

**Министерство науки и высшего образования Российской Федерации**  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
**АМУРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**  
**(ФГБОУ ВО «АмГУ»)**

Факультет инженерно-физический  
Кафедра химии и химической технологии  
Направление подготовки 18.03.01 – Химическая технология  
Направленность (профиль) образовательной программы Химическая  
технология природных энергоносителей и углеродных материалов

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ  
Зав. кафедрой  
\_\_\_\_\_ Ю.А. Гужель  
«\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

**БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА**


на тему: Технологический расчет усовершенствованной установки Клауса

Исполнитель студент группы 818-об	_____	А.Р. Геворкян
	(подпись, дата)	
Руководитель доцент, канд. техн. наук	_____	Г.Г. Охотникова
	(подпись, дата)	
Консультант по безопасности жизнедеятельности доцент, канд. техн. наук	_____	А.В. Козырь
	(подпись, дата)	
Нормоконтроль проф., док. хим. наук	_____	Т.А. Родина
	(подпись, дата)	

Благовещенск 2022

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
АМУРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
(ФГБОУ ВО «АмГУ»)

Факультет Инженерно-физический  
Кафедра Химии и химической технологии

УТВЕРЖДАЮ  
Зав. кафедрой  
 Ю.А. Гужель  
« 25 » 05 2022 г.

### ЗАДАНИЕ

К выпускной квалификационной работе студента Геворкян Александры Рафоевны

1. Тема выпускной квалификационной работы: «Технологический расчет усовершенствованной установки Клауса» утверждена Приказом от 04.04.2022 г. № 115-ОД
2. Срок сдачи студентом законченной работы 23.06.2022 г.
3. Исходные данные к выпускной квалификационной работе: Состав газа (% по массе):  $H_2S$  – 0,36;  $SO_2$  – 0,89;  $CO_2$  – 29,28;  $COS$  – 0,18;  $H_2$  – 0,03;  $N_2$  – 51,10;  $H_2O$  (пар) – 18,16. Параметры процесса: расчетное давление 2,5 МПа; температура 300 °С; объемная скорость подачи сырья 1080 ч<sup>-1</sup>. Литературные данные.
4. Содержание выпускной квалификационной работы (перечень подлежащих разработке вопросов): Литературный обзор по производствусеры. Характеристика сырья и готовой продукции установки производства серы. Описание технологической схемы производства серы и процессов доочистки отходящих газов. Обоснование модернизации. Составление материального и теплового баланса. Технологический расчет оборудования. Основные требования безопасности при эксплуатации установки, воздействие на ОС.
5. Перечень материалов приложения: Технологическая схема усовершенствованной установки производства серы и блока гидрирования хвостового газа.
6. Консультанты по выпускной квалификационной работе: Козырь Аркадий Валентинович, канд. техн. наук, доцент; раздел «Безопасность производства»
7. Дата выдачи задания 25.05.2022 г

Руководитель выпускной квалификационной работы: Охотникова Галина Генриховна, доцент, канд. техн. наук, доцент,

Задание принял к исполнению 25.05.2022 г.



## РЕФЕРАТ

Бакалаврская работа содержит 60 страниц, 5 рисунков, 25 таблиц, 42 источника.

### ПРОИЗВОДСТВО СЕРЫ, ПРОЦЕСС КЛАУСА, ДЕГАЗАЦИЯ, МОДЕРНИЗАЦИЯ УСТАНОВКИ КЛАУСА, КАТАЛИЗАТОР, СУЛЬФРИН, ДООЧИСТКА ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ, РЕАКТОР ГИДРИРОВАНИЯ

В выпускной квалификационной работе приведен анализ данных по процессу Клауса и процессу доочистки отходящих газов по методу Сульфрин. Представлена характеристика сырья и продуктов, технологический режим работы установок. Рассмотрены основные стадии и реакции процессов; факторы, влияющие на эффективность установок производства серы. На основании анализа изученных проблем предложены способы усовершенствования установки Клауса.

Целью работы является технологический расчет усовершенствованной установки Клауса. Для решения предлагается установить узел гидрирования хвостового газа с установки Клауса перед установкой доочистки по методу Сульфрин. Для достижения цели был рассчитан материальный баланс установки Сульфрин, печи дожига и реактора гидрирования хвостового газа с установки Клауса. Для реактора гидрирования рассчитан тепловой баланс и конструкция аппарата.

Приведена характеристика взрывоопасности технологического процесса производства серы, рассмотрено воздействие выбросов в атмосферу до и после усовершенствования, а также меры безопасности на производстве.

					<b>ВКР.181137.180301.ПЗ</b>			
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>				
<i>Разраб.</i>	<i>Геворкян А.Р.</i>				<i>Технологический расчет усовершенствованной установки Клауса</i>	<i>Лит.</i>	<i>Лист</i>	<i>Листов</i>
<i>Пров.</i>	<i>Охотникова Г.Г.</i>					У	3	60
<i>Н. контр.</i>	<i>Родина Т.А.</i>					<i>АмГУ ИФФ гр. 818-об</i>		
<i>Зав. каф.</i>	<i>Гужель Ю.А.</i>							

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение	6
1 Литературный обзор	7
1.1 Физико-химические основы процесса Клауса	7
1.2 Факторы, оказывающие влияние на процесс	8
1.3 Дегазация жидкой серы	11
1.4 Существующие модификации процесса Клауса	12
1.5 Проблемы установок производства серы по методу Клауса	14
1.6 Модернизация установки Клауса	15
1.6.1 Обогащение воздуха кислородом	15
1.6.2 Использование эффективных катализаторов	17
1.6.3 Доочистка отходящих газов	19
2 Технологическая часть	23
2.1 Описание технологической схемы установки производства серы	23
2.1.1 Описание технологической схемы установки Клауса	23
2.1.2 Описание технологической схемы доочистки хвостовых газов по методу Сульфрин	25
2.2 Узел гидрирования хвостового газа	27
2.3 Технологический расчет установки Сульфрин	28
2.3.1 Характеристика сырья, вспомогательных реагентов и готовой продукции	28
2.3.2 Исходные данные	30
2.3.3 Материальный баланс	30
2.3.4 Материальный баланс печи дожига	32
2.4 Технологический расчет реактора гидрирования	35
2.4.1 Материальный баланс	35
2.4.2 Тепловой баланс	38

					ВКР.181137.180301.ПЗ			
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата				
Разраб.	Геворкян А.Р.				Технологический расчет усовершенствованной установки Клауса	Лит.	Лист	Листов
Пров.	Охотникова Г.Г.					У	4	60
Н. контр.	Родина Т.А.				АмГУ ИФФ гр. 818-об			
Зав. каф.	Гужель Ю.А.							

2.4.3 Конструктивный расчет аппарата	42
2.5 Расчет установки доочистки газов по методу Сульфрин после реактора гидрирования	45
2.5.1 Исходные данные	45
2.5.2 Материальный баланс	46
3 Безопасность производства	48
3.1 Воздействие на атмосферу выбросов дымовых газов усовершенствованной установки Клауса	48
3.2 Меры безопасности и средства индивидуальной защиты работающих	53
Заключение	55
Библиографический список	56

					<b>ВКР.181137.180301.ПЗ</b>	<i>Лист</i>
						5
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подп.</i>	<i>Дата</i>		

## ВВЕДЕНИЕ

Установки Клауса в настоящее время являются неотъемлемой частью многих предприятий. Необходимость переработки кислого газа обусловлена нормативами выбросов серосодержащих соединений в окружающую среду и снижением ее загрязнения.

Усовершенствование процесса Клауса для повышения технологических и экологических показателей является актуальным направлением на предприятиях газо- и нефтеперерабатывающей промышленности. Посредством новых технологий и методов доочистки отходящих газов эффективность процесса производства элементарной серы увеличивается, снижается количество выбросов продуктов сгорания.

Цель бакалаврской работы – расчет усовершенствованной установки производства серы по данным действующего предприятия.

В рамках реализации цели были поставлены следующие задачи:

1. Проанализировать процесс Клауса, в том числе основные реакции процесса и факторы, влияющие на выход целевого продукта – элементарной серы.

2. Провести обзор научной литературы и научно-периодических изданий (журналов), технической документации и производственных регламентов по усовершенствованию процесса Клауса.

3. Выбрать способ усовершенствования, направленный на повышение эффективности работы установки Клауса, и обосновать его выбор.

4. Составить технологические схемы установки Клауса, установки Сульфрин и описание к ним, а также описание узла гидрирования хвостового газа.

5. Провести технологический расчет действующей установки до модернизации и после внедрения узла гидрирования.

6. Представить результаты рассчитанных данных.

					<b>ВКР.181137.180301.ПЗ</b>			
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>				
<i>Разраб.</i>		<i>Геворкян А.Р.</i>			<i>Технологический расчет усовершенствованной установки Клауса</i>	<i>Лит.</i>	<i>Лист</i>	<i>Листов</i>
<i>Пров.</i>		<i>Охотникова Г.Г.</i>				У	6	60
<i>Н. контр.</i>		<i>Родина Т.А.</i>			<i>АмГУ ИФФ гр. 818-об</i>			
<i>Зав. каф.</i>		<i>Гужель Ю.А.</i>						

# 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

В 1883 году английский химик Карл Клаус разработал процесс переработки сероводородного газа в элементарную серу, который был назван процессом Клауса.

Сероводород по технологии Клауса подвергается окислению воздухом при высоких температурах, в результате чего идет образование элементарной серы и диоксида серы. Этот процесс стал выгодным не только в технологическом плане для получения ценного продукта – серы, но и в экологическом, так как позволил перерабатывать отходящие кислые газы с установок очистки углеводородного сырья и снизить вредные выбросы в атмосферу [1].

В настоящее время данный процесс позволяет получить более 90 % серы. Главными показателями процесса являются степень конверсии сероводорода в элементарную серу и концентрация вредных веществ в отходящих дымовых газах.

## 1.1 Физико-химические основы процесса Клауса

Процесс Клауса идет в две стадии. Первая стадия – термическая, на которой процесс окисления сероводорода проводится при высоких температурах в пределах 900 °С – 1350 °С. Высокая температура достигается в печи. Большая часть сероводорода окисляется в серу, и выход серы на данной ступени составляет 60 % – 70 % от общего выхода серы на установке. Реакция прямого окисления (I) следующая:



Одна третья часть окисляется до диоксида серы (II):



Процесс сопровождается выделением большого количества теплоты, то есть протекает экзотермическая реакция. Реакционная печь размещается в одном контуре с котлом-утилизатором для регенерации пара.

					<b>ВКР.181137.180301.ПЗ</b>			
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата				
Разраб.	Геворкян А.Р.				Технологический расчет усовершенствованной установки Клауса	Лит.	Лист	Листов
Пров.	Охотникова Г.Г.					У	7	60
Н. контр.	Родина Т.А.				АмГУ ИФФ гр. 818-об			
Зав. каф.	Гужель Ю.А.							

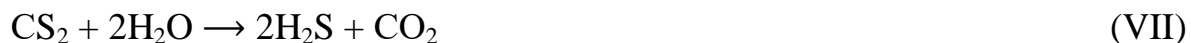
Вторая стадия – каталитическая, на которой газ последовательно проходит два каталитических конвертора, где 2/3 неокисленного сероводорода реагируют с образующимся диоксидом серы. Реакция (III) идет в присутствии катализатора при температурах в пределах 220 °С – 250 °С.



На термической ступени возможны следующие побочные реакции образования COS и CS<sub>2</sub> (IV-V):



На каталитической стадии побочными реакциями является гидролиз (VI-VII) соединений COS и CS<sub>2</sub>, образовавшихся на первой ступени [2]:

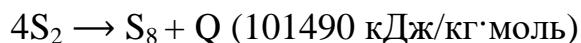
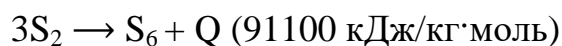


Соотношение воздух/кислый газ для поддержания избыточного количества SO<sub>2</sub> в газе и для протекания реакций гидролиза в конверторах должно поддерживаться 4 : 1.

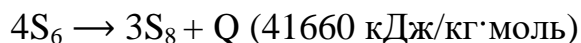
Потери серы происходят из-за неполной переработки COS и CS<sub>2</sub> на каталитической ступени процесса.

При охлаждении газов после термической ступени происходят следующие процессы:

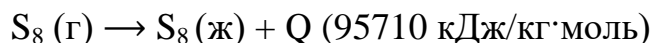
– ассоциация молекул S<sub>2</sub> в S<sub>6</sub> и S<sub>8</sub>



– ассоциация молекул S<sub>6</sub> в S<sub>8</sub>:



– конденсация серы:



## 1.2 Факторы, оказывающие влияние на процесс

На эффективность процесса Клауса влияют состав кислого газа, температура процесса, давление, время контакта, катализаторы и эффективность ра-

					<b>ВКР.181137.180301.ПЗ</b>	<i>Лист</i>
						8
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подп.</i>	<i>Дата</i>		



боты конденсаторов серы.

Состав кислого газа характеризуется большим содержанием сернистых соединений – сероводорода, серооксида углерода, сульфида углерода, меркаптанов и тд. Сероводород является основным компонентом кислого газа. Его содержание более 50 % (по объему) обеспечивает устойчивое горение кислого газа в печи-реакторе. При содержании менее 50 % (по объему) требуется предварительный подогрев кислого газа или воздуха для стабильного горения.

Такие компоненты, как углеводороды, вода и диоксид углерода, считаются нежелательными в составе кислых газов, подаваемых на установку производства серы. Их должно быть менее 4 % (по объему). Ароматические углеводороды при горении образуют смолы и сажу. Такие образования загрязняют катализатор, способствуют снижению активности и ухудшают товарные свойства серы.

Содержание углекислого газа (более 30 % по объему) способствует нестабильному горению и увеличивает расход тепла на нагрев газа.

Пары воды замедляют реакции образования серы и ускоряют протекание побочных. Содержание паров воды в кислом газе, идущем на установку, должно быть менее 2 % (по объему) [3].

Большое количество кислорода нарушает стехиометрию, в результате реакции идут в сторону образования сернистого ангидрида, который является нежелательным компонентом для катализатора, вызывая его сульфатацию.

На термической ступени конверсия сероводорода выше с увеличением температуры. В температурном интервале от 1100 °С до 1350 °С степень конверсии максимальна, соответственно образование  $CS_2$  и  $COS$  незначительно. Зависимость термодинамически равновесной конверсии сероводорода от температуры по реакции Клауса можно наблюдать на рисунке 1 [3].

На каталитической ступени, наоборот, – чем ниже температура, тем степень конверсии серы выше. Однако при низких температурах скорость побочных реакций увеличивается, а целевых уменьшается, и, чтобы сместить равновесие в сторону образования серы, необходимо применить катализатор.

					<b>ВКР.181137.180301.ПЗ</b>	<i>Лист</i>
						9
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подп.</i>	<i>Дата</i>		

В конверторах нежелательна конденсация серы на катализаторе, поэтому существует нижний температурный предел, который определяется исходя из температуры конденсации серы ( $t_{\text{конд}} = 188 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ). На установках в каталитических конверторах эту температурную границу принято устанавливать около  $220 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . В результате обеспечивается превращение  $\text{CS}_2$  и  $\text{COS}$  в сероводород, далее окисляемый до серы.

