

ИСТОЧНИКИ ПОТЕРЬ СЕРЫ И ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАБОТЫ УСТАНОВОК КЛАУСА И СУЛЬФРЕН НА ГПЗ ООО «ГАЗПРОМ ДОБЫЧА ОРЕНБУРГ»

С.А. Фот, к. т. н., газоперерабатывающий завод ООО «Газпром добыча Оренбург» (Оренбург, РФ), s.fot@gdo.gazprom.ru

О.А. Калименова, к. т. н., ООО «ВолгоУралНИПИгаз» (Оренбург, РФ), OKalimeneva@vunipigaz.ru

М.В. Акимова, ООО «ВолгоУралНИПИгаз», MAkimova@vunipigaz.ru

В статье освещены вопросы, связанные с проблемами производства серы на газоперерабатывающем заводе (ГПЗ) ООО «Газпром добыча Оренбург». Основная задача выполняемых исследований – повышение эффективности работы установок производства серы, снижение потерь серы. С этой целью проводится ежегодный мониторинг установок производства серы, по результатам которого установлены основные причины потерь серы: изменение состава сырья, несоответствие соотношения H_2S/SO_2 и H_2S/O_2 стехиометрическому значению, низкая конверсия CO и CS_2 , снижение активности катализаторов в процессе эксплуатации. Определены пути повышения эффективности работы установок: повышение эффективности термической ступени, оптимизация управления технологическим процессом, использование более эффективных катализаторов, оптимизация температурного режима, повышение эффективности печей дожига. В статье приведены практические данные, полученные при мониторинге установок. По результатам обследований разрабатываются рекомендации, направленные на повышение эффективности производства, улучшение экологических показателей.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: МОНИТОРИНГ, ОБСЛЕДОВАНИЕ УСТАНОВОК, УСТАНОВКА КЛАУСА, УСТАНОВКА СУЛЬФРЕН, ПЕЧЬ РЕАКЦИИ, РЕАКТОР, ПЕЧЬ ДОЖИГА, ЭФФЕКТИВНОСТЬ, СТЕПЕНЬ КОНВЕРСИИ, КАТАЛИЗАТОР, КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ, СЕРОВОДОРОД, ДИОКСИД СЕРЫ, СЕРОУГЛЕРОД, СЕРООКСИД УГЛЕРОДА, ПОТЕРИ СЕРЫ.

На Оренбургском газоперерабатывающем заводе для получения серы из сероводорода используют модифицированный процесс Клауса с прямым потоком с двумя каталитическими реакторами на I и III очередях и с тремя – на II очереди. Установки Клауса до-

полнены установками доочистки отходящего газа по методу Сульфрен с тремя реакторами.

По итогам 2016 г. производство серы в России составило около 6,05 млн т (оценка ООО «Газпром ВНИИГАЗ») [1], в том числе на Оренбургском газоперерабатыва-

ющем заводе было произведено около 1 млн т газовой серы [2].

Рост производства серы определяется двумя причинами:

1) сера – один из важнейших видов сырья для многих химических производств и необходимый элемент для растений;



2) ужесточением экологических требований к очищаемым от соединений серы газам и нефтепродуктам.

Производство газовой серы напрямую связано с экологическими характеристиками производства, поэтому повышение эффективности процесса получения серы является актуальной задачей, которую невозможно решить без всестороннего обследования установок, каждой технологической ступени процесса. С этой целью ООО «ВолгоУралНИПИгаз» в течение ряда лет выполняет обследование установок получения серы ГПЗ ООО «Газпром добыча Оренбург».

Обследование установок базируется на данных производственного контроля и на результатах лабораторных исследований, выполняемых ООО «ВолгоУралНИПИгаз», которые включают:

- исследование состава технологического газа на содержание

в нем сернистых соединений и кислорода;

- исследование физико-химических свойств катализаторов, используемых в реакторах установок Клауса и Сульфрен, при разных сроках эксплуатации;

- исследование состава дымовых газов после печей дожига;

- исследование свойств полученного продукта – газовой серы.

В ходе мониторинга установок выявляется объективная картина работы отдельных технологических узлов и установки в целом. На основании данных производственного и лабораторного контроля технологических потоков определяются фактические параметры работы установок, определяются показатели эффективности работы на каждой стадии процесса производства серы и установки в целом.

Степень конверсии сероводорода, уровень извлечения серы

зависят от многих факторов, в числе которых:

- состав кислого газа, поступающего на установку;

- параметры технологического режима (расход кислого газа и воздуха, поступающих на установку, их соотношение, температура в каталитических реакторах и конденсаторах серы);

- активность катализаторов, загруженных в каталитические реакторы;

- конструктивные особенности установок.

