МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра нефтехимии и техногенной безопасности

Обеспечение безопасности процесса получения элементарной серы методом Клауса

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студента (ки) 4 курса 441 группы

направления 20.03.01 «Техносферная безопасность»

код и наименование направления, специальности

Института химии

Канищевой Лидии Васильевны

Научный руководитель

доцент, к.т.н.		Е.С. Свешникова
должность, уч. ст., уч. зв.	подпись, дата	инициалы, фамилия

Заведующий кафедрой

д.х.н., профессор		Р.И. Кузьмина
должность, уч. ст., уч. зв.	подпись, дата	инициалы, фамилия

Саратов 2025 год

Введение. Производство серы в нашей стране и за рубежом непрерывно увеличивается в связи с расширением областей ее применения, открытием новых, уникальных по содержанию сернистых соединений, месторождений природных газов, нефти, угля, руд цветных металлов, все возрастающим вниманием к защите окружающей среды от вредного воздействия серосодержащих промышленных выбросов, постоянным повышением качества продукции за счет снижения в ней содержания сернистых соединений.

Установки по производству серы на газоперерабатывающих заводах (ГПЗ) и нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ) являются потенциально опасными, поскольку на них осуществляется переработка сероводородсодержащих газов, образующихся в процессе переработки нефти, при этом существует опасность горения всех компонентов и образования взрывоопасных смесей при нарушениях технологического регламента. Обеспечение экологической безопасности производства серы требует также решения проблем, связанных с загрязнением рабочей зоны и населенной территории сероводородом, выделяющимся из производимой жидкой серы, а также с большим числом загораний и взрывов имевших место на ряде НПЗ, при хранении и транспортировке жидкой серы на склад [1, 2].

Поэтому одним из основных направлений обеспечения экологической безопасности на производствах нефтегазопереработки продолжает оставаться разработка, усовершенствование и внедрение процессов очистки углеводородного сырья, отходящих газов и жидкой серы от сероводорода.

Основываясь на этом, делаем вывод, что рассмотрение и изучение технологического процесса производства элементарной серы методом Клауса является актуальным направлением в газо-и нефтеперерабатывающей промышленности.

Целью данной дипломной работы является анализ и оценка технологической и экологической безопасности процесса получения элементарной серы методом Клауса.

Исходя из указанной цели, можно выделить следующие **задачи**:

- изучить технологический процесс производства серы методом Клауса;
- рассмотреть проблемы производства и утилизации серы;
- проанализировать и оценить влияние негативных факторов процесса на безопасность человека и окружающую природную среду;
- рассмотреть направления решения проблем производства и утилизации серы.

Теоретической основой выпускной квалификационной работы послужили различные нормативно-правовые документы в области промышленной безопасности опасных производственных объектов, исследования в области анализа и оценки промышленной и экологической эффективности и безопасности процесса получения элементарной серы на установках Клауса из сероводорода.

Структура и объем работы. Бакалаврская работа изложена на 74 страницах, состоит из введения, четырёх разделов, заключения и приложения. Список использованных источников включает 32 наименований. Текст сопровождается 13 таблицами (включая 3 таблицы приложения) и 5 рисунками.

Основное содержание работы. В первом разделе «Современное состояние утилизации сернистых газов» отмечено, что процесс Клауса — процесс каталитической окислительной конверсии сероводорода. Этот процесс был разработан более 100 лет назад для удаления сероводорода, который образуется при извлечении сульфита аммония из аммиачных растворов [3].

Позднее этот метод стали использовать при переработке сероводорода, получаемого в процессе очистки газа. На данный момент используются различные модификации первоначального процесса Клауса. На этом процессе основаны сотин установок, производительность которых достигает более 300 тыс. т серы в год. На этих установках перерабатывается сероводород с различным содержанием углеводородов и вредных примесей [4].

Прямая реакция в таком равновесии является экзотермической. Поскольку теплота реакции рассеивалась благодаря получению серы, температура в массе катализатора стабилизировалась в диапазоне 200-350 °C.

При такой температуре равновесная конверсия сероводорода в серу составляла всего 80-90 % даже при очень низкой объемной скорости подачи сероводорода [3, 4].