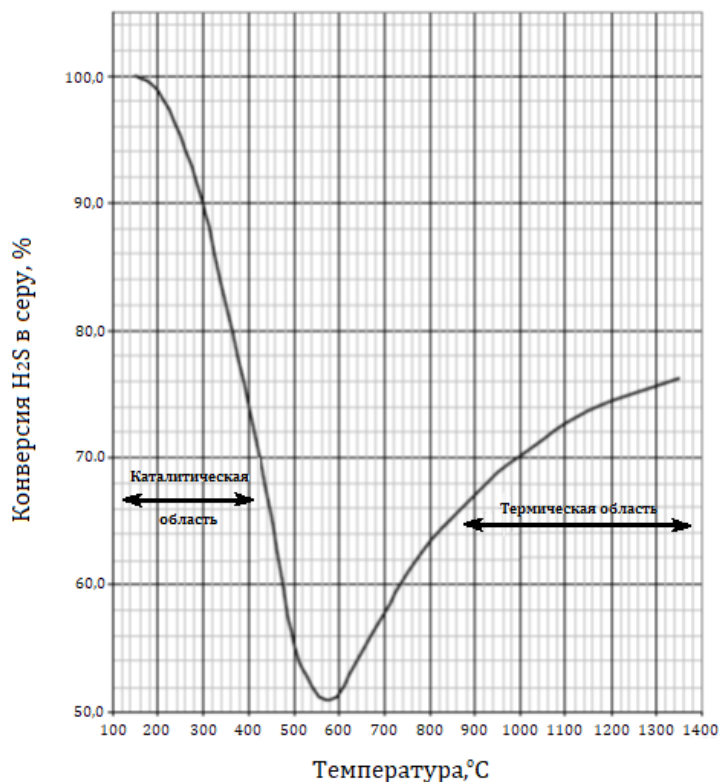


Рисунок 1 – Зависимость термодинамически равновесной конверсии сероводорода от температуры по реакции Клауса

Исходя из графика зависимости уменьшение температуры от  $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $120 \text{ }^{\circ}\text{C}$  способствует стопроцентной степени конверсии сероводорода в серу. Это связано с реакциями полимеризации молекул серы, и переходом газовой серы в жидкую. Точку экстремума можно наблюдать в интервале температур от  $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Это можно объяснить переходом аллотропной модификации  $\text{S}_2$  в  $\text{S}_6$  и  $\text{S}_8$ .

Степень конверсии зависит не только от температуры в печи, также наблюдается прямая зависимость от концентрации сероводорода в газе. Данные зависимости представлены в таблице 1.

					<b>ВКР.181137.180301.ПЗ</b>	Лист
						10
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		

Таблица 1 – Числовые зависимости степени конверсии от температуры печи и концентрации  $H_2S$  в газе

Концентрация $H_2S$ в газе, %	Температура в печи, °С	Степень конверсии $H_2S$ , %
80 – 95	1100 – 1250	70 – 75
40 – 50	800 – 900	25 – 35

Понижение давления на термической стадии способствует повышению конверсии сероводорода в серу, и, наоборот, на каталитической стадии повышение давления увеличивает число высокомолекулярных видов серы, что хорошо сказывается на выходе серы. На практике в каталитических конверторах обычно поддерживается давление от 0,12 до 0,17 МПа [3].

Для достижения максимальной конверсии сероводорода в серу большую роль играет время контакта сероводорода и диоксида серы на катализаторе. На обоих ступенях выход серы увеличивается с увеличением времени пребывания в реакторах. На термической ступени оно обычно составляет от 1,4 до 3,0 секунд. На каталитической ступени время контакта требуется выше, так как активность катализатора уменьшается со временем.

### 1.3 Дегазация жидкой серы

Сера с установки выводится в жидком состоянии при температуре выше 125 °С. В сере присутствует сероводород, содержание которого должно быть не выше 200 – 300 ppm (по массе). Из жидкой серы возможно самопроизвольное выделение сероводорода во время хранения и транспортировки, что может негативно сказаться, так как выделяется токсичный газ, и это может привести к взрыву. Недегазированная сера агрессивно воздействует на оборудование, вызывая его коррозию [4].

Перечисленные проблемы могут быть предотвращены в процессе дегазации серы. Дегазация позволяет уменьшить содержание сероводорода в расплавленной сере до 10 ppm (по массе) и ниже.

Ведется активная разработка новых технологий дегазации серы, которые позволят отказаться от применения аммиачного катализатора, ухудшающего качество продукта, проводить процесс дегазации быстрее, улучшить товарные

					<b>ВКР.181137.180301.ПЗ</b>	<i>Лист</i>
						11
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подп.</i>	<i>Дата</i>		

свойства серы, сократить затраты на реконструкцию узла дегазации. Процесс дегазации эффективнее, если вместо катализатора использовать воздух в качестве продувочного или барботажного газа. Из большого числа разработанных процессов дегазации промышленное применение нашли Shell, Exxon, D'GAASS.

Раньше всю жидкую серу выливали на специально подготовленные площадки, после застывания разбивали на куски и транспортировали. Но практика позволила сделать вывод, что такая обработка серы не безопасна и не экологична. Поэтому в настоящее время заводы стараются доставлять потребителю серу в жидком или гранулированном виде.

Дегазация серы является обязательной стадией перед обработкой ее на установке грануляции и перевозке в жидком виде автомобильным или железнодорожным транспортом. Температура жидкой серы должна поддерживаться в пределах 130 °С – 150 °С. Гранулированная сера, состоящая из однородных частиц диаметром от 1 до 5 мм, отвечает всем требованиям потребителя, удобна для транспортировки и практически не образует пыли при погрузочно-разгрузочных операциях.

#### 1.4 Существующие модификации установки Клауса

Технологическую эффективность работы установки Клауса рассматривают, исходя из степени конверсии сероводорода в серу. Поэтому для улучшения этого показателя внедряют новые технологии в процесс производства технической серы методом Клауса из сероводородсодержащего газа.

В промышленности разработаны четыре основных способа модификаций процесса, представленных в таблице 2. В зависимости от содержания сероводорода в перерабатываемом сырье выбирают тот или иной способ.

Таблица 2 – Модификации процесса Клауса

Концентрация H <sub>2</sub> S, % по объему	Модификация процесса	Выход S, % по массе
1	2	3
> 50	Прямоточный (пламенный)	96 – 97
30 – 50	Разветвленный	94 – 98

1	2	3
20 – 30	Разветвленный с предварительным подогревом кислого газа и воздуха	94 – 95
< 20	Прямое окисление	86

Еще одной модификацией Клауса является процесс супер-Клаус, в котором прямое окисление сероводорода в серу происходит при использовании специального катализатора селективного действия. Селективные катализаторы, в отличие от обычных, способствуют не только увеличению скорости химической реакции, но и влияют на направление ее протекания, в результате чего реакция идет больше в сторону образования целевого продукта, а не побочного.

В этих процессах используется в качестве селективного катализатора активный оксид металла на носителе, что способствует окислению сероводорода более чем на 85 %. Он не чувствителен к высокой концентрации паров воды, не провоцирует побочные реакции образования COS и CS<sub>2</sub>, химически и механически стабилен, обладает длительным сроком службы. Способ приготовления алюмооксидного катализатора можно подробно рассмотреть в патенте № 2527259 [5].

Супер-Клаус существует в двух вариациях: со степенью конверсии сероводорода в серу 99 % и 99,5 %. В последнем варианте предусматривается стадия гидрирования на кобальтмолибденовом катализаторе.

Сравнительная характеристика показателей по трем процессам представлена в таблице 3.

Таблица 3 – Сравнительная характеристика показателей по трем процессам: Клаус, Супер-Клаус 99, Супер-Клаус 99,5

Показатели	Процесс		
	Супер-Клаус 99	Супер-Клаус 99	Супер-Клаус 99,5
1	2	3	4
Расход воздуха, подаваемого в печь, %	100	96,2	100
Степень извлечения серы	96,7	95,7	96,7

1	2	3	4
на стадии каталитического окисления, %			
Степень извлечения серы на стадии селективного окисления, %	–	3,6	2,9
Потери серы в виде паров, %	0,2	0,2	0,2
Общая степень извлечения серы, %	96,5	99,1	99,4

На основании данных таблицы 3 можно сделать вывод, что в процессе супер-Клаус 99 степень извлечения серы из сероводородсодержащего газа на технологических стадиях на 1 % – 2 % ниже, однако это компенсируется на стадии селективного окисления. К преимуществам супер-Клаус 99,5 относят отсутствие блока доочистки хвостовых газов, продолжительную службу катализатора, отсутствие сточных вод [6].

### 1.5 Проблемы установок производства серы по методу Клауса

В самых первых разработанных установках получения серы методом Клауса не обошлось без проблем, требующих внимания и решения.

На термической ступени время пребывания технологического газа в печи-реакторе составляло не более 0,5 секунд. Малое время пребывания продуктов неполного сгорания сероводорода отражалось на степени конверсии в серу, она значительно уменьшалась. Применялись прямоточные или тангенциальные горелки, которые не позволяли достигать необходимого смешения воздуха и кислого газа, в результате чего концентрация свободного кислорода в газе составляла до 3 % (по объему). При наличии углеводородов в кислом газе, их горение при плохом смешении способствовало образованию сажи и серы зеленого цвета.

Технологический газ подогревался перед каталитическими ступенями за счет сжигания части кислого газа в топках подогревателей, но проблема остаточного кислорода все также существовала и приводила к снижению общей конверсии и выходу серы.

Использование в качестве катализатора отечественной активной окиси

					<b>ВКР.181137.180301.ПЗ</b>	Лист
						14
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		

алюминия [7] требовало больших размеров конверторов и большого объема загружаемого катализатора. Это в свою очередь проявило еще одну проблему – конденсацию серы на катализаторе при достижении температуры ниже точки росы, в следствие, дезактивацию катализатора и снижение конверсии сероводорода в серу. Для решения этой проблемы следовало поддерживать температуру в слое катализатора.

Капельная сера накапливалась на насадке. При ее полном накоплении происходил выброс жидкой серы в печь дожига, в результате чего происходили резкий рост температуры в печи и нестабильность подачи топливного газа к горелкам. Существовал риск небезопасного пуска и остановки установки Клауса.

Со временем разрабатывались новые конструкции термической ступени, новые схемы подогрева технологических газов перед каталитическими конверторами. Велась разработка новых катализаторов, автоматизации системы управления и безопасности.

## **1.6 Модернизация установки Клауса**

Процесс Клауса необходимо модернизировать с целью увеличения степени превращения сероводорода в серу, тем самым утилизировать его на производстве и сократить выбросы кислых газов в атмосферу.

Изучение литературных источников [8-12] и патенто-информационный поиск [13-16] позволяет выделить следующие три направления модернизации установки Клауса: обогащение воздуха кислородом, использование более эффективных катализаторов и разработка систем доочистки хвостового газа.

### **1.6.1 Обогащение воздуха кислородом**

Метод обогащения воздуха кислородом позволяет увеличить производительность установки Клауса, вследствие увеличить степень извлечения серы из кислых газов. Эти факторы зависят от характера сгорания сероводорода и углеводородов в термическом реакторе: чем меньше концентрация сероводорода в кислом газе, тем больше снижается температура в печи.

Повышение процента кислорода в воздухе способствует росту

					<b>ВКР.181137.180301.ПЗ</b>	<i>Лист</i>
						15
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подп.</i>	<i>Дата</i>		

температуры сжигания газа в термическом реакторе. Заменяв часть азота на кислород можно переработать больший объем кислого газа при одном и том же перепаде давления, к примеру, установка Клауса производительностью 50 т в сутки при обогащении воздуха кислородом от 21 % до 31 % имеет производительность на 18 % выше [17].

В данном методе температура не должна превышать 1550 °С. В печах, в качестве примера, могут использоваться высокоэффективные горелочные устройства – горелки фирмы Duiker, которые оснащены системами безопасного розжига и контроля пламени и поставляются полностью в собранном виде, включая футеровку [18].

В таблицах 4 и 5 приведены параметры технологического процесса с применением воздуха и с применением обогащения воздуха кислородом соответственно.

Таблица 4 – Параметры технологического процесса с применением воздуха

Наименование параметра	Значение			
	70	60	50	40
Концентрация H <sub>2</sub> S в кислом газе, % по объему	70	60	50	40
Температура горения в термической ступени, °С	1158	1087	1006	912
Степень конверсии сероводорода в серу на термической ступени, %	60,00	55,00	50,00	45,00
Общая степень конверсии сероводорода в серу, %	96,61	96,25	95,88	95,46
Общая степень извлечения серы, %	95,46	95,01	94,51	93,90

Таблица 5 – Параметры технологического процесса с применением обогащения воздуха кислородом

Наименование параметра	Значение			
	70	60	50	40
Концентрация H <sub>2</sub> S в кислом газе, % по объему	70	60	50	40
Обогащение воздуха техническим кислородом до содержания O <sub>2</sub> , % по объему	24,70	29,50	40,00	76,00
Температура горения в термической ступени, °С	1251	1252	1256	1252
Степень конверсии сероводорода в серу на термической ступени, %	65,00	65,00	65,00	65,00
Общая степень конверсии сероводорода в серу, %	97,02	97,05	97,04	97,03
Общая степень извлечения серы, %	96,01	96,04	96,06	96,05



Как видно из таблиц 4 и 5 параметры технологического процесса при обогащении кислородом повысились. Эффективность утилизации кислого газа повышается при использовании обогащенного кислородом воздуха за счет увеличения температуры в термической ступени и, как следствие, происходит увеличение степени конверсии сероводорода в серу.

На нефтеперерабатывающих заводах в технологических процессах получения сероводородсодержащего газа образуется аммиачный газ. Взаимодействие аммиака с технологическим газом образует аммониевые соли. Обогащение воздуха кислородом способствует разложению аммиака в процессе и препятствует образованию аммониевых солей [19].

Таким образом, обогащение воздуха кислородом в процессе Клауса позволяет:

- сжигать кислый газ с низким содержанием сероводорода при более высокой температуре, чем без обогащения;
- уменьшить удельные капитальные затраты на проектирование новой установки или повысить производительность существующей.
- уменьшить объемы оборудования доочистки отходящих газов и количество диоксида серы, загрязняющего атмосферу.

Приведенные преимущества компенсируют расходы на кислород. Но существуют и следующие недостатки процесса:

- необходимость в ограничении количества кислорода, так как избыток может нарушить стехиометрическое соотношение, способствовать образованию сернистого ангидрида и возгоранию сероводорода;
- невозможность использования технологии при высоких концентрациях сероводорода в кислых газах.

#### 1.6.2 Использование эффективных катализаторов

Для того, чтобы увеличить выход серы на установке Клауса, переходят на более эффективные катализаторы, которые влияют на протекание реакций гидролиза  $\text{COS}$  и  $\text{CS}_2$ , устойчивых к сульфатации. Правильный выбор катализатора играет большую роль в повышении конверсии сероводорода в серу на

					<b>ВКР.181137.180301.ПЗ</b>	<i>Лист</i>
						17
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подп.</i>	<i>Дата</i>		

действующих установках Клауса.