Степень конверсии сероводорода – степень превращения H_2S в элементарную серу, ее максимальное значение равно степени конверсии по термодинамическому равновесию. На практике извлечение серы всегда ниже, чем конверсия сероводорода по термодинамическому равновесию, часть серы теряется в виде не прореагировавших сероводорода,

Таблица 1. Показатели эффективности установок производства серы ГПЗ 000 «Газпром добыча Оренбург»

№ установки		Степень конверсии сернистых соединений, %
Установки Клауса		
I очередь	2У50	98,27
	3У50	97,54
II очередь	У-04	96,38
	У-05	98,01
	У-06	96,02
III очередь	1У351	95,78
	2У351	96,34
Установки Сульфрен		
I очередь	2У55	82,23
	3У55	
II очередь	У07	
	У08	
III очередь	1У355	
	2У355	
Установки Клауса + Сульфрен		
I очередь	2У50/55	99,68
	3У50/55	99,50
II очередь	Клаус + У07	99,60
	Клаус + У08	99,80
III очередь	1У351/355	98,87
	2У351/355	99,12

диоксида серы и сероуглеродистых соединений – серооксида углерода и сероуглерода. Кроме того, часть образовавшейся серы остается в газовой фазе, теряется с серным туманом и каплями жидкой серы, которые не улавливаются в конденсаторах, попадают в печь дожига, где окисляются до SO_2 .

Для получения более полной и достоверной картины работы установок одновременно осуществляется:

- отбор технологического газа для определения сернистых соединений по всей цепочке процесса, начиная с выхода печи реакции и заканчивая выходом с реакторов Сульфрен;

- отбор технологического газа для определения содержания

кислорода в газе на установках Клауса и Сульфрен;

- отбор дымового газа после печей дожига;
- отбор топливного газа, поступающего в печь дожига.

Анализ состава технологического газа на содержание H_2S , SO_2 , CO , CS_2 выполняются на газовом хроматографе Agilent 3000 Micro. На основании результатов анализов технологического газа, анализов кислого газа и показателей технологического режима (расхода кислого газа и воздуха на установки) рассчитываются показатели эффективности установок производства серы. Оценка состояния катализаторов, загруженных в каталитические реакторы, выполняется по степени приближения достигаемой

конверсии сернистых соединений к максимально возможной по термодинамическому равновесию [3].

В табл. 1 представлены показатели эффективности установок производства серы ГПЗ 000 «Газпром добыча Оренбург», рассчитанные на основании данных мониторинга [2, 4, 5].

ОСНОВНЫЕ ПРИЧИНЫ ПОТЕРЬ СЕРЫ НА УСТАНОВКАХ КЛАУСА И СУЛЬФРЕН ГПЗ 000 «ГАЗПРОМ ДОБЫЧА ОРЕНБУРГ»

Результаты мониторинга установок позволяют установить причины и источники потерь серы на установках [2, 4–7].

Изменение состава сырья

Степень конверсии сероводорода в серу в реакционной печи установок Клауса зависит от состава кислого газа, поступающего на установки, от содержания в нем H_2S , CO_2 и углеводородов.

В связи с увеличением доли газа Карачаганакского нефтегазоконденсатного месторождения (КНГКМ) в сырье ГПЗ изменился по сравнению с проектным состав кислого газа, поступающего на установки Клауса.

Концентрация сероводорода в кислом газе снизилась в среднем в объемных долях практически до 50 % (по проекту – 60,10–62,52 %), на отдельных установках эпизодически падает до 45 % и менее. Снижение концентрации сероводорода до таких значений влечет за собой понижение температуры в топке печи реакции до 930–950 °С (оптимальная температура – 1200 °С) и, соответственно, снижение степени конверсии сероводорода на термической ступени, что приводит к увеличению нагрузки на каталитическую ступень.