Установки Клауса, называемые также установками получения элементарной серы, в настоящее время являются необходимыми элементами нефтеперерабатывающего производства. Извлечение серы из светлых нефтепродуктов обусловлено экологическими требованиями: как по снижению токсичности моторных топлив, так и, в не меньшей степени, по снижению выбросов окислов серы в окружающую среду. Поэтому ни один современный проект реконструкции нефтеперерабатывающего предприятия не обходится без строительства глубокой модернизации установок Клауса. В последнее время такие установки включают не только стандартный процесс Клауса, но и довольно дорогостоящие процессы доочистки хвостовых газов, что практически решает проблему с выбросами окислов серы.

В данный технологический процесс входит:

Блок регенерации МЭА:

Процесс регенерации раствора моноэтаноламина (МЭА), насыщенного сероводородом, осуществляется за счет нагрева раствора до температуры кипения при рабочем давлении в колонном тарельчатом аппарате. При этом сульфиды и бисульфиды моноэтаноламина диссоциируют с выделением сероводорода.

$(C_2H_4\ OH\ NH_3)HS \rightarrow C_2H_4\ OH\ NH_2 + H_2S \uparrow$

$(C_2H_4\ OH\ NH_3)_2S \rightarrow 2\ C_2H_4\ OH\ NH_2 + H_2S \uparrow$

Расход тепла на регенерацию МЭА складывается из трех статей:

- тепло, необходимое для нагрева раствора до температуры кипения;
- тепло, затрачиваемое на десорбцию сероводорода;
- тепло, необходимое для образования отдувочного пара, с помощью которого достигается необходимая степень регенерации раствора (т.е. остаточная концентрация сероводорода в регенерированном растворе).

Выделенный в процессе регенерации раствора амина кислый газ направляется на установку производства серы для переработки в элементарную серу [5].

Блок производства серы:

Химизм процесса:

Переработка сероводородного газа в серу производится по трехступенчатому окислительному методу Клауса с применением термической и двух каталитических ступеней.

Термическая стадия заключается в высокотемпературном сжигании сероводорода в топке реактора-генератора при подаче стехиометрического количества воздуха согласно реакции:

$2H_2S + O_2 \rightarrow 2H_2O + S_2 + 157210$ кДж/кг моль H_2S

Стехиометрическое соотношение количества воздуха и сероводорода (отношение объема воздуха к объему сероводородного газа) в зависимости от состава сероводородного газа должно быть в пределах 2:1 – 3:1.

Реакция протекает при температуре 1000-1350 °С в зависимости от концентрации H2S в сероводородном газе и наличия в нем углеводородов [5].

Часть сероводородного газа в топке котла-утилизатора превращается в SO2 по реакции:

$2H_2S + 3O_2 \rightarrow 2H_2O + 2SO_2 + 519160$ кДж/кг моль H_2S

Углеводороды, содержащиеся в сероводородном газе, сгорают по реакции:

$C_2H_6 + 3{,}5O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O + 1427700$ кДж/кг моль C_2H_6

Наличие в составе сероводородного газа жидких углеводородов, влечет за собой серьезные нарушения процесса дальнейшей каталитической переработки, связанные с возможностью отложения сажистых соединений на поверхности катализатора, снижением его активности и понижением выхода серы [5].

При охлаждении газов после термической ступени происходят следующие реакции:

- ассоциация молекул S_2 в S_6 и S_8:

$3S_2 \rightarrow S_6 + 91100$ кДж/кг моль S_2

$4S_2 \rightarrow S_8 + 101490$ кДж/кг моль S_2

- ассоциация молекул серы S_6 в S_8:

$4S_6 \rightarrow 3S_8 + 41660$ кДж/кг моль S_8

- конденсация серы:

S_8(газ) $\rightarrow$ S_8(жидкость) + 95710 кДж/кг моль S_8

На каталитических ступенях процесса при повышенных температурах на катализаторе происходит конверсия H_2S и SO_2 с образованием серы по следующим реакциям:

$2H_2S + SO_2 \rightarrow 3/6\ S_6 + 2H_2O + 44250$ кДж/кг моль H_2S

$2H_2S + SO_2 \rightarrow 3/8\ S_8 + 2H_2O + 52000$ кДж/кг моль H_2S

Так как реакции протекают с выделением тепла, то понижение температуры реакции способствует увеличению выхода серы [5].