В промышленности выделяют следующие типы каталитических процессов, представленные на рисунке 2.

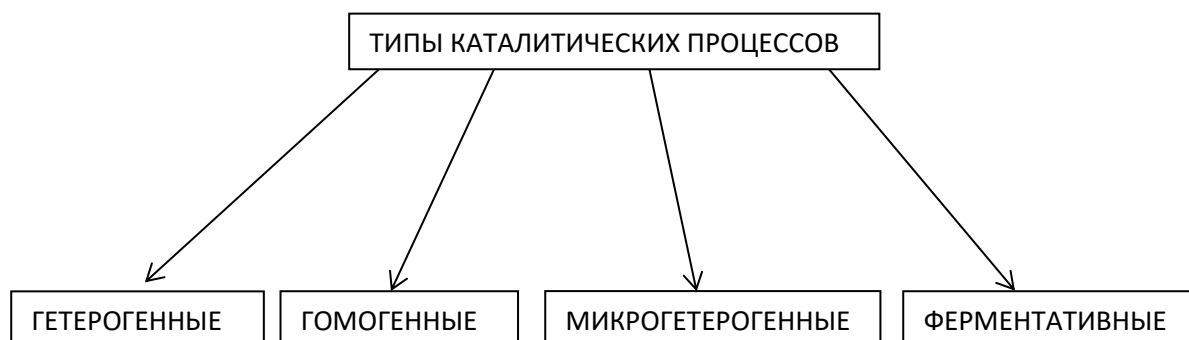


Рисунок 2 – Типы каталитических процессов

В настоящее время в России на установках Клауса используются гетерогенные алюмооксидные катализаторы. Средний срок активной жизни катализатора на основе оксида алюминия составляет около 4 лет.

Современный катализатор представляет собой шарик или экструдат диаметром от 1 до 6 мм, в составе которого содержится 94 % и более оксида алюминия, удельная поверхность которого в интервале от 260 до 345 м<sup>2</sup>/г.

Помимо оксида алюминия в состав катализатора установки Клауса входят следующие соединения, представленные в таблице 6 [20].

Таблица 6 – Состав катализатора

Состав	Содержание %, по массе
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	более 94
Na <sub>2</sub> O	0,04
SiO <sub>2</sub>	0,02
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,04
TiO <sub>2</sub>	0,01

Катализатор имеет свои достоинства, проявляя высокую селективность и пористость, хорошую активность, а также недорогую стоимость.

Недостатки катализатора состоят в том, что в процессе эксплуатации изменяется его пористая структура и уменьшается число активных центров, то есть идет быстрая дезактивация. Также снижается удельная поверхность в

результате сульфатации и блокировки пор катализатора конденсированной серой [8].

Процесс не ограничивается применением данного катализатора, так как ведется активная разработка новых катализаторов, которые имеют более продолжительный срок службы, и, самое главное, позволяют достигать более высокого выхода серы из сырья. Одним из таких катализаторов является катализатор ИКТ-27-42.

Состав катализатора ИКТ-27-42 и его технологические параметры представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Состав катализатора ИКТ-27-42 и его технологические параметры

Состав, в % по массе	
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	84,2
$\text{SiO}_2$	2,5
$\text{TiO}_2$	9,8
Технологические параметры	
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	64
Срок службы, лет	6
Коэффициент эффективности	0,46
Степень превращения сероводорода в серу, %	до 99,5

На основании данных автор исследования [9] приходит к выводу, что применение катализатора ИКТ-27-42 позволит улучшить следующие показатели:

- повысить конверсию сероводорода в серу с 95,0 % до 99,5 %;
- продлить срок службы катализатора, что позволит снизить затраты на его замену;
- снизить количество выбросов в окружающую среду за счет нетоксичного состава самого катализатора.

### 1.6.3 Доочистка отходящих газов

Получение газовой серы может сопровождаться токсичными выбросами отходящих газов в атмосферу, поэтому необходима их доочистка. Также до-

очистка позволяет увеличить степень конверсии сероводорода в серу.

Технологические процессы доочистки отходящих газов с установки Клауса подразделяют на следующие группы:

1. Продолжение процесса Клауса – взаимодействие диоксида серы и сероводорода в присутствии катализатора с получением элементарной серы. К процессам этой группы относят Сульфрин и Оксисульфрин.

2. Получение сероводорода из сернистых соединений и возврат его на установку Клауса. К этой группе применимы восстановительные технологии, которые могут отличаться между собой способами извлечения сероводорода и его обработки. Включает такие процессы, как Бивон, СКОТ, Селектокс, Супер-Клаус. Конверсия сероводорода в серу у этих процессов достигает 99,8 % и более.

3. Перевод сернистых соединений в диоксид серы и последующее образование элементарной серы из него. К данной группе относят окислительные технологии. Промышленное применение за границей нашли процессы Уэллман Лорд, СФГД, Конкат. Процессы отличаются между собой способом переработки диоксида серы.

В России установки доочистки используются на двух из шести газоперерабатывающих заводах, производящих серу; на 11 из 16 нефтеперерабатывающих заводах и на четырех из 11 нефтегазохимических комплексов (НГХК). Таким образом, на ГПЗ преимущественно используется процесс Сульфрин, а на НПЗ и НГХК – СКОТ [21]. В таблице 8 приведены примеры таких предприятий.

Рассмотрим подробнее используемые процессы доочистки.

На Оренбургском ГПЗ и Астраханском ГПЗ процессом доочистки отходящих газов с установки Клауса является процесс Сульфрин, основанный на продолжении каталитической стадии процесса Клауса. Степень извлечения серы достигает 99,0 % – 99,6 %. На блоке Сульфрин происходит доочистка технологических газов в слое алюмооксидного катализатора от остатков  $SO_2$ ,  $H_2S$  с образованием в серу. На установке применяют два или более реакторов, в

					<i>ВКР.181137.180301.ПЗ</i>	<i>Лист</i>
						20
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подп.</i>	<i>Дата</i>		

одном из которых идет процесс регенерации, а в других – адсорбция. Очистка проводится в слое катализатора, на котором и адсорбируется жидкая сера. Это периодический процесс при температуре 150 °С – ниже точки росы по сере, которая равна 188 °С.

Таблица 8 – Предприятия России с установками доочистки Sulfreen/SCOT

Название предприятия (компания)	Процесс доочистки	Товарные формы серы
Астраханский ГПЗ (ООО «Газпром переработка»)	Сульфрин	Жидкая, комовая, гранулиро- ванная
Оренбургский ГПЗ (ООО Газпром Добыча Оренбург»)	Сульфрин	Жидкая, комовая, гранулиро- ванная
ООО «РН-Комсомольский НПЗ» (ПАО «НК «Роснефть»)	СКОТ	Жидкая, гранулированная
АО «Газпромнефть-Московский НПЗ» («Газпром нефть»)	СКОТ	Жидкая, комовая, гранулиро- ванная

Процесс Сульфрин имеет ряд преимуществ перед другими способами доочистки: низкий расход энергии, относительно низкая стоимость, отсутствие сточных вод, простота технологической схемы [22].

Наряду с очевидными достоинствами процесса имеются недостатки:

- 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 [21].

В процессе СКОТ отходящие газы с установки Клауса смешиваются с продуктами неполного сгорания метана, а именно водородом и монооксидом углерода, и при температуре 300 °С направляются в реактор гидрирования. В реакторе идет гидрирование всех сернистых соединений до сероводорода на алюмокобальтмолибденовом катализаторе при температуре 480 °С – 570 °С. В гидрогенизирующих катализаторах может присутствовать никель или

вольфрам. Продукты гидрирования охлаждаются и от них отделяется конденсационная вода. Далее сероводород абсорбируется с помощью раствора алканоломинов. В процессе регенерации алканоломинов выделившийся сероводород снова идет на установку Клауса.

Процесс очень эффективен, так как соотношение кислый газ/воздух не оказывает влияния на степень конверсии. При соединении двух процессов Клаус и СКОТ почти полностью извлекается сероводород из хвостового газа. Очищенный газ содержит 0,001 % – 0,05 % сероводорода, и степень конверсии сероводорода в серу может достигать до 99,9 % [23].

Сравнительный анализ представленных процессов доочистки позволяет сделать вывод, что процесс СКОТ является более эффективным, поскольку степень конверсии сероводорода в серу выше. Однако его стоимость практически равна стоимости установки Клауса, что намного дороже, чем установка доочистки по методу Сульфрин (30 % – 45 % от стоимости установки Клауса).

Таким образом, по экономическим соображениям замена установки Сульфрин на СКОТ на действующем предприятии будет невыгодна. Для увеличения конверсии сероводорода в серу на установке Сульфрин необходима альтернатива процессу СКОТ, которая не потребует полной замены оборудования.

В качестве решения предлагается установить узел гидрирования отходящих газов с установки Клауса перед установкой доочистки Сульфрин. Это решение позволит преобразовать часть серосодержащих соединений в сероводород. Установка реактора гидрирования позволит увеличить эффективность метода доочистки отходящих газов. Также способствует повышению экологичности процесса за счет уменьшения количества сернистых соединений в сжигаемом газе.

					<b>ВКР.181137.180301.ПЗ</b>	<i>Лист</i>
						22
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подп.</i>	<i>Дата</i>		

## 2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 Описание технологической схемы установки производства серы

#### 2.1.1 Описание технологической схемы установки Клауса

Установка Клауса предназначена для получения элементарной (газовой) серы из кислого газа, выделенного на установках очистки природного газа и установках переработки конденсата.

Технологическая схема установки Клауса представлена на рисунке 3.

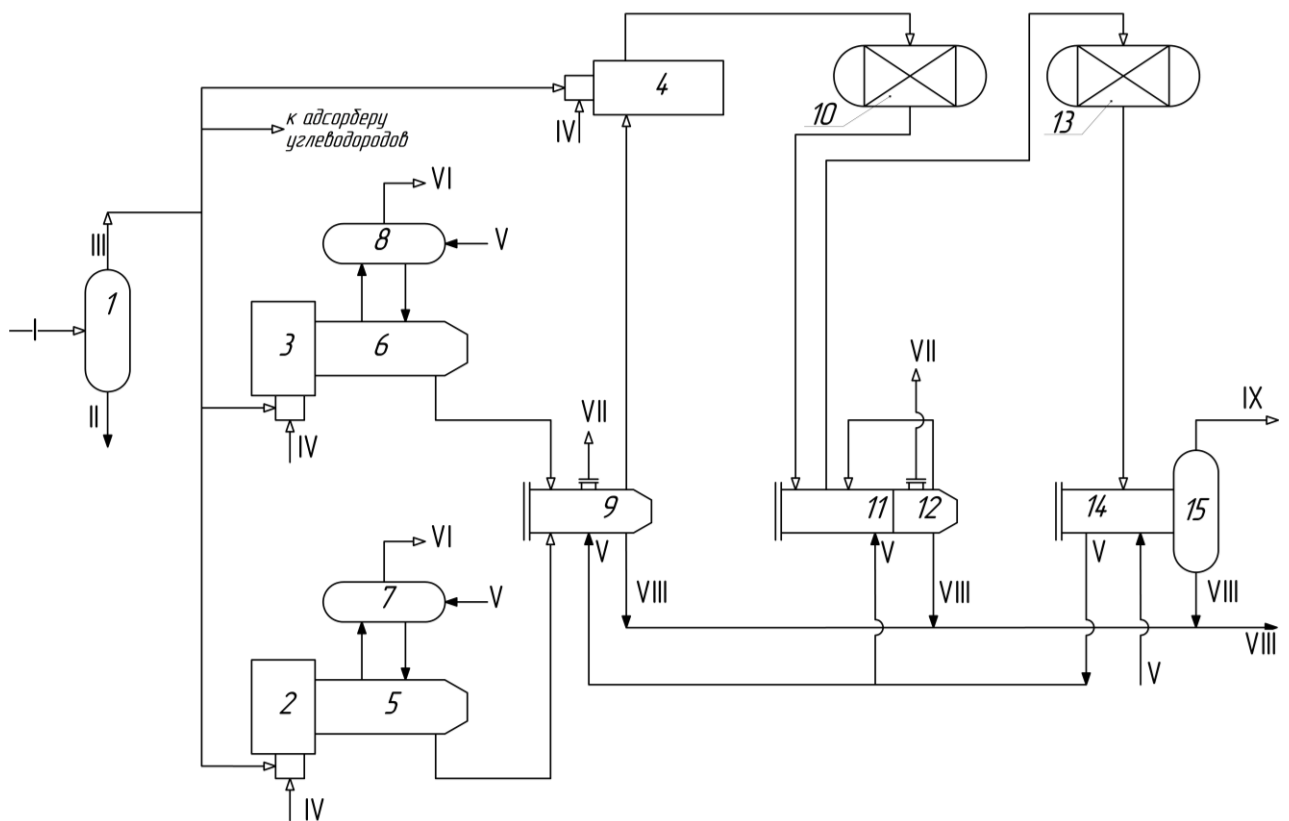


Рисунок 3 – Технологическая схема установки Клауса

1, 15 – сепаратор; 2, 3, 4 – печь; 5, 6 – котел; 7, 8 – барабан котла; 9, 12 – котел-утилизатор; 10, 13 – реактор; 11 – теплообменник; 14 – экономайзер; I – кислый газ; II – конденсат; III – кислый газ после сепарации; IV – технологический воздух; V – вода; VI – пар среднего давления; VII – пар низкого давления; VIII – жидкая сера; IX – отходящий газ на установку Сульфрин.

<b>ВКР.181137.180301.ПЗ</b>				
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата
Разраб.		Геворкян А.Р.		
Пров.		Охотникова Г.Г.		
Н. контр.		Родина Т.А.		
Зав. каф.		Гужель Ю.А.		
<i>Технологический расчет усовершенствованной установки Клауса</i>			Лит.	Лист
			У	23
			Листов 60	
			<b>АмГУ ИФФ гр. 818-об</b>	

Кислый газ с температурой 60 °С и давлением от 58,8 (0,6 кгс/см<sup>2</sup>) до 98,1 кПа (1 кгс/см<sup>2</sup>) поступает в сепаратор 1, который служит для улавливания капельной жидкости, содержащейся в кислом газе. С низа сепаратора жидкость откачивается насосами на установку сероочистки. Кислый газ после сепарации разделяется на четыре потока: к печам 2, 3, 4 и к адсорберу углеводородов.

Для сжигания кислого газа в печи 2, 3, 4 подается воздуходувками технологический воздух. В топочное пространство печей предусмотрена подача топливного газа для ее розжига и разогрева. Температура сгорания кислого газа зависит от концентрации сероводорода в составе кислого газа и находится в интервале от 900 °С до 1350 °С [24].

Продукты реакции из печей 2 и 3 проходят трубное пространство котлов 5 и 6, охлаждаясь до температуры 250 °С – 320 °С. В межтрубном пространстве котлов циркулирует питательная вода, подаваемая в барабаны котлов 7 и 8. С верха 7 и 8 отводится пар среднего давления (2,4 МПа).