Объемная доля CO_2 в кислом газе в сравнении с проектным значением 32,0–32,35 % увеличилась в среднем до 40 % и более. Избыток CO_2 понижает концентрацию реагирующих компонентов и тем самым снижает конверсию

Таблица 2. Степень конверсии COS и CS₂ на установках получения серы ГПЗ 000 «Газпром добыча Оренбург»

Установка	Степень конверсии COS, об. доля, %			Степень конверсии CS ₂ , об. доля, %		
	2014 г.	2015 г.	2016 г.	2014 г.	2015 г.	2016 г.
2У50/55	82,78	92,77	92,14	63,84	83,77	98,16
3У50/55	33,33	85,14	92,78	72,22	72,54	86,71
У04	77,18	97,74	97,74	98,28	100,0	100,0
У05	96,53	96,62	98,69	99,71	100,0	100,0
У06	70,0	89,36	96,87	98,5	87,5	100,0
1У351/355	82,05	89,59	84,12	65,71	71,66	49,05
2У351/355	95,0	87,50	89,76	78,19	71,17	74,07

H₂S в серу. При содержании CO₂ в кислом газе в объемных долях более 30 % дестабилизируется горение газа, увеличивается расход тепла на горение газа. Увеличение содержания CO₂ в кислом газе приводит к увеличению доли побочных реакций с образованием сернистых соединений COS и CS₂.

В связи с изменением состава поступающего на ГПЗ сырья – увеличением доли тяжелых углеводородов – объемная доля углеводородов в кислом газе увеличилась до 1 % и более.

Увеличение объемной доли углеводородов до 2 % практически не оказывает влияния непосредственно на степень конверсии сероводорода в серу, однако с увеличением доли углеводородов в кислом газе увеличивается и количество кислорода, необходимого для их сжигания, что приводит к разбавлению основных газов. Кроме того, увеличение содержания углеводородов в кислом газе приводит к образованию смолы и сажи на поверхности катализатора, снижающих его активность.

Несоответствие соотношения H₂S/SO₂ и H₂S/O₂ стехиометрическому значению

Степень влияния параметров технологического режима на полноту протекания реакции Клауса определяется соотношением объемных расходов кислого газа и воздуха, температурой в каталитических реакторах и конденсаторах серы.

Регулирующим параметром системы оптимизации установок Клауса является соотношение H₂S/SO₂ = 2 на выходе последнего реактора Клауса. В процессе обследования установок ввиду несовершенства системы оптимизации отмечалось несоответствие соотношения H₂S/SO₂ стехиометрическому значению в отходящих газах установок Клауса, что является одной из причин снижения степени конверсии сероводорода в серу.

Низкая конверсия COS и CS₂

Основная побочная реакция в печи реакции – образование карбонилсульфида COS и дисульфида углерода CS₂. Образовавшиеся в печи реакции COS и CS₂ подвергаются гидролизу в первом каталитическом конверторе, не прореагировавшие COS и CS₂ поступают на установку Сульфрен, увеличивая нагрузку и снижая тем самым конверсию доочистки, и далее – в печи дожига, трансформируясь в выбросы соединений серы и углерода.

Как показали результаты мониторинга, одной из причин потерь серы на установках I и III очередей является низкая степень конверсии COS и CS₂, причина которой – низкая температура в первом каталитическом конверторе. Так, по данным мониторинга 2016 г., температура в первом каталитическом конверторе установок I и III очередей в среднем составляла 330–340 °С.

Конструктивно более удачно эта проблема решена на установках Клауса II очереди, где имеется один высокотемпературный реактор гидролиза, рабочая температура на выходе которого, по данным мониторинга 2016 г., составляла в среднем 440–457 °С, и два реактора Клауса.

В табл. 2 представлены обобщенные данные по конверсии COS и CS₂, полученные в результате обследований установок, выполненных в 2014–2016 гг. [2, 4, 5].

Из представленных данных видно, что более высокая конверсия COS и CS₂ наблюдается на установках II очереди У04, У05, У06.

Снижение активности катализаторов в процессе эксплуатации

При соблюдении норм технологического режима степень конверсии установок зависит от состояния катализатора, т. е. степени его дезактивации, качества применяемого катализатора, от его исходных характеристик.

В процессе мониторинга выполняется оценка состояния катализаторов, загруженных в каталитические конверторы установок Клауса и реакторы Сульфрен.

Как показывают результаты испытаний, каталитическая активность катализаторов в процессе эксплуатации, определяемая по степени приближения

реальной конверсии к максимально возможной теоретической конверсии, определяемой по параметрам термодинамического равновесия при данных рабочих условиях, в процессе эксплуатации снижается, изменяются их физико-химические свойства.

Так, у катализаторов Сульфрен марки АС, проработавших половину установленного срока эксплуатации, отмечается снижение общего объема пор в 2 и более раза, у части катализаторов отмечается снижение механической прочности на раздавливание. К третьему году эксплуатации активность катализаторов Сульфрен падает, о чем свидетельствуют проведенные испытания. Значительное снижение общего объема пор и высокое содержание сульфатов к третьему году эксплуатации являются причиной низкой активности катализатора на установках Сульфрен.