Минимальная температура реакции определяется температурой точки росы серы. Вывод серы из газовой фазы сдвигает равновесие в сторону увеличения ее выхода и снижает температуру точки росы серы в технологическом газе. С этой целью предусмотрено охлаждение технологического газа после каждой ступени конверсии с использованием тепла горячих газов и получения насыщенного водяного пара. Подогрев технологического газа перед каталитическими ступенями осуществляется за счет смешения с продуктами сгорания сероводородсодержащего газа в топках-подогревателях.

Дожиг остаточного сероводорода до диоксида серы производится в печи дожига со сбросом отходящих газов в атмосферу через дымовую трубу. В составе блока предусмотрен подземный сборник жидкой серы. Химически очищенная вода, используемая для питания реакторов-генераторов и конденсатора-генератора, деаэрируется на узле деаэрации.

Во втором разделе «Анализ и оценка технологической и экологической эффективности производства серы методом Клауса» рассматриваются характеристика опасностей производства, а также рассматривются факторы, влияющие на эффективность.

Эффективность процесса получения серы оценивается по степени конверсии сероводорода в серу на установках Клауса, по селективности процесса и потерям серы [6].

К типичным причинам потерь серы на установках Клауса обычно относят:

- нарушение стехиометрии реакции

$2H_2S + SO_2 = 2H_2O + 3/nSn + \Delta H$ (1),

что может быть следствием нарушения соотношения объемных потоков воздух – сероводородсодержащий газ на термической стадии процесса Клауса. Контроль за четким соблюдением этого соотношения может быть затруднен из-за изменений состава и расхода кислого газа, недостаточного уровня точности автоматизированных систем управления (АСУ) процессом и проблем с техническим обслуживанием. Обычно можно контролировать расход воздуха в пределах ±0,5%. Такой уровень контроля приводит к потерям до 0,1% серы [6];

- высокая температура в последнем по ходу газа конденсаторе на каталитической стадии. Нижняя граница температуры определяется точкой плавления серы (119 °C). Большинство заводов поддерживает температуру в последнем конденсаторе на уровне 125–130 °C, что приводит к потерям около 0,3% серы [6];

• унос жидкой серы из-за несовершенной конструкции конденсаторов серы и кинетических ограничений процесса конденсации. На практике эти потери обычно составляют 2–4 кг на 100 кмоль среднеконцентрированного по H2S кислого газа, что снижает эффективность установки на 0,2–0,4% [6];

• дезактивация катализатора. На российских газоперерабатывающих заводах (ГПЗ) проектный срок службы катализатора составляет четыре года.

Максимальное извлечение серы на установках Клауса обеспечивается двумя независимыми переменными факторами:

• параметрами технологического режима;

• активностью катализатора.

Анализ опубликованных сведений о практическом использовании процесса Клауса, его закономерностях и возможных источниках потерь серы позволяет заключить, что определение путей повышения эффективности установок получения серы невозможно без всестороннего обследования каждой ступени [7].

Основные проблемы производства серы методом Клауса, которые требуют решения на российских нефтегазовых предприятиях:

– при получении кислого газа – сырья для процесса Клауса, состав которого во многом определяет эффективность процесса Клауса;

– при производстве серы – на термической и каталитических ступенях процесса Клауса, определяющих выход целевого продукта;

– при использовании дополнительных узлов установки Клауса – доочистки отходящих газов и дегазации серы, ответственных за экологичность процесса Клауса, дающих возможность получить дополнительное количество серы;

– при выпуске товарных форм серы, выборе условий долгосрочного хранения серы.

В третьем разделе «Обеспечение безопасности в процессе утилизации сероводородсодержащих газов» рассказано о методах и способах обеспечения безопасности.