Далее продукты термической реакции из котлов 5 и 6 поступают в трубное пространство котла-утилизатора 9, охлаждаются до температуры 140 °С – 200 °С. Для охлаждения подается питательная вода, подогретая в экономайзере 14 до 145 °С – 155 °С. Сверху отводят пар низкого давления (от 0,3 до 0,5 МПа). Газы из котла-утилизатора 9 направляются во вспомогательную печь 4, в которой нагреваются до 240 °С – 280 °С, за счет сжигания кислого газа (от общего количества после сепаратора около 2 % по объему). Соотношение воздух/кислый газ необходимо выдерживать 4:1, поддерживая избыточное содержание SO<sub>2</sub> в газе. Такое соотношение необходимо для протекания реакции гидролиза в реакторе 10.

Подогретые в печи 4 газы проходят через слой катализатора реактора 10. В реакторе протекают химические реакции образования серы из сероводорода и диоксида серы, а также гидролиз COS и CS<sub>2</sub>. Так как реакции экзотермические, то за их счет происходит увеличение температуры до 350 °С – 365 °С.

Продукты реакции из реактора 10 поступают в совмещенный

					<b>ВКР.181137.180301.ПЗ</b>	<i>Лист</i>
						24
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подп.</i>	<i>Дата</i>		



аппарат, который представляет собой теплообменник 11 и котел-утилизатор 12. В теплообменнике 11 газ охлаждается до температуры 325 °С, далее идет в котел-утилизатор 12 и охлаждается до 180 °С. Для охлаждения газа подается питательная вода, подогретая в экономайзере 14 до 145 °С – 155 °С.

Несконденсированный технологический газ проходит межтрубное пространство теплообменника 11, подогревается до 202 °С – 240 °С и поступает на вторую каталитическую ступень в реактор 13. В реакторе газы проходят сверху вниз через слой катализатора с преобразованием сероводорода и диоксида серы в серу. За счет экзотермических реакций температура в реакторе увеличивается до 260 °С.

На случай возгорания серы и значительного повышения температуры в реакторах 10 и 13 предусмотрена подача пара во входной трубопровод.

Далее продукты каталитической реакции из реактора 13 проходят трубное пространство экономайзера 14, где охлаждаются до 128 °С – 132 °С за счет подачи в межтрубное пространство питательной воды.

Экономайзер 14 совмещен с сепаратором 15, который установлен для отделения капельной серы от газа. Сепарация происходит за счет снижения скорости потока и отбойных сеток. Жидкая сера с низа аппаратов 9, 12, 15 по серопроводу выводится в яму суточного хранения.

Технологический газ с верха сепаратора 15 направляется на доочистку на установку Сульфрин.

#### 2.1.2 Описание технологической схемы доочистки хвостовых газов по методу Сульфрин

Установка доочистки Сульфрин предназначена для более глубокой очистки отходящих газов с последующим получением серы. Реакции идут при температуре 132 °С – 150 °С.

В качестве катализатора используют активированный оксид алюминия. Образующаяся в жидкой фазе сера постепенно насыщает катализатор. Необходимо регенерировать катализатор при температуре 300 °С – 330 °С. Процесс состоит из следующих этапов: адсорбции, регенерации и охлаждения.

					<b>ВКР.181137.180301.ПЗ</b>	<i>Лист</i>
						25
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подп.</i>	<i>Дата</i>		

Технологическая схема установки Сульфрин представлена на рисунке 4.

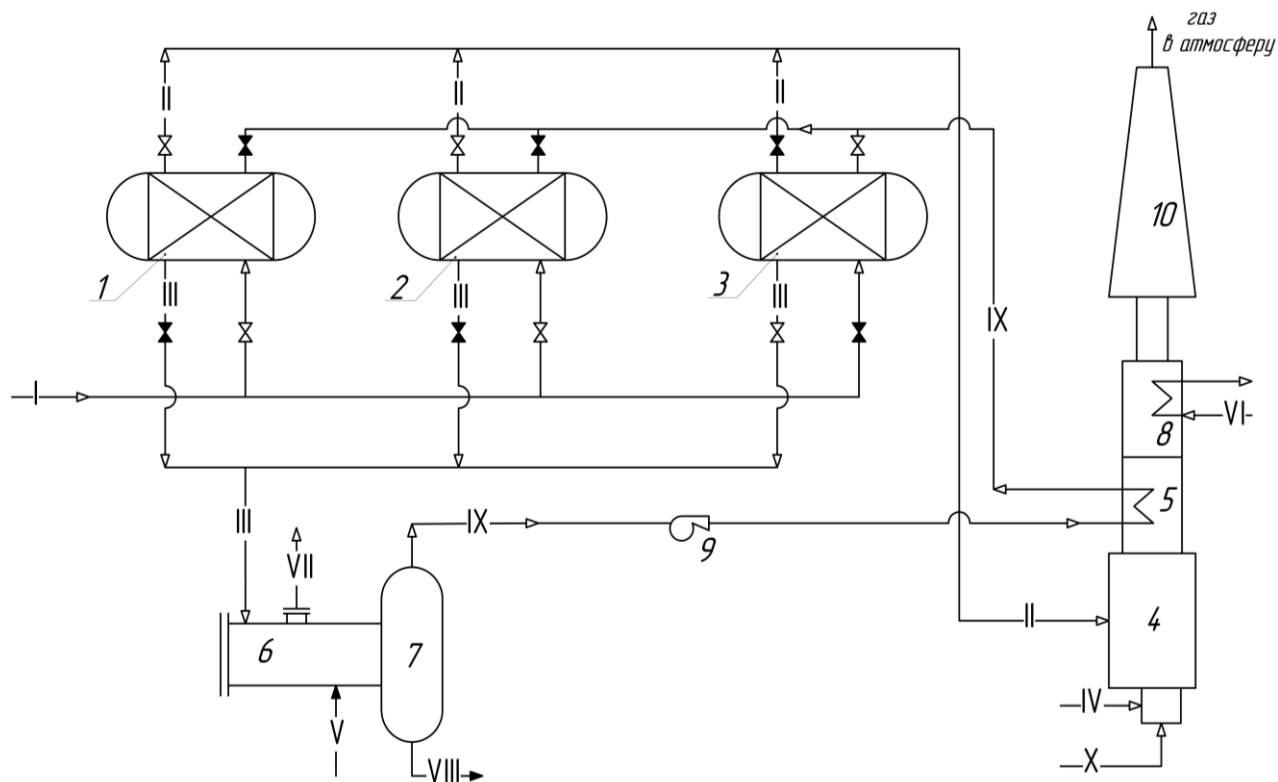


Рисунок 4 – Технологическая схема установки Сульфрин

1, 2, 3 – каталитические реакторы; 4 – печь дожига; 5, 8 – теплообменники; 6 – котел-утилизатор; 7 – коагулятор; 9 – газодувка; 10 – дымовая труба; I – отходящий газ с установки Клауса; II – остаточный газ; III – газ регенерации; IV – технологический воздух; V – вода; VI – пар среднего давления; VII – пар низкого давления; VIII – жидкая сера; IX – очищенный газ регенерации на циркуляцию; X – топливный газ.

Газы от установки Клауса направляются в два параллельно работающих реактора 1 и 2 (в режиме адсорбции) с температурой 128 °С – 132 °С. Газ проходит снизу вверх слой катализатора, на котором адсорбируется сера. Снизу реактора через газоходы выводится жидкая сера по серопроводу в серную яму.

Остаточные газы сжигаются в печи дожига 4, в которую подается топливный газ и воздух для питания. Температура в печи дожига 460 °С – 600 °С. Для предотвращения возгорания серы в печь 4 подают пар низкого давления.

Дымовые газы из печи 4 проходят последовательно теплообменники 5 и 9, охлаждаясь до 350 °С. Далее доохлаждаются в дымовой трубе 10 за счет

					ВКР.181137.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		26

отдачи тепла стенкам трубы и выбрасываются в атмосферу.

Для регенерации реакторов 1, 2, 3 служит отходящий газ, который циркулирует в системе с помощью газодувки, обеспечивающей определенный расход и давление. Газ регенерации с давлением 39,2 кПа (0,4 кгс/см<sup>2</sup>) проходит теплообменник 5, в котором за счет сжигания топливного газа и дожига отходящих газов нагревается до температуры 300 °С – 330 °С и идет на регенерацию одного из реакторов. Газ регенерации насыщается десорбированной парообразной серой и поступает в котел-утилизатор 6, где охлаждается до 165 °С. В котел-утилизатор 6 для охлаждения газа регенерации подается питательная вода, подогретая в экономайзере 14 на установке Клауса до 145 °С – 155 °С. Сверху котла-утилизатора 6 выводится пар низкого давления.

Сконденсированная сера улавливается в коагуляторе 7 и выводится через гидрозатворы по серопроводу в яму суточного хранения.

Охлажденный и освобожденный от жидкой серы газ регенерации с верха коагулятора 7 поступает на газодувку 8, компримируется и снова подается в теплообменник 5.

Длительность регенерации катализатора в реакторе составляет 7 часов 30 минут.

Контур регенерации включает также регенерацию катализатора в реакторах на установке Клауса, на случай остановки установки Сульфрин.

## 2.2 Узел гидрирования хвостового газа

Основным оборудованием узла гидрирования является реактор гидрирования. Реактор представляет собой цилиндрический вертикальный сосуд с неподвижным слоем катализатора.

В мире широкое применение в процессах гидрирования получили алюмокобальтмолибденовые (АКМ), алюмоникельмолибденовые (АНМ) и смешанные (АНКМ) катализаторы. Они имеют разную активность в зависимости от температуры процесса. Катализаторы, в которых могут присутствовать медь, оксид хрома и кобальт активны при 150 °С – 300 °С. Катализаторы на основе оксидов алюминия, с содержанием сульфидов молибдена и вольфрама

					<b>ВКР.181137.180301.ПЗ</b>	<i>Лист</i>
						27
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подп.</i>	<i>Дата</i>		

при 300 °С – 400 °С [25].

Принципиальная схема узла гидрирования представлена на рисунке 5.

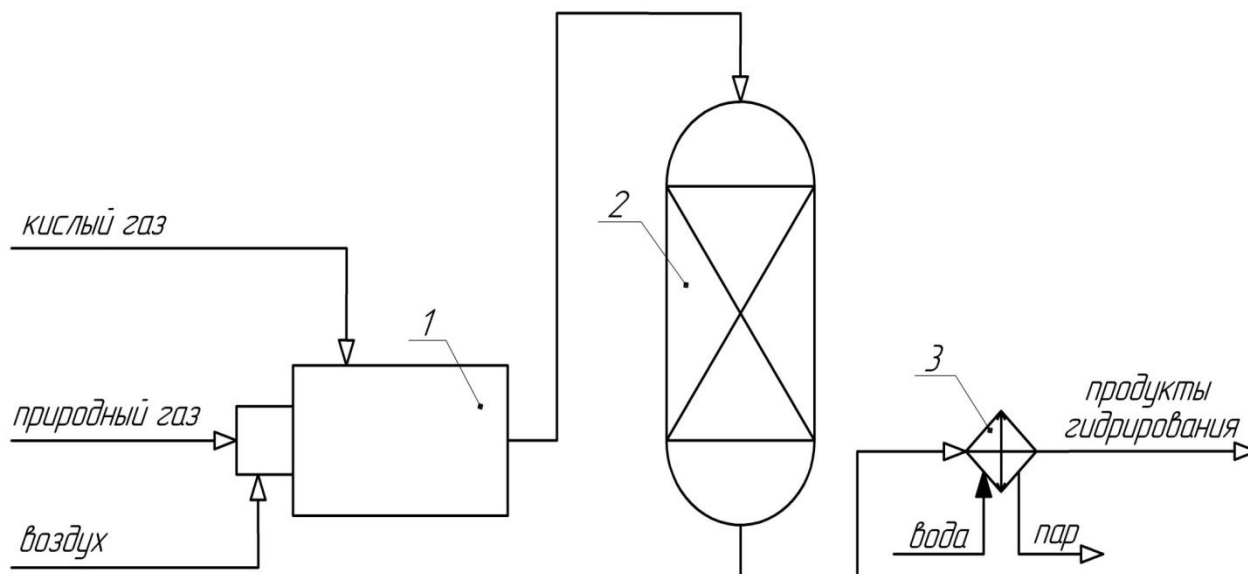


Рисунок 5 – Принципиальная схема узла гидрирования хвостового газа

1 – генератор восстанавливающего газа, 2 – реактор гидрирования,  
3 – холодильник.

Генератор восстанавливающего газа используется для нагрева отходящих газов с установки Клауса до температуры гидрирования (300 °С) и получения восстанавливающего газа – смеси водорода и монооксида углерода [11]. Продукты сгорания и хвостовой газ поступают в реактор гидрирования, где протекают реакции гидрирования серосодержащих соединений в сероводород, а также реакция гидролиза монооксида углерода. Реакции идут с выделением тепла, поэтому необходимо после реактора установить холодильник. В холодильнике в качестве хладогента используется котловая питательная вода и вырабатывается пар низкого давления.

### 2.3 Технологический расчет установки Сульфрин

Технологический расчет установки Сульфрин проведен в соответствии с методикой [26].

#### 2.3.1 Характеристика сырья, вспомогательных реагентов и готовой продукции

Сырьём установки Сульфрин является отходящий газ с установки Клауса,

					ВКР.181137.180301.ПЗ	Лист
						28
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		

в составе которого присутствуют серосодержащие и другие соединения (таблица 9). Состав отходящего газа может варьироваться в зависимости от состава исходного газа и конверсии сероводорода в серу на установке Клауса.

Таблица 9 – Состав отходящих газов с установки Клауса

Компонент	Состав, % по массе	Количество в сырье, кг/ч	М, кг/кмоль
H <sub>2</sub> S	0,36	335,02	34
SO <sub>2</sub>	0,89	834,37	64
CO <sub>2</sub>	29,28	27336,63	44
COS	0,18	172,49	60
H <sub>2</sub>	0,03	25,35	2
N <sub>2</sub>	51,10	47708,77	28
H <sub>2</sub> O	18,16	16951,32	18

К вспомогательным реагентам, применяемым на установке, относятся катализатор, азот, воздух КИП.

Для установок Сульфрин разработано большое количество катализаторов. В качестве примера приведем характеристику катализаторов марок АС и АД (таблица 10).

Таблица 10 – Характеристика катализаторов Сульфрин

Наименование	Оксид алюминия (основной катализатор)	Оксид алюминия (защитный катализатор)
Марка	АС	АД
Характеристики качества		
Внешний вид	гранулы белые сферические	гранулы белые сферические
Диаметр гранул, мм	2,0 – 5,0	5,0 – 10,0
Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	0,65 – 0,90	0,65 – 0,90
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г, не менее	300	240
Общий объем пор, см <sup>3</sup> /г, не менее	0,5	0,5
Массовая доля Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % по массе, не менее	99,0	99,0

Азот – негорючий газ без цвета и запаха. Плотность равна 1,25 кг/м<sup>3</sup> в стандартных условиях. Молярная масса равна 28,01 г/моль.

Воздух КИП, технический воздух, – газ без цвета и запаха. Плотность равна 1,29 кг/м<sup>3</sup> в стандартных условиях. Молярная масса равна 28,97 г/моль.

