает, что в год будет потеряно  $1 \cdot 10^6$  тонн серы, или выброс  $SO_2$  достигнет  $2 \cdot 10^6$  тонн в год [3].

Все известные способы доочистки отходящих газов процесса получения серы методом Клауса можно разделить на две основные группы.

1. Процессы, основанные на превращении всех сернистых компонентов или в сероводород (восстановительный процесс) или в диоксид серы (окисление), которые вновь подают на вход установки Клауса и преобразуют в серу. При этом обеспечивается общая степень извлечения серы до 99.9%.
2. Процессы, основанные на продолжении реакции Клауса, благодаря которой оставшиеся  $H_2S$  и  $SO_2$  вступают во взаимодействие с образованием серы. Эти процессы являются дополнением к основным установкам и обеспечивают общую степень извлечения серы до 99.0-99.7%.

Вторая группа методов требует выдерживания строгого соотношения между  $H_2S$  и  $SO_2$  равного двум, а методы первой группы не требуют этого.

Наибольшее распространение в мировой промышленной практике доочистки отходящих газов приобрели процессы первой группы. Это можно объяснить тем, что степень извлечения серы не зависит от

условий и эффективности эксплуатации установки получения серы методом Клауса.

При увеличении или уменьшении соотношения  $\text{H}_2\text{S}:\text{SO}_2$  в методах доочистки второй группы резко снижается общая степень конверсии, а в методах первой группы это отношение на эффективность доочистки практически не влияет.

Краткая характеристика технологий доочистки отходящих газов установок Клауса приведена ниже.

**Восстановительные технологии** - основаны на каталитическом восстановлении всех сернистых соединений в сероводород. Отличаются друг от друга способами извлечения сероводорода и его

последующей обработки. К этим технологиям относятся процессы SCOT, Бивон, Селектокс, СуперКлаус, MODOP и др. Считается, что данные процессы способны обеспечить 99.8 % извлечение серы. Наиболее широкое распространение получил процесс SCOT [4].

Процесс SCOT эксплуатируется на 120 установках в мире с мощностью по сере до 2100 тонн в сутки и применяется для извлечения сернистых соединений из отходящего газа узла Клауса с целью доведения его состава до требований по охране окружающей среды. Принципиальная схема изображена на рис. 1.

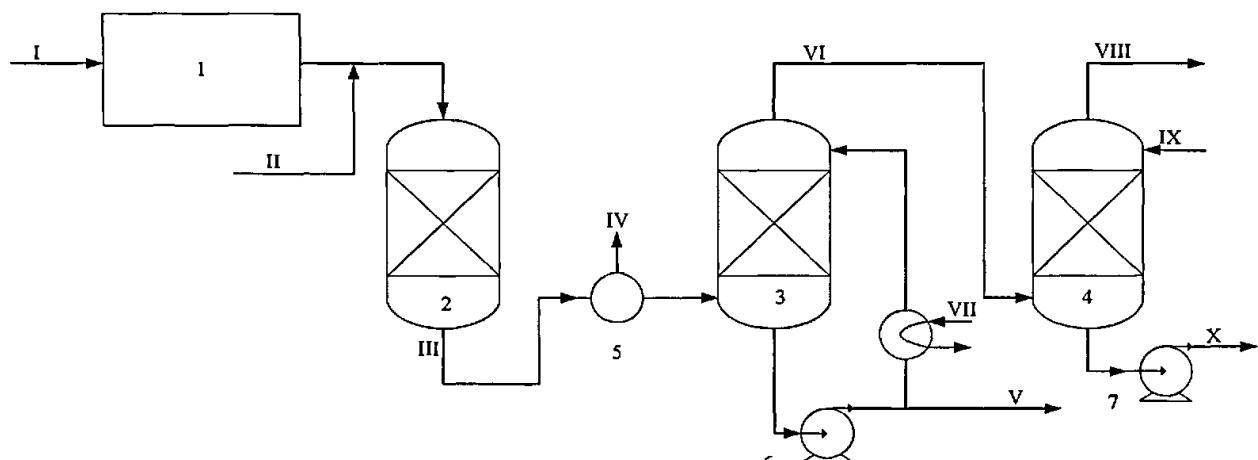


Рис.1 Схема доочистки газа в процессе SCOT.