В процессе Сульфрен быстрое нарастание содержания сульфатов и, соответственно, падение эффективности катализатора объясняется тем, что равновесие между скоростью образования сульфата и скоростью его восстановления достигается при гораздо более высоком содержании сульфата, чем в каталитических реакторах Клауса.

ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАБОТЫ УСТАНОВОК [8, 9]

Повышение эффективности термической ступени

Для увеличения конверсии сероводорода термической ступени процесса необходимо повысить температуру в печи реакции.

К числу способов решения данной проблемы относятся:

- дополнительный подогрев исходных потоков кислого газа и (или) воздуха;
- применение для сжигания кислого газа обогащенного кислородом воздуха или чистого кислорода;

- оптимизация состава кислого газа (повышение концентрации сероводорода в кислом газе);

- оптимизация конструкции реакционной печи.

В целях оптимизации конструкции реакционной печи фирмами предлагаются различные технические решения модернизации печи-реактора:

- применение специальных высокоэффективных горелочных устройств;
- установка дополнительных турбулизирующих элементов (решеток, пережимов) в целях повышения гомогенизации технологического газа и увеличения времени контакта реакционной смеси.

Для ГПЗ 000 «Газпром добыча Оренбург» наиболее приемлемым является вариант организации двухступенчатой очистки природного газа с селективным и неселективным абсорбентом. Применение данного метода позволит снизить содержание диоксида углерода в кислом газе, увеличить концентрацию сероводорода и тем самым повысить качество кислого газа, поступающего на установки Клауса.

Реализация данного варианта позволит увеличить температуру в топках печей реакции, сократить количество протекающих побочных реакций и таким образом повысить общую степень конверсии установок.

Оптимизация управления технологическим процессом

Оптимизация управления технологическим процессом является одним из наиболее эффективных средств достижения высокого уровня конверсии сероводорода в серу и снижения выбросов диоксида серы.

За критерий оптимизации принято соотношение $H_2S/SO_2 = 2$ в отходящих газах. Система управления должна обеспечивать поддержание значения соотношения в пределах 1,8–2,2.

Для решения проблемы несоответствия соотношения H_2S/SO_2 стехиометрическому значению необходима модернизация существующей системы оптимизации управления процессом получения серы. В ходе мониторинга установок в 2014 г. был выполнен анализ работы системы оптимизации, и в дальнейшем на основании выполненного анализа был откорректирован и внедрен алгоритм управления программным комплексом в целях обеспечения поддержания требуемой величины соотношения H_2S/SO_2 в отходящих газах в автоматическом режиме.

На эффективность процесса извлечения серы наибольшее влияние оказывает управление подачей воздуха в реактор окисления. По расходам кислого газа и воздуха регулируется примерно 90 % необходимого количества воздуха, оставшиеся 10 % используются для тонкой подстройки стехиометрии реакции Клауса по показаниям анализатора хвостового газа. Такая схема регулирования предполагает постоянство состава кислого газа и воздуха. В случае резких изменений состава кислого газа отклонение от оптимальной стехиометрии может быть чрезмерным, что существенно уменьшит эффективность процесса восстановления серы, резко увеличит уровень выбросов. Поэтому для достижения максимальной эффективности процесса, более точного управления с помощью системы оптимизации требуется модернизация не только программной, но и аппаратной частей системы оптимизации установок с использованием поточного анализатора кислого газа и приборов контроля расхода повышенной точности [10].

Использование более эффективных катализаторов

Один из путей повышения эффективности установок получения серы – использование более эф-

фективных катализаторов реакции Клауса, обладающих высокой активностью в отношении реакции гидролиза COS и CS_2 , устойчивых к сульфатации. Как зарубежные, так и отечественные производители предлагают катализаторы с различным набором свойств. Целесообразно использование на предварительных ступенях гидролиза сераорганических соединений и ступенях низкотемпературной стадии процесса Клауса специализированных катализаторов принципиально разного типа. Например, по данным производителей, катализаторы, промотированные диоксидом титана марки CRS 31, CRS 31 TL фирмы Axens и ESM-271 фирмы EURO SUPPORT B.V., меньше сульфатируются и лучше восстанавливаются, а кроме того, обладают высокой активностью в отношении реакции гидролиза COS и CS_2 даже в присутствии кислорода.

При выборе катализаторов необходимо учитывать их назначение и результаты опытно-промышленных испытаний.