Продуктом установки являются очищенный отходящий газ и сера техническая, характеристика которой по [27] представлена в таблице 11.

Таблица 11 – Характеристика серы технической

Наименование показателя	Норма
Массовая доля серы, %, не менее	99,2 – 99,98
Массовая доля золы, %, не более	0,02 – 0,4
Массовая доля органических веществ, %, не более	0,01 – 0,5
Массовая доля кислот в пересчете на серную кислоту, %, не более	0,0015 – 0,02
Массовая доля воды, %, не более	0,2 – 1,0
Механические загрязнения (бумага, дерево, песок и др.)	не допускается

### 2.3.2 Исходные данные

Для расчета установки Сульфрин принимаем состав по данным действующей установки. Состав отходящих газов с установки Клауса представлен в таблице 9.

### 2.3.3 Материальный баланс

На установку поступает газ, в котором содержатся серосодержащие и другие газы. Все компоненты реагируют не полностью в реакторе. Поэтому количество компонентов, поступающих на установку, и остаточное количество компонентов рассчитываем по следующим формулам:

$$G_{ic} = G_{pi} + G_{oi} \quad (1)$$

$$G_{osti} = G_{ic} - G_{pi} \quad (2)$$

где  $G_{ic}$  – количество компонентов, поступающего на установку, кг/ч;

$G_{pi}$  – количество расходуемого компонента, кг/ч;

$G_{osti}$  – остаточное количество компонента, кг/ч.

Количество расходуемого сероводорода:

$$G_p(H_2S) = G(H_2S) \cdot x \quad (3)$$

где  $x$  – массовая доля превращенного сероводорода, то есть конверсия сероводорода в серу, которую принимаем равной 99,6 %. Выбор такого пара-

метра обусловлен в [28].

$$G_p(\text{H}_2\text{S}) = 335,02 \cdot 0,996 = 333,68 \text{ кг/ч}$$

Остаточное количество сероводорода находим по разнице:

$$G_{\text{ост}}(\text{H}_2\text{S}) = G(\text{H}_2\text{S}) - G_p(\text{H}_2\text{S}) \quad (4)$$

$$G_{\text{ост}}(\text{H}_2\text{S}) = 335,02 - 333,68 = 1,34 \text{ кг/ч}$$

На катализаторе происходит реакция:



Расход сернистого ангидрида по данной реакции находим следующим образом:

$$G_p(\text{SO}_2) = \frac{G(\text{H}_2\text{S}) \cdot M(\text{SO}_2)}{2 \cdot M(\text{H}_2\text{S})} \quad (5)$$

$$G_p(\text{SO}_2) = \frac{333,68 \cdot 64}{2 \cdot 34} = 314,05 \text{ кг/ч}$$

Остаточное количество диоксида серы находим по разнице:

$$G_{\text{ост}}(\text{SO}_2) = G(\text{SO}_2) - G_p(\text{SO}_2) \quad (6)$$

$$G_{\text{ост}}(\text{SO}_2) = 834,37 - 314,05 = 520,32 \text{ кг/ч}$$

Количество образующейся серы и воды с учетом мольных соотношений рассчитываем по реакции (VIII):

$$G_{\text{об}}(\text{S}) = \frac{G_p(\text{H}_2\text{S}) \cdot 3 \cdot M(\text{S})}{2 \cdot M(\text{H}_2\text{S})} \quad (7)$$

$$G_{\text{об}}(\text{S}) = \frac{333,68 \cdot 3 \cdot 32}{2 \cdot 34} = 471,08 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{об}}(\text{H}_2\text{O}) = \frac{G_p(\text{H}_2\text{S}) \cdot 2 \cdot M(\text{H}_2\text{O})}{2 \cdot M(\text{H}_2\text{S})} \quad (8)$$

$$G_{\text{об}}(\text{H}_2\text{O}) = \frac{333,68 \cdot 2 \cdot 18}{2 \cdot 34} = 176,65 \text{ кг/ч}$$

Полученные расчетные данные сводим в таблицу 12.

Таблица 12 – Изменение количества компонентов в ходе реакций

Компонент	M, кг/ кмоль	Расходуемое количество G <sub>p</sub> , кг/ч	Образуемое количество G <sub>об</sub> , кг/ч	Остаточное количество G <sub>о</sub> , кг/ч
1	2	3	4	5
H <sub>2</sub> S	34	333,68	–	1,34

					<b>ВКР.181137.180301.ПЗ</b>	Лист
						31
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		

Продолжение таблицы 12

1	2	3	4	5
SO <sub>2</sub>	64	314,05	–	520,32
CO <sub>2</sub>	44	–	–	27336,63
COS	28	–	–	172,49
H <sub>2</sub>	2	–	–	25,35
N <sub>2</sub>	28	–	–	47708,77
H <sub>2</sub> O	18	–	176,65	17127,97
S	32	–	471,08	471,08
Сумма	–	647,73	647,73	93363,95

Материальный баланс установки будет иметь вид (таблица 13).

Таблица 13 – Материальный баланс

Наименование потока	ПРИХОД		РАСХОД	
	Количество, кг/ч	% по массе	Количество, кг/ч	% по массе
H <sub>2</sub> S	335,02	0,36	1,34	0,00
SO <sub>2</sub>	834,37	0,89	520,32	0,56
CO <sub>2</sub>	27336,63	29,28	27336,63	29,28
COS	172,49	0,18	172,49	0,18
H <sub>2</sub>	25,35	0,03	25,35	0,03
N <sub>2</sub>	47708,77	51,10	47708,77	51,10
H <sub>2</sub> O	16951,32	18,16	17127,97	18,35
S	–	–	471,08	0,50
Итого	93363,95	100,00	93363,95	100,00

2.3.4 Материальный баланс печи дожига

В печи дожига происходит дожиг всех сернистых соединений, в нашем случае H<sub>2</sub>S и COS до диоксида серы по реакциям:



По уравнению (IX) рассчитываем количество образующегося сернистого ангидрида, воды и количество расходуемого кислорода:

$$G(\text{SO}_2) = \frac{1,34 \cdot 64}{34} = 2,52 \text{ кг/ч}$$

					ВКР.181137.180301.ПЗ	Лист
						32
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		



$$G(\text{H}_2\text{O}) = \frac{1,34 \cdot 18}{34} = 0,71 \text{ кг/ч}$$

$$G(\text{O}_2) = \frac{1,34 \cdot 1,5 \cdot 32}{34} = 1,89 \text{ кг/ч}$$

По уравнению (X) рассчитываем количество образующегося сернистого ангидрида, углекислого газа и количество расходуемого кислорода:

$$G(\text{SO}_2) = \frac{172,49 \cdot 64}{60} = 183,99 \text{ кг/ч}$$

$$G(\text{CO}_2) = \frac{172,49 \cdot 44}{60} = 252,99 \text{ кг/ч}$$

$$G(\text{O}_2) = \frac{172,49 \cdot 1,5 \cdot 32}{60} = 137,99 \text{ кг/ч}$$

Результаты исследований [29] показывают, что 40 % водорода в печи идет на реакцию (XI):



$$G(\text{H}_2) = \frac{25,35 \cdot 40}{100} = 10,14 \text{ кг/ч}$$

$$G(\text{O}_2) = \frac{10,14 \cdot 32}{2 \cdot 2} = 81,12 \text{ кг/ч}$$

$$G(\text{H}_2\text{O}) = \frac{10,14 \cdot 2 \cdot 18}{2 \cdot 2} = 91,26 \text{ кг/ч}$$

Общая масса кислорода, необходимая на реакции окисления (X-XI):

$$G(\text{O}_2) = 1,89 + 137,99 + 81,12 = 221,0 \text{ кг/ч}$$

Полученные результаты по остаточному количеству компонентов в газе после реакций окисления приводим в таблице 14.

Таблица 14 – Остаточное количество компонентов в газе

Компонент	M, кг/кмоль	G <sub>прих</sub> , кг/ч	G <sub>обр</sub> , кг/ч	G <sub>расх</sub> , кг/ч	G <sub>ост</sub> , кг/ч
1	2	3	4	5	6
H <sub>2</sub> S	34	1,34	–	1,34	0,00
SO <sub>2</sub>	64	520,32	186,51	–	706,83
CO <sub>2</sub>	44	27336,63	252,99	–	27463,12
COS	18	172,49	–	172,49	0,00
H <sub>2</sub>	28	25,35	–	10,14	15,21

1	2	3	4	5	6
N <sub>2</sub>	2	47708,77	–	–	47708,77
H <sub>2</sub> O	28	17127,97	91,97		17219,94
O <sub>2</sub>	32	–	–	221,00	–

Принимая во внимание, что массовая доля кислорода в воздухе (если считать, что в составе воздуха содержится только азот и кислород) составляет 0,23 % по массе, найдем количество воздуха:

$$G_{\text{возд}} = \frac{221}{0,23} = 960,87 \text{ кг/ч}$$

$$G(\text{N}_2) = 960,87 - 221,0 = 739,87 \text{ кг/ч}$$

Для увеличения глубины протекания процесса примем коэффициент избытка воздуха ( $\alpha$ ) равный 1,25. Рассчитаем необходимый избыток воздуха:

$$G_{\text{изб}} = G_{\text{возд}} \cdot (\alpha - 1) \quad (9)$$

$$G_{\text{изб}} = 960,87 \cdot (1,25 - 1) = 240,22 \text{ кг/ч}$$

Этот избыток воздуха не будет участвовать в реакциях горения и весь выйдет из печи дожига.

Общее количество воздуха, подаваемое в печь дожига:

$$G_{\text{возд}} = 960,87 + 240,22 = 1201,09 \text{ кг/ч}$$

В составе воздуха, затраченного на горения, содержится 221 кг кислорода и 739,87 кг азота. Поскольку температура в печи дожига 460 °С – 600 °С, азот не принимает участие в реакциях окисления (так как требуется более высокая температура).

Находим общее количество азота, на выходе из печи:

$$G(\text{N}_2) = 739,87 + 47708,77 = 48448,64 \text{ кг/ч}$$

На основании полученных расчетов составим материальный баланс печи дожига, представленный в таблице 15.

					<b>ВКР.181137.180301.ПЗ</b>	Лист
						34
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		

Таблица 15 – Материальный баланс печи дожига

Наименование потока	ПРИХОД		РАСХОД	
	Количество, кг/ч	% по массе	Количество, кг/ч	% по массе
H <sub>2</sub> S	1,34	0,00	0,00	0,00
SO <sub>2</sub>	520,32	0,55	706,83	0,75
CO <sub>2</sub>	27336,63	29,05	27463,12	29,19
COS	172,49	0,18	0,00	0,00
H <sub>2</sub>	25,35	0,03	15,21	0,02
N <sub>2</sub>	47708,77	50,71	48448,64	51,49
H <sub>2</sub> O	17127,97	18,20	17219,94	18,30
Воздух	1201,09	1,28	240,22	0,25
Итого	94093,96	100,00	94093,96	100,00

## 2.4 Технологический расчет реактора гидрирования хвостового газа установки Клауса

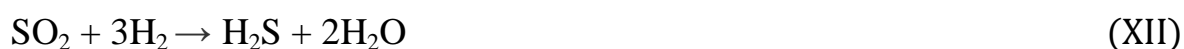
### 2.4.1 Материальный баланс

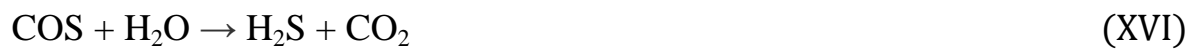
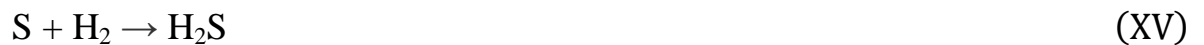
Сырьём для узла гидрирования являются хвостовой газ с установки Клауса. Состав принимаем по данным действующей установки. Состав газа, поступающего в реактор гидрирования, представлен в таблице 16.

Таблица 16 – Состав газа, поступающего в реактор гидрирования

Компонент	M, кг/кмоль	Состав, % по массе	Состав, G <sub>i</sub> , кг/ч
H <sub>2</sub> S	34	0,36	335,02
SO <sub>2</sub>	64	0,89	834,37
CO <sub>2</sub>	44	29,28	27336,63
COS	60	0,18	172,49
H <sub>2</sub>	2	0,03	25,35
N <sub>2</sub>	28	51,10	47708,77
H <sub>2</sub> O	18	18,16	16951,32

В реакторе могут протекать реакции гидрирования SO<sub>2</sub> и другие побочные реакции:





Для данных реакций необходимо вычислить энергию Гиббса, чтобы определить, какие реакции будут протекать самопроизвольно при температуре гидрирования равной 300 °С, а какие при данных условиях протекать не будут.

Отрицательное значение энергии Гиббса ( $\Delta G < 0$ ) свидетельствует о возможности самопроизвольного протекания реакции. Для расчетов используем метод Темкина-Шварцмана [30]. Получаем:

Для реакции (XII)  $\Delta G = -116,9$  кДж.

Для реакции (XIII)  $\Delta G = -110,9$  кДж.

Для реакции (XIV)  $\Delta G = 48$  кДж.

Для реакции (XV)  $\Delta G = 70$  кДж.

Для реакции (XVI)  $\Delta G = -61,2$  кДж.

Реакции (XIV) и (XV) термодинамически запрещены, так как в обоих случаях  $\Delta G > 0$ . Из двух реакций гидрирования диоксида серы реакция (XII) более термодинамически выгодна.

На основании приведенных расчетов принимаем, что в реакторе гидрирования будут идти следующие реакции:



Рассчитываем по формуле (10) количество гидрируемого диоксида серы:

$$G(\text{SO}_2) = \frac{G(\text{H}_2) \cdot M(\text{SO}_2)}{3 \cdot M(\text{H}_2)} \quad (10)$$

$$G(\text{SO}_2) = \frac{25,35 \cdot 64}{3 \cdot 2} = 270,4 \text{ кг/ч}$$

Остаточное количество диоксида серы находим по разнице:

$$G_{\text{ост}}(\text{SO}_2) = G(\text{SO}_2) - G_p(\text{SO}_2) \quad (11)$$

$$G_{\text{ост}}(\text{SO}_2) = 834,37 - 270,4 = 563,97 \text{ кг/ч}$$

Количество образовавшегося сероводорода и воды по реакции (XVII):

					<b>ВКР.181137.180301.ПЗ</b>	Лист
						36
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		

$$G(\text{H}_2\text{S}) = \frac{G(\text{H}_2) \cdot M(\text{H}_2\text{S})}{3 \cdot M(\text{H}_2)} \quad (12)$$

$$G(\text{H}_2\text{S}) = \frac{25,35 \cdot 34}{3 \cdot 2} = 143,65 \text{ кг/ч}$$

$$G(\text{H}_2\text{O}) = \frac{G(\text{H}_2) \cdot 2 \cdot M(\text{H}_2\text{O})}{3 \cdot M(\text{H}_2)} \quad (13)$$

$$G(\text{H}_2\text{O}) = \frac{25,35 \cdot 2 \cdot 18}{3 \cdot 2} = 152,1 \text{ кг/ч}$$

По реакции (XVIII) количество воды, идущей на гидролиз COS:

$$G(\text{H}_2\text{O}) = \frac{G(\text{COS}) \cdot M(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{COS})} \quad (14)$$

$$G(\text{H}_2\text{O}) = \frac{172,49 \cdot 18}{60} = 51,75 \text{ кг/ч}$$

Количество образовавшегося сероводорода и углекислого газа по реакции (XVIII):

$$G(\text{H}_2\text{S}) = \frac{G(\text{COS}) \cdot M(\text{H}_2\text{S})}{M(\text{COS})} \quad (15)$$

$$G(\text{H}_2\text{S}) = \frac{172,49 \cdot 34}{60} = 97,75 \text{ кг/ч}$$

$$G(\text{CO}_2) = \frac{G(\text{COS}) \cdot M(\text{CO}_2)}{M(\text{COS})} \quad (16)$$

$$G(\text{CO}_2) = \frac{172,49 \cdot 44}{60} = 126,49 \text{ кг/ч}$$

На основании полученных расчетов составим материальный баланс стадии гидрирования хвостового газа, представленный в таблице 17.