1-печь; 2-реактор; 3-колонна; 4-абсорбер; 5-котел-utiлизатор; 6 и 7-насосы.  
I-газ, поступающий на очистку; II-газ-восстановитель; III и VI-очищаемый газ;  
IV-пар низкого давления; V-вода; VII -воздух; VIII-очищенный газ; IX и X-амин  
после регенерации и частично насыщенный амин.

Отходящие газы установки Клауса смешивают с продуктами конверсии метана ( $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ ) и нагревают до температуры 280–300°C. Нагретые газы проходят затем через слой катализатора реактора гидрирования, где сернистые соединения, включая сероуглерод и серооксид углерода, восстанавливаются до сероводорода. Температура на входе устанавливается таким образом, чтобы температура на выходе находилась в области 320°C в целях оптимального преобразования элементарной серы и ее соединений в сероводород.

Далее технологический газ охлаждают в котле-utiлизаторе до температуры 165°C. Затем продукты реакции охлаждаются в колонном аппарате до температуры, приблизительно равной 40°C (конденсация паров воды) и поступают в адсорбер, орошающий раствором третичного амина, где происходит селективное извлечение сероводорода. Доля сероводорода в очищенном газе составляет 0.01–0.04%. Из адсорбера газ подают на каталитическое или термическое сжигание. Полученный после десорбции сероводород поступает обратно на установку Клауса.

Процесс SCOT осуществляется по непрерывной схеме и обеспечивает суммарное извлечение серы 99.8% [5], является гибким и легкоуправляемым. Процесс не создает проблем и для окружающей среды. Капиталовложения в процесс составляют 100% от необходимых капиталовложений на установку Клауса с двумя каталитическими ступенями, включая камеру дожигания.

Основным достоинством SCOT процесса является то, что его эффективность не зависит от изменений в составе газа, подаваемого на установку SCOT, но недостатками являются высокая капиталоемкость, энергоемкость и дополнительный расход химреагентов.

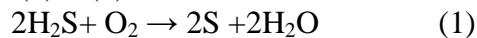
SCOT технологию рекомендуется применять в том случае, если значительные изменения по количеству и составу газа затрудняют оптимальное ведение процесса в установке Клауса, а также при наличии в отходящих газах больших количеств COS и CS<sub>2</sub>.

Другим распространенным видом доочистки является процесс Бивон, принцип которого, как и SCOT процесса, заключается в гидрировании всех сернистых соединений в сероводород. Отличительной является последняя стадия, где вместо аминовой промывки применяется окислительная промывка, в результате которой извлекается элементная сера. Далее твердая сера фильтруется, промывается и соединяется с серой, полученной на установке Клауса.

Степень извлечения серы составляет наибольшее значение – 99.9%. Процесс очень гибкий, не нужно осуществлять возврат сероводорода и, следовательно, нет необходимости расширять установку Клауса. Однако извлечение серы и ее последующая обработка приводят к значительным затратам. Капиталовложения одной установки, работающей по процессу Бивон, составляют 100-110% капиталовложений одной установки Клауса с двумя каталитическими ступенями, включая камеру дожигания.

Процесс Бивон становится перспективным в установках Клауса производительностью более 100 тонн серы в сутки, а также при больших колебаниях состава технологического газа и в случае высокого содержания COS и CS<sub>2</sub> в отходящих газах установки Клауса.

Технология Селектокс является вариантом процесса Бивон, только вместо абсорбции применяется каталитическая окислительная конверсия сероводорода в серу кислородом воздуха. При этом протекают реакции Клауса (1), а также реакции (2) и (3):



Температура на выходе 200-220°C вследствие небольшого содержания сероводорода (1-1.5%) в окислительном реакторе. В результате из-за низкого содержания паров воды (до 4 об.%) по реакции (2) извлекается суммарно до 98.5-99.5% серы [6]. Капитальные затраты составляют 65-70% от затрат на установку Клауса [7].

**Окислительные технологии** - основаны на методах очистки, в основе которых лежит дожиг сернистых соединений до диоксида серы и его последующее извлечение и превращение в серу. Существует большое количество процессов этого типа, однако промышленное применение нашли лишь некоторые из них - Уэллман-Лорд, СФГД, Конкат и др. [8].

Сущностью процесса Уэллман-Лорд является дожиг сернистых соединений до SO<sub>2</sub> и последующей его абсорбицией сульфитом натрия, далее соль выкристаллизовывается. Полученный чистый диоксид серы переводят в серную кислоту или возвращают в камеру сжигания установки Клауса. Суммарная степень извлечения составляет 99.9%, а цена установки - 130% от цены установки Клауса.