Из всех известных методов и способов обеспечения безопасности особо сложных объектов можно выделить следующие для процесса прямого окисления сероводорода в кипящем слое катализатора [8].:

1. Технологические

- проведение технологического режима в мягких условиях (температура, давление, расход, качество сырья и др.);
- минимизация количества взрывоопасных газовоздушных смесей а аппаратах;
- сокращение объема хранения взрывоопасных веществ.

2. Механические

- выбор высокопрочных, жаропрочных материалов;
- создание аппаратов с повышенной надежностью;
- техническая диагностика агрегатов;
- модернизация узлов уплотнения, насосно-компрессорного оборудования и т.д.;

3. Автоматизация • применение АСУ на базе современных информационных

технологий

а) система противоаварийной защиты;

б) экспертные системы прогнозирования;

в) экспертные системы диагностики и принятия решения.

Основные задачи, которые следует решать для ликвидации проблем процесса Клауса: повышение эффективности термической ступени (за счет обогащения кислородом, применения дополнительной ступени, рециркуляции, модернизации оборудования), изменение температурного режима каталитической ступени (за счет повышения конверсии COS и CS2 при

изменении условий), увеличение количества реакторов и их модернизация, разработка новых или совершенствование применяемых катализаторов [8].

На современном этапе развития химической промышленности вопросы теории комплексных химико-технологических систем и отдельных аппаратов (моделирование и оптимизация), а также изыскание путей повышения интенсивности и надежности работы отдельных агрегатов и всей системы в целом приобретают особую актуальность. Существенную роль в решении этих вопросов играет учение о рециркуляционных процессах [9, 10].

В четвёртом разделе «Основные направления решения проблем производства и утилизации серы» рассматриваются пути решения проблем производства элементарной серы.

Можно выделить следующие основные проблемы производства серы и обозначить пути их решения:

1. Оптимизация технологии очистки углеводородных газов от кислых компонентов

1.1 Снижение затрат на очистку газа

1.2. Повышение селективности извлечения из газа H2S в присутствии CO2

1.3 Ужесточение нормативных требований к содержанию серы в продуктах газопереработки

2. Повышение эффективности процесса Клауса – конверсии и селективности процесса

3. Совершенствование системы доочистки отходящих газов установки Клауса

4. Совершенствование узла дегазации серы

5. Товарные формы серы, ассортимент и повышение качества

6. Технологии долгосрочного хранения серы в рамках решения экологических проблем

7. Применение серы в строительной индустрии

8. Альтернативные источники газовой серы

Заключение. Процесс Клауса является наиболее перспективным в технологическом, экологическом и экономическом аспектах процессом получения серы из кислых газов при очистке природных и попутных газов, а также газов нефтехимических производств. Этот процесс одной стороны, решает проблему утилизации сероводорода и дает возможность получать ценный продукт — газовую серу, с другой стороны — при получении газовой серы имеет место загрязнение атмосферы токсичными выбросами отходящих газов и сероводорода, а также опасности, связанные с самим производственным процессом получения серы.

Установки Клауса, называемые также установками получения элементарной серы, в настоящее время являются необходимыми элементами нефтеперерабатывающего производства. Извлечение серы из светлых нефтепродуктов обусловлено экологическими требованиями: как по снижению токсичности моторных топлив, так и, в не меньшей степени, по снижению выбросов окислов серы в окружающую среду. Общим фактором увеличения выпуска серы из газа, нефти, угля, в металлургии является усиление природоохранных мероприятий, в частности, ужесточение нормативов по выбросам сернистых соединений (прежде всего SO_2) в атмосферу на промышленных и других производствах.

Основными проблемами производства серы методом Клауса, которые требуют решения на российских нефтегазовых предприятиях, являются:

– при получении кислого газа – сырья для процесса Клауса, состав которого во многом определяет эффективность процесса Клауса;

– при производстве серы – на термической и каталитических ступенях процесса Клауса, определяющих выход целевого продукта;

– при использовании дополнительных узлов установки Клауса – доочистки отходящих газов и дегазации серы, ответственных за экологичность процесса Клауса, дающих возможность получить дополнительное количество серы;

– при выпуске товарных форм серы, выборе условий долгосрочного хранения серы.