Таблица 17 – Материальный баланс стадии гидрирования хвостового газа

Наименование потока	ПРИХОД		РАСХОД	
	Состав, кг/ч	% по массе	Состав, кг/ч	% по массе
1	2	3	4	5
H <sub>2</sub> S	335,02	0,36	576,42	0,62
SO <sub>2</sub>	834,37	0,89	563,97	0,60
CO <sub>2</sub>	27336,63	29,28	27463,12	29,42
COS	172,49	0,18	–	–

1	2	3	4	5
H <sub>2</sub>	25,35	0,03	–	–
N <sub>2</sub>	47708,77	51,10	47708,77	51,10
H <sub>2</sub> O	16951,32	18,16	17051,67	18,26
Итого	93363,95	100,00	93363,95	100,00

## 2.4.2 Тепловой баланс

Состав газа, поступающего в реактор, принимаем из таблицы 16. Рассчитаем мольный расход каждого компонента на входе установки по формуле:

$$g_i = G_i/M_i \quad (17)$$

$$g(\text{H}_2\text{S}) = \frac{335,02}{34} = 9,85 \text{ кмоль/ч}$$

$$g(\text{SO}_2) = \frac{834,37}{64} = 13,04 \text{ кмоль/ч}$$

$$g(\text{CO}_2) = \frac{27336,63}{44} = 621,29 \text{ кмоль/ч}$$

$$g(\text{COS}) = \frac{172,49}{60} = 2,87 \text{ кмоль/ч}$$

$$g(\text{H}_2) = \frac{25,35}{2} = 12,68 \text{ кмоль/ч}$$

$$g(\text{N}_2) = \frac{47708,77}{28} = 1703,88 \text{ кмоль/ч}$$

$$g(\text{H}_2\text{O}) = \frac{16951,32}{18} = 941,74 \text{ кмоль/ч}$$

Рассчитаем мольный расход каждого компонента на выходе установки по формуле (28):

$$g(\text{H}_2\text{S}) = \frac{576,42}{34} = 16,95 \text{ кмоль/ч}$$

$$g(\text{SO}_2) = \frac{563,97}{64} = 8,81 \text{ кмоль/ч}$$

$$g(\text{CO}_2) = \frac{27463,12}{44} = 624,16 \text{ кмоль/ч}$$

$$g(\text{N}_2) = \frac{47708,77}{28} = 1703,88 \text{ кмоль/ч}$$

					ВКР.181137.180301.ПЗ	Лист
						38
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		

$$g(\text{H}_2\text{O}) = \frac{17051,67}{18} = 947,32 \text{ кмоль/ч}$$

Результаты расчетов заносим в таблицу 18.

Таблица 18 – Мольный состав потока на входе и выходе из реактора

Компонент	Состав на входе в реактор, кмоль/ч	Состав на выходе из реактора, кмоль/ч
H <sub>2</sub> S	9,85	16,95
SO <sub>2</sub>	13,04	8,81
CO <sub>2</sub>	621,29	624,16
COS	2,87	0
H <sub>2</sub>	12,68	0
N <sub>2</sub>	1703,88	1703,88
H <sub>2</sub> O	941,74	947,32

Расчет теплового эффекта реакций (XIX-XX), протекающих в реакторе гидрирования, проводим в соответствии с [31].



Для реакции (29):

$$\Delta H = -294,93 \text{ кДж/моль}$$

Для реакции (30):

$$\Delta H = 9,38 \text{ кДж/моль}$$

Поток входит в реактор с температурой 132 °С, а выходит с температурой 300 °С.

Формула для расчета теплового баланса [32]:

$$Q_{\text{пр}} = Q_{\text{вых}} + Q_{\text{отв}} + Q_{\text{пот}} \quad (18)$$

где  $Q_{\text{пр}}$  – общее количество теплоты, поступающей в реактор, кДж/ч;

$Q_{\text{вых}}$  – тепло компонентов, выходящих из реактора, кДж/ч;

$Q_{\text{отв}}$  – тепло подвода или отвода из системы для поддержания температурного режима в реакторе, кДж/ч;

$Q_{\text{пот}}$  – потери тепла в окружающую среду, кДж/ч.

Общее количество теплоты, поступающей в реактор складывается из теплоты химических реакций в реакторе ( $Q_p$ ) и количества теплоты потока

					<b>ВКР.181137.180301.ПЗ</b>	Лист
						39
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		

поступающего в реактор гидрирования:

$$Q_{\text{пр}} = Q_p + Q_{\text{вх}} \quad (19)$$

Количество тепла, выделяющегося или поглощающегося в результате химических реакций в реакторе:

$$Q_{p1} = (834,37 - 563,97) \cdot 294,93 = 79749 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{p2} = (172,49 - 0) \cdot (-9,38) = -1617,96 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_p = Q_{p1} + Q_{p2} = 79749 + (-1617,96) = 78131,04 \text{ кДж/ч}$$

Количество теплоты потока, поступающего в реактор гидрирования, складывается из количества теплоты, поступающей с *i*-ым компонентом:

$$Q_{\text{вх}} = \sum Q_i \quad (20)$$

Теплоты компонентов, поступающих в реактор, находим по формуле:

$$Q_i = c_i \cdot g_i \cdot T \quad (21)$$

где  $Q_i$  – количество теплоты компонентов, кДж/ч;

$c_i$  – молярная теплоемкость *i*-го компонента, Дж/(моль · К), при данной температуре;

$g_i$  – мольный расход *i*-го компонента, кмоль/ч;

$T$  – температура поступающего потока, К.

Теплоемкости компонентов находим по формуле (22) и на основании полученных результатов составляем таблицу 19.

$$c_i = a + bT + c/T^2 \quad (22)$$

Коэффициенты уравнения  $c_p = f(T)$  являются справочными данными [33].

Таблица 19 – Молярные теплоемкости компонентов при температуре 405 К

Компонент	Коэффициенты уравнения $c_p = f(T)$			$c_p \cdot 10^3$ , кДж/(моль · К)
	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$	
H <sub>2</sub> S	29,37	15,4	–	35,61
SO <sub>2</sub>	42,55	12,55	– 5,65	44,19
CO <sub>2</sub>	44,14	9,04	– 8,53	42,6
COS	48,12	8,45	– 8,2	46,54
H <sub>2</sub>	27,28	3,26	0,502	28,9
N <sub>2</sub>	27,87	4,27	–	29,6
H <sub>2</sub> O	30	10,71	0,33	34,54



Рассчитаем количество теплоты каждого компонента на входе по формуле (21):

$$Q(\text{H}_2\text{S}) = 35,61 \cdot 10^{-3} \cdot 9,85 \cdot 405 = 142,08 \text{ кДж/ч}$$

$$Q(\text{SO}_2) = 44,19 \cdot 10^{-3} \cdot 13,04 \cdot 405 = 233,38 \text{ кДж/ч}$$

$$Q(\text{CO}_2) = 42,6 \cdot 10^{-3} \cdot 621,29 \cdot 405 = 10719,12 \text{ кДж/ч}$$

$$Q(\text{COS}) = 46,54 \cdot 10^{-3} \cdot 2,87 \cdot 405 = 54,10 \text{ кДж/ч}$$

$$Q(\text{H}_2) = 28,9 \cdot 10^{-3} \cdot 12,68 \cdot 405 = 148,41 \text{ кДж/ч}$$

$$Q(\text{N}_2) = 29,6 \cdot 10^{-3} \cdot 1703,88 \cdot 405 = 20426,11 \text{ кДж/ч}$$

$$Q(\text{H}_2\text{O}) = 34,54 \cdot 10^{-3} \cdot 941,74 \cdot 405 = 13173,72 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{\text{вх}} = 44896,92 \text{ кДж/ч}$$

Общий приход газа равен сумме теплот компонентов:

$$Q_{\text{пр}} = 78131,04 + 44896,92 = 123027,96 \text{ кДж/ч}$$

Рассчитываем количество теплоты компонентов, покидающих реактор. Температура потока, выходящего из реактора гидрирования равна 300 °С (573 К). Теплоемкости компонентов находим по формуле (22) и заносим результаты расчета в таблицу 20.

Таблица 20 – Молярные теплоемкости компонентов при температуре 573 К

Компонент	Коэффициенты уравнения $c_p = f(T)$			$c_p \cdot 10^3$ , кДж/(моль · К)
	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$	
H <sub>2</sub> S	29,37	15,4	–	38,19
SO <sub>2</sub>	42,55	12,55	– 5,65	48,02
CO <sub>2</sub>	44,14	9,04	– 8,53	46,72
COS	48,12	8,45	– 8,2	50,46
H <sub>2</sub>	27,28	3,26	0,502	29,3
N <sub>2</sub>	27,87	4,27	–	30,32
H <sub>2</sub> O	30	10,71	0,33	36,24

Рассчитаем количество теплоты каждого компонента на выходе по формуле (21):

$$Q(\text{H}_2\text{S}) = 38,19 \cdot 10^{-3} \cdot 16,95 \cdot 573 = 370,91 \text{ кДж/ч}$$

$$Q(\text{SO}_2) = 48,02 \cdot 10^{-3} \cdot 8,81 \cdot 573 = 242,41 \text{ кДж/ч}$$

$$Q(\text{CO}_2) = 46,72 \cdot 10^{-3} \cdot 624,16 \cdot 573 = 16709,11 \text{ кДж/ч}$$

$$Q(\text{COS}) = 50,46 \cdot 10^{-3} \cdot 0 \cdot 573 = 0 \text{ кДж/ч}$$

$$Q(\text{H}_2) = 29,3 \cdot 10^{-3} \cdot 0 \cdot 573 = 0 \text{ кДж/ч}$$

$$Q(\text{N}_2) = 30,32 \cdot 10^{-3} \cdot 1703,88 \cdot 573 = 29602,12 \text{ кДж/ч}$$

$$Q(\text{H}_2\text{O}) = 36,24 \cdot 10^{-3} \cdot 947,32 \cdot 573 = 19671,59 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{\text{вых}} = 66596,14 \text{ кДж/ч}$$

Потери в окружающую среду рассчитываем по формуле (23), принимая во внимание, что средние потери составляют 3 % от общего тепла компонентов газа на входе в установку.

$$Q_{\text{пот}} = Q_{\text{пр}} \cdot 0,03 \quad (23)$$

$$Q_{\text{пот}} = 123027,96 \cdot 0,03 = 3690,84 \text{ кДж/ч}$$

Из системы необходимо отводить тепло для поддержания температурного режима в реакторе:

$$Q_{\text{отв}} = Q_{\text{пр}} - Q_{\text{вых}} - Q_{\text{пот}} \quad (24)$$

$$Q_{\text{отв}} = 123027,96 - 66596,14 - 3690,84 = 52740,98 \text{ кДж/ч}$$

Тепловой баланс реактора гидрирования представлен в таблице 21.

Таблица 21 – Тепловой баланс реактора гидрирования

Наименование потока	ПРИХОД		Наименование потока	РАСХОД	
	кДж/ч	%		кДж/ч	%
Тепло сырья	44896,92	36,49	Тепло продуктов	66596,14	54,13
Тепло реакций	78131,04	63,51	Отводимое тепло	52740,98	42,87
			Потери	3690,84	3,00
Итого	123027,96	100,00	Итого	123027,96	100,00

Количество тепла в приходе равно количеству тепла в расходе, следовательно расчет теплового баланса выполнен верно.

Тепло реактора гидрирования можно отводить с целью паровоздушной регенерации слоя катализатора, расположенного в реакторе.

#### 2.4.3 Конструктивный расчет реактора гидрирования

Проведем расчет реактора в соответствии с методикой [34]. Рассчитаем реакционный объем, который равен объему загружаемого катализатора:

					<b>ВКР.181137.180301.ПЗ</b>	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		42

$$V_p = V_{\text{kat}} = \frac{G_c}{\rho \cdot \omega} \quad (25)$$

где  $V_p$  – реакционный объем реактора, м<sup>3</sup>/ч;

$V_{\text{kat}}$  – объем загружаемого катализатора, м<sup>3</sup>/ч;

$G_c$  – массовый расход сырья, кг/ч, берем из таблицы 16;

$\rho$  – плотность сырья, кг/м<sup>3</sup>;

$\omega$  – объемная скорость подачи сырья, принимаем 1080 ч<sup>-1</sup>.

Плотность сырья при температуре, отличающейся от н.у., определяется по формуле Клайперона-Менделеева:

$$\rho = \frac{M_{\text{ср}} \cdot T_0 \cdot p}{22,4 \cdot T \cdot p_0} \quad (26)$$

где  $M_{\text{ср}}$  – средняя молярная масса сырья, кг/кмоль, которая рассчитывается по формуле (27);

$p$  – расчетное давление, равное 2,5 МПа;

$T$  – температура процесса, К.

$$M_{\text{ср}} = \frac{1}{\sum \frac{x_i}{M_i}} \quad (27)$$

где  $x_i$  – массовая доля  $i$ -го компонента, поступающего в реактор.

$$x_i = \frac{G_i}{\sum G_i} \quad (28)$$

где  $G_i$  – массовый расход  $i$ -го компонента, представленный в таблице 17.

$$x(\text{H}_2\text{S}) = \frac{335,02}{93363,95} = 0,003588$$

$$x(\text{SO}_2) = \frac{834,37}{93363,95} = 0,008937$$

$$x(\text{CO}_2) = \frac{27336,63}{93363,95} = 0,292796$$

$$x(\text{COS}) = \frac{172,49}{93363,95} = 0,001848$$

$$x(\text{H}_2) = \frac{25,35}{93363,95} = 0,000272$$

					<b>ВКР.181137.180301.ПЗ</b>	Лист
						43
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		

$$x(\text{N}_2) = \frac{47708,77}{93363,95} = 0,510998$$

$$x(\text{H}_2\text{O}) = \frac{16951,32}{93363,95} = 0,181562$$

$$\sum x_i = 1$$

$$M_{\text{ср}} = \frac{1}{0,035403} = 28,25 \text{ кг/кмоль}$$

$$\rho = \frac{28,25}{22,4} \cdot \frac{273 \cdot 2,5}{405 \cdot 0,1013} = 20,98 \text{ кг/м}^3$$

Массовый расход сырья принимаем равный 93363,95 кг/ч (из материального баланса таблицы 17).