Процесс СФГД является методом удаления SO<sub>2</sub> из кислородсодержащих отходящих газов с более 1% O<sub>2</sub> оксидом меди как акцептором диоксида серы. Несколько абсорберов, наполненных окси-

дом меди на активированном глиноземе, периодически насыщаются и регенерируются. Во время сорбции под действием кислорода образуется сульфат меди, для регенерации подают водородсодержащий газ, вследствие чего соль восстанавливается до оксида меди, а диоксид серы вновь высвобождается и возвращается в камеру сгорания установки Клауса.

При осуществлении процесса отпадает необходимость в теплообмене, так как сорбция и регенерация протекают в одном температурном интервале 400-425<sup>0</sup>C, поэтому процесс характеризуется благоприятным тепловым балансом. Капиталовложения составляют 70-80% от цены установки Клауса.

Конкат процесс позволяет извлечь серу из отходящих газов установки Клауса в виде серной кислоты. В отличие от классической схемы получения серной кислоты контактным способом, газы с диоксидом серы после камеры дожигания установки Клауса без сушки направляют в контактный аппарат с ванадиевым катализатором.

Температура на входе в контактный аппарат составляет 440-450<sup>0</sup>C, соотношение диоксида серы и кислорода регулируется подачей воздуха для горения. H<sub>2</sub>S, COS, CS<sub>2</sub> и пары S полностью окисляются в SO<sub>3</sub>. Тепло, выделенное при реакции, направляется на нагрев холодного воздуха, подмешиваемого в газы перед входом во второй конденсационный слой, при этом температура снижается. Поэтому равновесие в реакции (4) смещается в сторону образования триоксида серы и степень превращения серы составляет 99.9%:



Данный процесс для очистки хвостовых газов установок Клауса имеет значительные преимущества перед другими процессами очистки отходящих газов: высокая степень чистоты хвостовых газов; низкие капиталовложения - 20-30% от установки Клауса; высококачественный конечный продукт и отсутствие побочных продуктов и отходов. Предпосылкой

применения метода Конкат является наличие рынка сбыта 98% серной кислоты.

*Технологии, основанные на продолжении реакции Клауса* - подразделяются на сухие (использующие катализатор в твердой фазе) и мокрые процессы (использующие катализатор в жидкой фазе). В данном обзоре будет приведен анализ только сухих процессов: Сульфрен, СВА-Амоко.

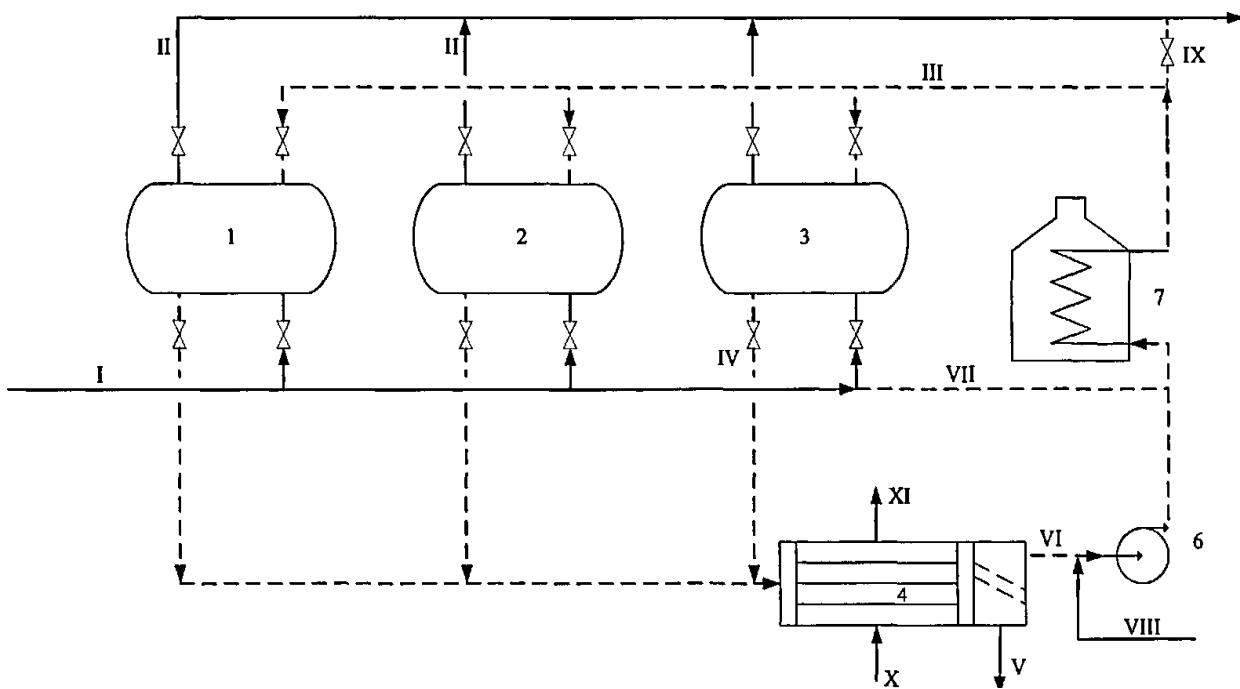
Данные технологии являются наиболее распространенными процессами очистки отходящих газов и основаны на каталитической реакции Клауса между сероводородом и диоксидом серы (реакция 2), оставшихся в хвостовых газах. Процесс протекает на катализаторе при более низких температурах, чем на установке Клауса-130-150<sup>0</sup>C, что способствует более полному ее протеканию. Имеют простое технологическое решение и нашли достаточно широкое применение, хотя и не обладают эффективностью процессов первой группы.