Поэтому ни один современный проект реконструкции нефтеперерабатывающего предприятия не обходится без строительства глубокой модернизации установок Клауса. В последнее время такие установки включают не только стандартный процесс Клауса, но и довольно дорогостоящие процессы доочистки хвостовых газов, что практически решает проблему с выбросами окислов серы.

СПИКОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Ахмедьянова Р.А. Технологические процессы переработки и использования природного газа: учеб. пособие / Р.А. Ахмедьянова, А. П. Рахматуллина, Л. М. Шайхутдинова. - СПб.: Профессия, 2016. - 363 с.
2. Тараканов Г.В. Основы технологии переработки природного газа и конденсата: учеб. пособие / Г.В. Тараканов, А.К. Мановян; под ред. Г.В. Тараканова; Астрахан. гос. техн. ун-т. – Изд. 2-е, перераб. и доп. – Астрахань: Изд-во АГТУ, 2010. - 192 с.
3. Капустин В. М. Химия и технология переработки нефти / В. М. Капустин, М. Г. Рудин. - М.: Химия, 2013. - 495 с.
4. ИТС 30-2017 Переработка нефти. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям // Росстандарт [Электронный ресурс]: [сайт]. - URL: http://docs.cntd.ru/document/555664731 (дата обращения 10.04.2020). - Загл. с экрана. - Яз. рус.
5. Аяпбергенов Е.О. Особенности технологии получения элементарной серы на установках Клауса из сероводорода кислых газов // Современные научные исследования и инновации. 2012. № 10 [Электронный ресурс]. - URL: http://web.snauka.ru/issues/2012/10/17654 (Дата обращения: 03.02.2020).
6. Голубева И.А. Основные направления повышения эффективности процесса Клауса / И. А. Голубева, Ф. С. Морозкин // КиберЛенинка [Электронный ресурс]: научная электронная библиотека. - 2015. – URL: https://cyberleninka.ru/article/n/osnovnye-napravleniya-povysheniya-effektivnosti-protsessa-klausa/viewer (Дата обращения: 20.04.20) - Загл. с экрана. - Яз. рус.
7. Голубева И. А. Анализ производства серы методом Клауса на нефтегазовых предприятиях России, нерешённые проблемы / И. А. Голубева, Г. Р. Хайруллина, А. Ю. Старынин, О. Н. Каратун. // КиберЛенинка [Электронный ресурс]: научная электронная библиотека. -

2017. – URL: https://cyberleninka.ru/article/n/analiz-proizvodstva-sery-metodom-klausa-na-neftegazovyh-predpriyatiyah-rossii-nereshennye problemy/viewer (Дата обращения: 12.04.20) - Загл. с экрана. - Яз. рус.

8. Чумаков Е.А. Повышение надежности работы установки производства серы // Е. А. Чумаков, Р. А. Ваганов, Ф. А. Бурюкин, Д. А. Мельчаков // КиберЛенинка [Электронный ресурс]: научная электронная библиотека. - 2017. – URL: https://cyberleninka.ru/article/n/povyshenie-nadezhnosti-raboty-ustanovki-proizvodstva-sery/viewer (Дата обращения: 20.04.20) - Загл. с экрана. - Яз. рус.
9. Ефанова Э. А. Метод рециркуляции в химической технологии / Ефанова Э. А. Ахтямова В. А.Ахтямов А. М. // КиберЛенинка [Электронный ресурс]: научная электронная библиотека. - 2013. – URL: https://cyberleninka.ru/article/n/metod-retsirkulyatsii-v-himicheskoy-tehnologii/viewer (Дата обращения: 19.04.20) - Загл. с экрана. - Яз. рус.
10. Дуев С.И. Использование рециркуляции для повышения эффективности химических процессов // КиберЛенинка [Электронный ресурс]: научная электронная библиотека. - 2015. – URL: https://cyberleninka.ru/article/n/ispolzovanie-retsirkulyatsii-dlya-povysheniya-effektivnosti-himicheskih-protsessov/viewer (Дата обращения: 19.04.20) - Загл. с экрана. - Яз. рус.