Тогда реакционный объем реактора равен:

$$V_p = \frac{93363,95}{20,98 \cdot 1080} = 4,12 \text{ м}^2$$

Диаметр аппарата рассчитываем по формуле (29):

$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot V_{\text{вх}}}{\omega \cdot 3,14}} \quad (29)$$

$$V_{\text{вх}} = \frac{3305,35 \cdot 8314 \cdot 300}{2500000} = 3297,68 \text{ м}^3$$

$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot 3297,68}{1080 \cdot 3,14}} = 1,97 \text{ м}$$

В соответствии со стандартом сосудов и аппаратов [35] принимаем диаметр реактора равный 2000 мм.

Найдем площадь поперечного сечения по формуле (30):

$$S = \frac{D^2 \cdot 3,14}{4} \quad (30)$$

$$S = \frac{2^2 \cdot 3,14}{4} = 3,14 \text{ м}^2$$

Высота слоя катализатора:

$$H_{\text{кат}} = \frac{V_p}{S} \quad (31)$$

					<b>ВКР.181137.180301.ПЗ</b>	Лист
						44
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		

$$H_{\text{kat}} = \frac{4,12}{3,14} = 1,3 \text{ м}$$

Высота распределительной зоны определяется как:

$$H_p = 1,2 \cdot H_{\text{kat}} \quad (32)$$

$$H_p = 1,2 \cdot 1,3 = 1,6 \text{ м}$$

Принимаем высоту распределительной зоны равной 1,6 м.

Высота цилиндрической части аппарата будет складываться из высоты слоя катализатора и высоты распределительной зоны:

$$H = H_{\text{kat}} + H_p \quad (33)$$

$$H = 1,3 + 1,6 = 2,9 \text{ м}$$

По результатам проведенного расчета получаем аппарат:

1. Диаметр аппарата 2000 мм.
2. Корпус из стальных листов.
3. Высота цилиндрической части 2900 мм.
4. Высота слоя катализатора 1300 мм.
5. Температура процесса 300 °С.

## 2.5 Расчет установки доочистки газов по методу Сульфрин после реактора гидрирования

### 2.5.1 Исходные данные

Состав сырья определяется на основании материального баланса стадии гидрирования хвостового газа и приведен в таблице 22.

Таблица 22 – Состав сырья после реактора гидрирования

Компонент	Состав, кг/ч	Состав, % по массе	М, кг/кмоль
H <sub>2</sub> S	576,42	0,62	34
SO <sub>2</sub>	563,97	0,60	64
CO <sub>2</sub>	27463,12	29,42	44
COS	–	–	60
H <sub>2</sub>	–	–	2
N <sub>2</sub>	47708,77	51,10	28
H <sub>2</sub> O	17051,67	18,26	18

## 2.5.2 Материальный баланс

На катализаторе происходит реакция:



Рассчитываем расход диоксида серы по реакции:

$$G_p(\text{SO}_2) = \frac{G(\text{H}_2\text{S}) \cdot M(\text{SO}_2)}{2 \cdot M(\text{H}_2\text{S})} \quad (34)$$

$$G_p(\text{SO}_2) = \frac{576,42 \cdot 64}{2 \cdot 34} = 542,51 \text{ кг/ч}$$

Остаточное количество диоксида серы находим по разнице:

$$G_{\text{ост}}(\text{SO}_2) = G(\text{SO}_2) - G_p(\text{SO}_2) \quad (35)$$

$$G_{\text{ост}}(\text{SO}_2) = 563,97 - 542,51 = 21,46 \text{ кг/ч}$$

Количество образующейся серы и воды с учетом мольных соотношений рассчитываем по уравнению реакции (XXII):



$$G_{\text{об}}(\text{S}) = \frac{G_p(\text{H}_2\text{S}) \cdot 3 \cdot M(\text{S})}{2 \cdot M(\text{H}_2\text{S})} \quad (36)$$

$$G_{\text{об}}(\text{S}) = \frac{576,42 \cdot 3 \cdot 32}{2 \cdot 34} = 813,77 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{об}}(\text{H}_2\text{O}) = \frac{G_p(\text{H}_2\text{S}) \cdot 2 \cdot M(\text{H}_2\text{O})}{2 \cdot M(\text{H}_2\text{S})} \quad (37)$$

$$G_{\text{об}}(\text{H}_2\text{O}) = \frac{576,42 \cdot 2 \cdot 18}{2 \cdot 34} = 305,16 \text{ кг/ч}$$

Результаты расчетов заносим в таблицу 23.

Таблица 23 – Расходуемое количество компонентов, остаточное количество компонентов в газе после реакторов и образуемое количество компонентов

Компонент	M, кг/ кмоль	Расходуемое количество G <sub>p</sub> , кг/ч	Образуемое количество G <sub>об</sub> , кг/ч	Остаточное количество G <sub>ост</sub> , кг/ч
1	2	3	4	5
H <sub>2</sub> S	34	576,42	–	–
SO <sub>2</sub>	64	563,97	–	21,46
CO <sub>2</sub>	44	–	–	27463,12
COS	28	–	–	–

1	2	3	4	5
H <sub>2</sub>	2	–	–	–
N <sub>2</sub>	28	–	–	47708,77
H <sub>2</sub> O	18	–	305,16	17356,83
S	32	–	813,77	813,77
Сумма	–	1140,39	1118,93	93363,95

На основании полученных расчетов составим материальный баланс установки Сульфрин после реактора гидрирования, представленный в таблице 24.

Таблица 24 – Материальный баланс установки Сульфрин после реактора гидрирования

Наименование потока	ПРИХОД		РАСХОД	
	Количество, кг/ч	% по массе	Количество, кг/ч	% по массе
H <sub>2</sub> S	576,42	0,62	–	–
SO <sub>2</sub>	563,97	0,60	21,46	0,02
CO <sub>2</sub>	27463,12	29,42	27463,12	29,42
COS	–	–	–	–
H <sub>2</sub>	–	–	–	–
N <sub>2</sub>	47708,77	51,10	47708,77	51,10
H <sub>2</sub> O	17051,67	18,26	17356,83	18,59
S	–	–	813,77	0,87
Итого	93363,95	100,00	93363,95	100,00

### 3 БЕЗОПАСНОСТЬ ПРОИЗВОДСТВА

#### 3.1 Воздействие на атмосферу выбросов дымовых газов усовершенствованной установки Клауса

Установки получения серы являются источниками загрязнения атмосферного воздуха, поскольку в отходящих газах содержатся такие соединения как сероводород, диоксид серы и диоксид углерода.

Характеристика токсических свойств сырья, полупродуктов, готовой продукции и отходов производства приведена ниже в таблице 25.

Таблица 25 – Характеристики токсических свойств сырья, полупродуктов, готовой продукции и отходов производства

Наименование сырья, полупродуктов, готовой продукции, отходов	Класс опасности (по ГОСТ 12.1.007-76)	Агрегатное состояние при рабочих условиях	ПДК в воздухе рабочей зоны/в воздухе населенных мест, мг/м <sup>3</sup>	Характеристика токсичности (воздействие на организм человека и атмосферу)
1	2	3	4	5
Сероводород	3 (для ПДК рабочей зоны)  2 (для ПДК в воздухе населенных мест)	газ	3/0,008	Сильный яд, вызывающий смерть от остановки дыхания. В малых дозах на дыхательные пути и глаза действует раздражающе. Растворенный в воде, при попадании на кожу человека вызывает покраснение и экзему. При концентрации 90 – 100 мг/м <sup>3</sup> – головная боль, слезоточение, светобоязнь. При концентрации 200 – 280 мг/м <sup>3</sup> – жжение в глазах, раздражение слизистых оболочек глаза и тошнота. При концентрации 750 мг/м <sup>3</sup> – опасное отравление в течение 15 –20 минут. При концентрации 1000 мг/м <sup>3</sup> и выше смерть наступает практически мгновенно.

					<b>ВКР.181137.180301.ПЗ</b>			
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата				
Разраб.	Геворкян А.Р.				Технологический расчет усовершенствованной установки Клауса	Лит.	Лист	Листов
Пров.	Охотникова Г.Г.					У	48	60
Н. контр.	Родина Т.А.				АМГУ ИФФ гр. 818-об			
Зав. каф.	Гужель Ю.А.							



Продолжение таблицы 25

1	2	3	4	5
Сернистый ангидрид	3	газ	20/0,5	<p>Диоксид серы – бесцветный газ с резким запахом. Обладает сильным местным раздражающим действием. Около 40 % SO<sub>2</sub> задерживается и растворяется в верхних дыхательных путях. Длительное время циркулирует в крови.</p> <p>Острые отравления характеризуются раздражением слизистых оболочек верхних дыхательных путей, бронхов. Высокие концентрации вызывают острый бронхит, одышку, потерю сознания, отек легких.</p> <p>Смерть может наступить от удушья до развития симптомов отравления.</p>
Углекислый газ	4	газ	9000/–	<p>Является парниковым газом, который содержится в атмосфере. Образуется при неполном сгорании различных веществ. Оказывает влияние на изменение климатических условий.</p> <p>При избытке углекислого газа в помещении у человека возникает нехватка кислорода, тем самым проявляются такие симптомы, как боль в голове и снижение концентрации внимания.</p> <p>Опасное содержание углекислого газа – 0,7 % (7000 ppm).</p>
Сера газовая	4	жидкость	6/–	<p>Токсичное действие пыли серы весьма слабо. Острые отравления исключены. Концентрация серной пыли 4 – 5 мг/м<sup>3</sup> вызывает жжение в глазах, слезотечение и светобоязнь, повышенную раздражительность, головные боли, головокружение, плохой сон и боли в области сердца.</p>
Очищенный природный газ (топливный газ)	4	газ	300/–	<p>При небольших концентрациях вызывает учащение пульса, увеличение объема дыхания, ослабление внимания.</p> <p>Острое отравление вызывает рвоту, головную боль, слабость, бледность, низкое давление, потерю сознания.</p>

1	2	3	4	5
Аммиак	4	газ	20/0,2	<p>Высокие концентрации вызывают острое отравление, а именно обильное слезотечение и боль в глазах, удушье, сильные приступы кашля, головокружение, боли в желудке, рвота. Наступает мышечная слабость с повышенной рефлекторной возбудимостью, тетанические судороги, резко снижается порог слуха. Смерть наступает через несколько часов или дней после отравления от отека гортани ил легких.</p> <p>При низких концентрациях возможно более легкое раздражение глаз и слизистой носа, чихание, слюнотечение, легкая тошнота и головная боль, покраснение лица, потливость, боль в груди Порог обонятельного ощущения – 0,00055 мг/л.</p> <p>Минимально действующая концентрация – 0,00045 мг/л.</p> <p>Минимальная концентрация, вызывающая изменение биопотенциалов головного мозга – 0,00035 мг/л. Концентрация 0,35-0,7 мг/л опасна для жизни.</p>
Азот	–	газ	–	<p>Действие азота проявляется только при резком снижении давления кислорода. При давлении кислорода 100 мм рт ст. сказываются последствия аноксии. Насыщение организма происходит быстро; выделяется азот быстро при снижении давления воздуха.</p>
Оксид алюминия сферический. Катализатор реакторов Сульфрин, марки АД и АС.	4	твердое вещество	6 (по оксиду алюминия)/ –	<p>При погрузочно-разгрузочных работах возможно выделение пыли, которая вызывает раздражение кожи, слизистой оболочки верхних дыхательных путей и глаз.</p>
Масло турбинное	4 3 (аэрозоль)	жидкость	300 (пары углеводородов)	<p>При разливе масла его необходимо собрать в отдельную тару, место разлива протереть сухой тканью, при разливе на улице –</p>

1	2	3	4	5
			5 (аэрозоль)	засыпать песком с последующим его удалением. Помещение, в котором производятся работы с маслами, должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией. При попадании масла на кожу и слизистую оболочку глаз необходимо обильно промыть кожу теплой мыльной водой, слизистую оболочку глаз – теплой водой.

Анализ выбросов с установок производства серы показывает необходимость решения проблем загрязнения окружающей среды. В газовой и нефтегазовой промышленности существуют значительные выбросы продуктов горения природного газа и других соединений в окружающую среду. Это оказывает негативное влияние на организм человека, поэтому многие предприятия стремятся снизить количество выбрасываемых продуктов в атмосферу. Важным контролирующим параметром загрязнения атмосферы токсичными веществами, как в рабочей зоне, так и в населенных местах является предельно допустимая концентрация (ПДК) [36].

2 июля 2021 г. был введен Федеральный закон № 296-ФЗ «Об ограничении выбросов парниковых газов» [37], в котором принято обязательное регулирование выбросов парниковых газов и введение отчетности. Компании, которые вырабатывают 50 тыс. т углекислого газа в год и более, подпадут под регулирование с 1 января 2024 года. Предприятия начнут отчитываться о выбросах парниковых газов с 1 января 2025 года.

В связи с ужесточением нормативов выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух, предъявляются повышенные требования к эффективности работы процессов на нефтеперерабатывающих и газоперерабатывающих заводах, на которых выделяют и перерабатывают сернистые компоненты [38]. К таким установкам относятся установки производства серы методом Клауса.

В соответствии с Федеральным законом от 21.07.97 № 116-ФЗ «О промышленной безопасности опасных производственных объектов» [39] техноло-

гический процесс установки получения серы по характеру сырья и получаемых продуктов относится к категории взрывопожароопасных производств, на котором обращаются токсичные вещества и имеются сосуды, работающие под давлением и стационарно установленные грузоподъемные механизмы.

В случае нарушения технологического режима и разгерметизации могут возникнуть аварийные ситуации. Такие источники опасности как кислый газ, газообразные углеводороды, технологический газ, топливный газ, жидкая сера, образуют с воздухом взрывоопасные смеси, что может привести к взрыву и травмам.

Серосодержащие соединения способны проникать в организм человека через:

- органы дыхания (сероводород, углеводороды, меркаптаны, сернистый ангидрид, аммиак);
- кожные покровы и слизистые оболочки (сероводород, меркаптаны, сернистый ангидрид, аммиак).

Так как утилизация кислых газов на установках Клауса не достигает стопроцентного эффекта, были разработаны установки доочистки хвостовых газов с установки Клауса, чтобы снизить количество выбрасываемого диоксида серы в атмосферу и увеличить выход серы.

Из материального баланса установки Сульфрин (таблица 13) следует, что около 62,4 % (по массе) диоксида серы остается и выбрасывается в атмосферу.

Кроме того остаточные количества серосодержащих соединений окисляются в печи дожига до диоксида серы, тем самым увеличивая количество выбрасываемого диоксида серы в атмосферу.

Исходя из материального баланса реактора гидрирования (таблица 17) видно, что около 32,4 % (по массе)  $SO_2$  и 100 % (по массе)  $COS$  переходит в сероводород. По результатам расчета (таблица 24) внедрение узла гидрирования позволяет снизить выбросы диоксида серы до 2,57 % (по массе). При этом выход серы больше на 342,69 кг/ч (в 1,73 раза больше).