Оптимизация температурного режима установок Клауса

Чтобы активизировать гидролиз COS и CS_2 , необходимо поддерживать температуру в первом реакторе 350 °С и выше (до 400 °С). Второй и третий реакторы работают при температурах выше точки росы сернистых паров, жидкой серы. Однако

сера может конденсироваться в порах катализатора, так как небольшие поры могут «держат» сконденсированную жидкость при давлении паров ниже точки нормальной конденсации. Конденсация серы в порах катализатора может подавлять процесс Клауса снижением площади поверхности катализатора. Поэтому второй и третий реакторы должны работать при температурах, способствующих поддержанию допустимой скорости реакции и препятствующих отложению жидкой серы.

Повышение эффективности печей дожигания

Количество SO_2 , выбрасываемое в окружающую среду, определяется тем, как оптимизированы каталитические стадии процесса, т. е. низкая конверсия стадии доочистки, гидролиза COS и CS_2 и нарушение стехиометрии реакции Клауса приводят к увеличению выбросов SO_2 .

Основной задачей печи дожигания является обеспечение оптимальных условий окисления, таких, чтобы концентрация остаточных неокисленных компонентов серы в дымовых газах была минимальной при минимальных затратах. На этом основаны принципы оптимизации работы печи дожигания и нормы безопасной работы установок Клауса.

Одним из вариантов оптимизации работы печи дожигания явля-

ется применение новых горелок, обеспечивающих дожиг сернистых соединений, NO_x и CO . Фирмами-производителями предлагаются различные варианты таких горелок.

Таким образом, ежегодные обследования установок получения серы ГПЗ 000 «Газпром добыча Оренбург» позволяют установить основные причины и источники потерь серы, рассчитать потери серы на установках, оценить состояние используемых катализаторов и определить эффективность работы установок производства серы.

По результатам обследований разрабатываются рекомендации, направленные на оптимизацию эксплуатации установок Клауса и Сульфрен, повышение степени конверсии сероводорода, повышение эффективности и улучшение экологических показателей производства. ■



ООО «Газпром добыча Оренбург»

460058, РФ, г. Оренбург,
ул. Чкалова, д. 1/2
Тел.: +7 (3532) 33-20-02
Факс: +7 (3532) 31-25-89
www.orenburg-dobycha.gazprom.ru

ЛИТЕРАТУРА

1. Рынок серы и серной кислоты. Маркетинговое исследование [Электронный ресурс]. Режим доступа: www.indexbox.ru/reports/marketingovoe-issledovanie-gynok-sery-i-sernoj-kisloty/ (дата обращения: 16.11.2017).
2. Проведение обследования установок Клауса и Сульфрен на ГПЗ 000 «Газпром добыча Оренбург»: Отчет об оказании услуг. Оренбург: ООО «ВолгоУралНИПИгаз», 2016.
3. ПР 51-31323949-61-02. Оценка состояния катализатора в период его эксплуатации в реакторах установок получения серы. М.: ООО «ВНИИГАЗ», 2002.
4. Проведение обследования установок Клауса и Сульфрен на ГПЗ 000 «Газпром добыча Оренбург»: Отчет об оказании услуг. Оренбург: ООО «ВолгоУралНИПИгаз», 2014.
5. Проведение обследования установок Клауса и Сульфрен на ГПЗ 000 «Газпром добыча Оренбург»: Отчет об оказании услуг. Оренбург: ООО «ВолгоУралНИПИгаз», 2015.
6. Мониторинг работы установок получения серы ГПЗ: Отчет об оказании услуг. Оренбург: ООО «ВолгоУралНИПИгаз», 2012.
7. Мониторинг работы установок получения серы ГПЗ: Отчет об оказании услуг. Оренбург: ООО «ВолгоУралНИПИгаз», 2013.
8. Голубева И.А., Морозкин Ф.С. Основные направления повышения эффективности процесса Клауса [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/n/osnovnyye-napravleniya-povysheniya-effektivnosti-protsessa-klause> (дата обращения: 16.11.2017).
9. Широкова Г.С. Современные тенденции в развитии процесса Клауса. Пути решения задач по оптимизации работы установок производства серы: тез. докл. // Мат-лы докладов Междунар. конф. «Топливо и экология». М., 2009. С. 7-14.
10. Анализаторы управления процессом Клауса: опыт ТАНЕКО и новые решения [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://www.artvik.ru/pdf/press/Claus_process_control_IPS4.pdf (дата обращения: 16.11.2017).