Процесс Сульфрен очень похож на процесс Клауса как с химической, так и с технологической точки зрения и эксплуатируется более чем на 40 установках получения серы методом Клауса в мире производительностью от 50 до 2200 т/сут. Серы [9]. Данный процесс работает по периодическому принципу при температуре ниже точки росы по сере (120-170 °C) [10]. Очистка ведется в сухом слое катализатора. Сера образуется на катализаторе и адсорбируется им.

На установке Сульфрен используются несколько реакторов (два или три), так что один из них находится на стадии регенерации, а другой или другие на стадии адсорбции (рис.2). Суммарное извлечение серы для установок Сульфрен может достигать 99.7 % [11].

Достоинствами данного процесса являются: простота и технологическая гибкость процесса; невысокая капиталовложение процесса по сравнению с другими; отсутствие расхода химических реагентов; высокая степень чистоты серы; незначительные потери элементарной серы с очищенным газом; прямое получение серы, что позволяет избежать возврата газа

(сероводорода или диоксида серы) на установку Клауса.



**Рис. 2.** Схема доочистки газа процесса Сульфрен.

1 , 2 - реакторы-адсорбера; 3 – реактор-регенератор; 4 - конденсатор; 5 - емкость серы; 6 - газодувка; 7 – подогреватель.

I - газ на очистку от узла Клауса; II - очищенный газ от узла Сульфрен; III - газ регенерации после подогревателя; IV - газ регенерации насыщенный серой; V – жидккая сера; VI - газ регенерации; VII -газ регенерации от узла Клаус; VIII – кислый газ; IX - сброс газа в печь дожига; X - вода; XI - пар низкого давления

Процесс СВА-Амоко (адсорбция в холодном слое) разработан как конкурентный вариант Сульфрен процесса и его можно объединить с установками Клауса. Очистка отходящих газов ведется в слое твердого катализатора при температуре конденсации серы.

Отличается от процесса Сульфрен только регенерацией. Для регенерации катализатора используется горячая реа-

онная смесь из первого конвертора установки Клауса, что удешевляет технологию. Суммарная степень извлечения серы составляет 99%, а капиталовложения - 30% от цены установки Клауса [12].

Процесс СВА удовлетворяет требованиям по охране окружающей среды при минимальном числе дополнительного оборудования к обычной установке Клауса.

#### ВЫВОДЫ:

- Процессы доочистки отходящих газов от установок получения серы методом Клауса уже давно известны и эксплуатируются по всему миру, однако изученность их недостаточна. Публикации по подробному анализу работы промышленных установок

в литературе отсутствуют. Опубликованные результаты исследований относятся или к отдельным важным аспектам процесса, или к констатации конечных показателей работы установок

Клауса и указанием причин неудовлетворительной работы.

2. К основным требованиям по технологиям доочистки можно отнести высокую степень извлечения серы и низкую себестоимость установки.

3. Восстановительные способы очистки используют в тех случаях, когда в газе присутствуют сернистые соединения, которые невозможно полностью удалить адсорбцией или десорбцией.

4. Окислительные способы очистки основаны на каталитическом воздействии

сероорганических соединений с кислородом. В настоящее время применение окислительных способов представляется наиболее перспективным.

5. Большой интерес представляют разработки, позволяющие уменьшить потери серы в виде серооксида углерода и сероуглерода с использованием катализатора в печах Клауса. Это также позволит увеличить выход серы на термической стадии установки Клауса.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Менковский М.А., Яворский В.Т. Технология серы. М.: Химия. 1985. 575с. *Menkovskiy M.A., Yavorskiy V.T. Tekhnologiya seri. M.:Khimiya.1985. 575s.*
2. Oil and Gas Journal. 2008. V.86. N 28. P.73-74.
3. Негл Г.Дж. Модификация технологий извлечения серы. // Нефтегазовые технологии. 2006. №3. С. 73-77. *Negl G.D. Modifikasiya texnologiy izvlecheniya seri,Neftegazoviye texnologii. 2006. №3. S. 73-77.*
4. Абросимов А.А. Экология переработки углеводородных систем. М.:Химия. 2002. 608с. *Abrosimov A.A. Ekologiya pererabotki uglevodorodnih sistem. M..Khimiya.2002. 608s.*
5. Beavon D., Hass R., Muke B. Hing Recovery, Lower Emissions Promised for Claus Plant Tail Gas. // Oil and Gas Journal. 2000. v.7. №11. P.77-80.
6. Ахмедов М.М., Касумова Н.М., Ибрагимов А.И. и др. Восстановление диоксида серы сероводородом. // Химическая промышленность.Москва. 2007. №2. С.22-26. *Akhmedov M.M., Kasumova N.M. Vosstanovleniye dioksida seri serovodorodom. Ximicheskaya promishlennost. Moskva. 2007. №2. s.22-26.*
7. Повышение эффективности переработки отходящих газов на установках получения элементарной серы. // Э.И. Переработка нефти и нефтехимия за рубежом. 2005. №2. С.18-20. *Povisheniye effektivnosti pererabotki otkhodyashikh gazov na ustanovkakh polucheniya elementarnoy seri. // E.I. Pererabotka nefti i nefteximiya za rubejom. 2005. №2. S.18-20.*
8. Hass R.H., Fenton D.M., Gowdy H.W. Brigham F.E. "Selectox" and "Unisulf" New Technologies for Sulfur Recovery // Proc. of Int. Sulfur Conf. London. 2002. v.1. P.293-306.
9. Плечев А.В., Сафин Р.Р., Вольцов А.А. и др. Окислительная конверсия сероводородсодержащих газов. // Экология и промышленность России, июль 2000. С.28-30. *Plechев A.B., Safin P.P., Volsov A.A. i dr. Okislitel'naya konversiya serovodorodsoderjashikh qazov. // Ekologiya i promishlennost Rossii, iyul. 2000. S.28-30.*
10. Reinigung von Rauchgas. // CITplus. 2001. №6. P.53-56.
11. You Jian, Zheng Guangyun, Jiang Jiemin et al. // Chine Journal Environ. Sci. 2001. №5. P. 12-16.
12. Hyne I.B. Recent Development in Sulfur Production from Hydrogen Sulfide Containing Gases. // Sulfur: New Sources and Uses. 2007. №3. P. 37-56.

**KLAUS QURQUSUNDA ALINAN TULLANTI QAZLARIN TƏMİZLƏNMƏSİNİN  
MÜASİR TEKNOLOGİYASININ MÜQAISƏLİ ANALİZİ**

*N.M.Qasimova*

*Məqalədə Klaus qurqusunda alınan tullanti qazların geniş yayılmış təmizlənməsi üsullarının müqaisəli analizi aparılmışdır. Analiz işdə istifadə olunan texnoloji parametrlərin müqaisəsinə görə aparılmışdır.*

**Açar sözlər:** tullanti qazları, təmizlənmə, Klaus prosesi.

**COMPARATIVE ANALYSIS OF MODERN TECHNOLOGIES OF AFTER-TREATMENT  
OF OFFGASES ON CLAUS TYPE INSTALLATIONS**

*N.M.Kasumova*

*The article deals with a comparative analysis of the most known after-treatment technologies of off-gases of Claus-type installations. The analysis has been carried out to comply with basic technological parameters.*

**Keywords:** off-gases, after-treatment, Claus's process.

*Поступила в редакцию 11.01.2014.*