					<b>ВКР.181137.180301.ПЗ</b>	<i>Лист</i>
						52
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подп.</i>	<i>Дата</i>		

### 3.2 Меры безопасности и средства индивидуальной защиты работающих

Обслуживающий персонал установок производства серы работает во вредных условиях. Согласно нормативного документа [40] обслуживающий персонал обеспечивается средствами индивидуальной защиты (СИЗ).

СИЗ обеспечивают предотвращение или уменьшение действия неустраняемых опасных и вредных производственных факторов производственной среды. СИЗ предназначены для защиты:

- кожного покрова (спецодежда, спецобувь, средства защиты рук);
- головы (каска, шлемы, подшлемники, накорманники и др.);
- глаз и лица (очки защитные и щитки защитные лицевые);
- для предупреждения падения с высоты (удерживающие системы, страховочные системы, и др.).

Также обязательно каждый сотрудник, работающий на установке получения серы, должен иметь при себе средства индивидуальной защиты органов дыхания (СИЗОД) – изолирующие противогазы, респираторы, средства защиты органов слуха (наушники).

Портативное дыхательное устройство (ПДУ-3) применяют для экстренной защиты органов дыхания и зрения человека в атмосфере непригодной для дыхания. ПДУ-3 является индивидуальным средством защиты одноразового действия и предназначен для эвакуации из заводской зоны в аварийных ситуациях.

Противогазы изолирующие (ИП-4М) предназначены для защиты кожи лица, глаз, органов дыхания от воздействия отравляющих веществ и от вредных примесей в воздухе. Используют при кратковременных аварийных работах, а также в целях эвакуации из зоны загазованности.

Шланговые противогазы ПШ-1 (самовсасывающий) и ПШ-2 (нагнетательный) представляют собой СИЗОД изолирующего типа и служат для защиты органов дыхания и глаз человека от окружающей среды (защищает от любого газа, пара, дыма, тумана и пыли).

					<b>ВКР.181137.180301.ПЗ</b>	<i>Лист</i>
						53
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подп.</i>	<i>Дата</i>		

Шланговые противогазы используются, когда объемное содержание кислорода в воздухе рабочей зоны менее 20 % и вредных веществ более предельно-допустимой концентрации.

Кроме того следует отметить, что 1 марта 2022 г. вступила в силу новая редакция Трудового кодекса России, на основании Федерального закона от 22 ноября 2021 г. № 377-ФЗ «О внесении изменений в Трудовой кодекс Российской Федерации» [41]. Основные изменения коснулись 10 раздела «Охрана труда», которые кардинально переориентировали принципы безопасности, подход к организации системы управления охраной труда в целом и обеспечению средствами индивидуальной защиты [42].

					<i><b>ВКР.181137.180301.ПЗ</b></i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подп.</i>	<i>Дата</i>		54

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения бакалаврской работы цель и поставленные задачи были успешно реализованы, а именно:

1. Проанализирован процесс Клауса, в том числе основные реакции процесса и факторы, влияющие на выход целевого продукта – элементарной серы.

2. Проведен обзор научной литературы и научно-периодических изданий (журналов), технической документации и производственных регламентов по усовершенствованию процесса Клауса.

3. Выбран способ усовершенствования, направленный на повышение эффективности работы установки Клауса, и обоснован его выбор.

4. Составлены технологические схемы установки Клауса, установки Сульфрин и описание к ним, а также описание узла гидрирования хвостового газа.

5. Проведен технологический расчет действующей установки до модернизации и после внедрения узла гидрирования.

6. Представлен результат рассчитанных данных.

Совершенствование промышленной технологии посредством внедрения узла гидрирования хвостового газа с установки Клауса и дальнейшей доочисткой по методу Сульфрин позволяет свести к минимальным выбросам диоксида серы и увеличить конверсию сероводорода в серу, соответственно, увеличить выход серы.

По результатам исследования и расчетам, усовершенствование в виде реактора гидрирования рационально применять на производствах, где в составе отходящих газов с установки Клауса количество диоксида серы значительно превышает количество сероводорода. В других случаях (при другом соотношении компонентов) использование реактора гидрирования нецелесообразно.

					<b>ВКР.181137.180301.ПЗ</b>			
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>				
<i>Разраб.</i>		<i>Геворкян А.Р.</i>			<i>Технологический расчет усовершенствованной установки Клауса</i>	<i>Лит.</i>	<i>Лист</i>	<i>Листов</i>
<i>Пров.</i>		<i>Охотникова Г.Г.</i>				У	55	60
<i>Н. контр.</i>		<i>Родина Т.А.</i>			<b>АмГУ ИФФ гр. 818-об</b>			
<i>Зав. каф.</i>		<i>Гужель Ю.А.</i>						

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1 Печенкин, Д. В. Системный анализ процесса получения элементарной серы методом Клауса как социотехнической системы / Д. В. Печенкин, И. А. Щербатов // Инженерный вестник Дона. – 2016. – № 1(40). – С. 20-31.

2 Лapidус, А. Л. Газовая сера в России: проблемы и перспективы / А. Л. Лapidус, И. А. Голубева // Газохимия. – 2011. – № 3-4. – С. 61-73.

3 Процесс Клауса [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [https://revolution.allbest.ru/manufacture/00670621\\_0.html](https://revolution.allbest.ru/manufacture/00670621_0.html). – 17.01.2022.

4 Голубева, И. А. Анализ и совершенствование процесса дегазации серы на установках Клауса / И. А. Голубева, А. А. Коваль // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-Технические достижения и передовой опыт. – 2014. – № 8. – С. 23-31.

5 Пат. 2527259 Российская Федерация, МПК В 01 J 21/04. Катализатор получения элементарной серы по процессу Клауса, способ его приготовления и способ проведения процесса Клауса / Исупова Любовь Александровна (RU), заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Новомичуринский катализаторный завод» (RU), Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (ИК СО РАН) (RU) – № 2012155297/04 ; заявл. 19.12.2012 ; опубл. 27.08.2014, Бюл. № 24.

6 Свирина, С. А. Модификации процесса Клаус для повышения степени конверсии сероводорода и диоксида серы в серу / С. А. Свирина, В. В. Мешков // Молодой ученый. – 2020. – № 7(297). – С. 52-54.

7 ГОСТ 8136-85. Издания. Осид алюминия активный. Технические условия. – Взамен ГОСТ 8136-76 ; введ. 1985–07–29. – Москва : Государственный комитет СССР по стандартизации ; М. : Изд-во стандартов, 2004. – 10 с.

					<b>ВКР.181137.180301.ПЗ</b>			
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата				
Разраб.		Геворкян А.Р.			Технологический расчет усовершенствованной установки Клауса	Лит.	Лист	Листов
Пров.		Охотникова Г.Г.				У	56	60
Н. контр.		Родина Т.А.			АМГУ ИФФ гр. 818-об			
Зав. каф.		Гужель Ю.А.						



8 Голубева, И. А. Основные направления повышения эффективности процесса Клауса / И. А. Голубева, Ф. С. Морозкин // Нефтегазохимия. – 2015. – № 3. – С. 77-84.

9 Груздев, А. А. Предложение по модернизации процесса Клауса / А. А. Груздев // Молодой ученый. – 2018. – № 15. – С. 1-2.

10 Фот, С. А. Источники потерь серы и пути повышения эффективности работы установок клауса и сульфурен на ГПЗ ООО «Газпром добыча Оренбург» / С. А. Фот, О. А. Калименова, М. В. Акимова // Газовая промышленность. – 2017. – № 11(760). – С. 106-111.

11 Касумова, Н. М. Сравнительный анализ современных технологий доочистки отходящих газов установок Клауса / Н. М. Касумова // Kimya Problemleri. – 2014. – № 2. – С. 150-156.

12 Архипов, В. Е. Исследование проблемы доочистки природных газов / В. Е. Архипов // Молодой ученый. – 2019. – № 11(249). – С. 18-20.

13 Пат. 2014111794 Российская Федерация, МПК В 01 D 53/48. Применение кислорода в установках Клауса с дополнительной нагрузкой, в частности с потоком отходящего газа, содержащим SO<sub>2</sub> и образующимся при регенерации адсорбента / Шрайнер Бернхард (DE), заявитель и патентообладатель ЛИНДЕ АКЦИЕНГЕЗЕЛЛШАФТ (DE) – № 2014111794/05 ; заявл. 27.03.2014 ; опубл. 10.10.2015, Бюл. № 28.

14 Пат. 2471538 Российская Федерация, МПК В 01 D 53/86. Обработка хвостовых газов установки Клауса с использованием оптимизированной последовательности катализаторов / Недез Кристоф (FR), заявитель и патентообладатель ИФП (FR). – № 2010121782/05 ; заявл. 29.10.2008 ; опубл. 10.12.2011, Бюл. № 34.

15 Пат. 2642859 Российская Федерация, МПК С 01 В 17/04. Способ управления процессом получения серы по методу Клауса / Койда Александр Алексеевич (RU), заявитель и патентообладатель Акционерное общество «ГИПРОГАЗООЧИСТКА» (RU). – № 2016148430 ; заявл. 09.12.2016 ; опубл. 29.01.2018, Бюл. № 4.

					<b>ВКР.181137.180301.ПЗ</b>	<i>Лист</i>
						57
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подп.</i>	<i>Дата</i>		

16 Пат. 2703712 Российская Федерация, МПК В 01 D 53/86. Катализатор очистки хвостового газа / Ван Лей (CN), заявитель и патентообладатель ПУЦЗИН КЕМИКАЛ ИНДАСТРИ КО., ЛТД (CN) – № 2018145283 ; заявл. 22.10.2018 ; опубл. 22.10.2019, Бюл. № 30.

17 Чумаков, Е. А. Повышение производительности и эффективности протекания процесса Клауса, установки утилизации сероводородсодержащего газа и производства гранулированной серы / Е. А. Чумаков, А. А. Чумаков, Э. А. Петровский, В. В. Бухтояров // Молодая нефть. – 2015. – № 1. – С. 221-226.

18 Широкова, Г. С. Современные тенденции в развитии процесса Клауса. Пути решения задач по оптимизации работы установок производства серы / Г. С. Широкова // Экологический вестник России. – 2010. – № 1. – С. 6-12.

19 Чумаков, Е. А. Повышение надежности работы установки производства серы / Е. А. Чумаков, Р. А. Ваганов, Ф. А. Бурюкин, Д. А. Мельчаков // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. – 2017. – № 3(10). – С. 437-446.

20 Арабов, М. Ш. Процессы и агрегаты при переработке газа и нефти с кислыми компонентами / М. Ш. Арабов, З. М. Арабова, С. М. Арабов. – Санкт-Петербург : Лань, 2022. – 260 с.

21 Голубева, И. А. Анализ производства серы методом Клауса на нефтегазовых предприятиях России, нерешенные проблемы / И. А. Голубева, Г. Р. Хайруллина, А. Ю. Старынин, О. Н. Каратун // Нефтегазохимия. – 2017. – № 3. – С. 5-12.

22 Голубева, И. А. Производство газовой серы на Оренбургском ГПЗ, анализ проблем и предлагаемые решения / И. А. Голубева, А. Ш. Гареева // Нефтегазохимия. – 2019. – № 1. – С. 44-47.

23 Шкляр, Р. Л. Проблемы доочистки хвостовых газов производства серы и пути их решения / Р. Л. Шкляр, В. А. Мокин, И. А. Голубева // Нефтегазохимия. – 2016. – № 2. – С. 23-29.

24 Тараканов, Г. В. Технология переработки природного газа и газового

					<b>ВКР.181137.180301.ПЗ</b>	<i>Лист</i>
						58
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подп.</i>	<i>Дата</i>		

конденсата на Астраханском газоперерабатывающем заводе : учебное пособие / Г. В. Тараканов. – Астрахань : Изд-во АГТУ, 2013. – 148 с.

25 Калмыков, П. А. Гидрирование органических соединений в присутствии палладийсодержащих углеродных наноматериалов : автореф. дис... канд. хим. наук : 02.00.03 / П. А. Калмыков. – Иваново : Изд-во Гос. хим. – техн. ун-та, 2016. – 16 с.

26 Голубева, И. А. Расчет процесса «Сульфрин» – доочистки газов, отходящих с установки Клауса: Методические указания / И. А. Голубева, Г. Р. Хайруллина, Л. А. Арзиманова. – М. : Издательский центр РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2017. – 31 с.

27 ГОСТ 127.1–93 Издания. Сера техническая. Технические условия. – Взамен ГОСТ 127–76 ; введ. 1997–01–01. – Минск : Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации ; М. : Изд-во стандартов, 1996. – 9 с.

28 Афанасьев, А. И. Технология переработки сернистого природного газа: Справочник. / А. И. Афанасьев. – М. : Недра, 1993. – 152 с.

29 Бусыгина, Н. В. Технология переработки природного газа и газового конденсата / Н. В. Бусыгина, И. Г. Бусыгин. – Оренбург : ИПК «Газпромпе- чать», 2002. – 428 с.

30 Потехин, В. М. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки: Учебник для вузов / В. М. Потехин, В. В. Потехин. – Санкт-Петербург : ХИМИЗДАТ, 2007. – 944 с.

31 Огородников, С. К. Справочник нефтехимика: в 2 т. / С. К. Огородников. – Л. : Химия, 1978. – 592 с.

32 Эрдман, С. В. Техническая термодинамика и теплотехника: Учебное пособие. / С. В. Эрдман. – Томск : Изд-во ТПУ, 2006. – 87 с.

33 Мищенко, К. П. Краткий справочник физико-химических величин / К. П. Мищенко, А. А. Равдель. – Л. : Химия, 1974. – 200 с.

34 Павлов, К. Ф. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии / К. Ф. Павлов, П. Н. Романков, А. А. Носков. – Л. : Хи- мия, 1981 г. – 560 с.

					<b>ВКР.181137.180301.ПЗ</b>	<i>Лист</i>
						59
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подп.</i>	<i>Дата</i>		

35 ГОСТ 9617-76. Издания. Сосуды и аппараты. Ряды диаметров. – Взамен ГОСТ 9617–67 ; введ. 1978–01–01. – Москва : Постановление Государственного комитета СССР по стандартам ; М. : Изд-во стандартов, 2002. – 3 с.

36 Башкин, В. Н. Безопасность воздушной среды. Профилактика экологических рисков в газовой промышленности / В. Н. Башкин, Р. В. Галиулин, Р. Р. Галиулина // Neftegaz.ru – 2014. – № 7-8 (31-32). – С. 84-87.

37 Федеральный закон от 2.07.21 № 296-ФЗ «Об ограничении выбросов парниковых газов» // Собрание законодательства РФ. – 2021. – № 27 (часть 1). – Ст. 5124.

38 ГОСТ Р 58577-2019. Правила установления нормативов допустимых выбросов загрязняющих веществ проектируемыми и действующими хозяйствующими субъектами и методы определения этих нормативов. – Введен впервые ; введ. 2020–01–01. – Москва : Федеральное агенство по техническому регулированию и метрологии ; М. : Изд-во стандартов, 2001. – 10 с.

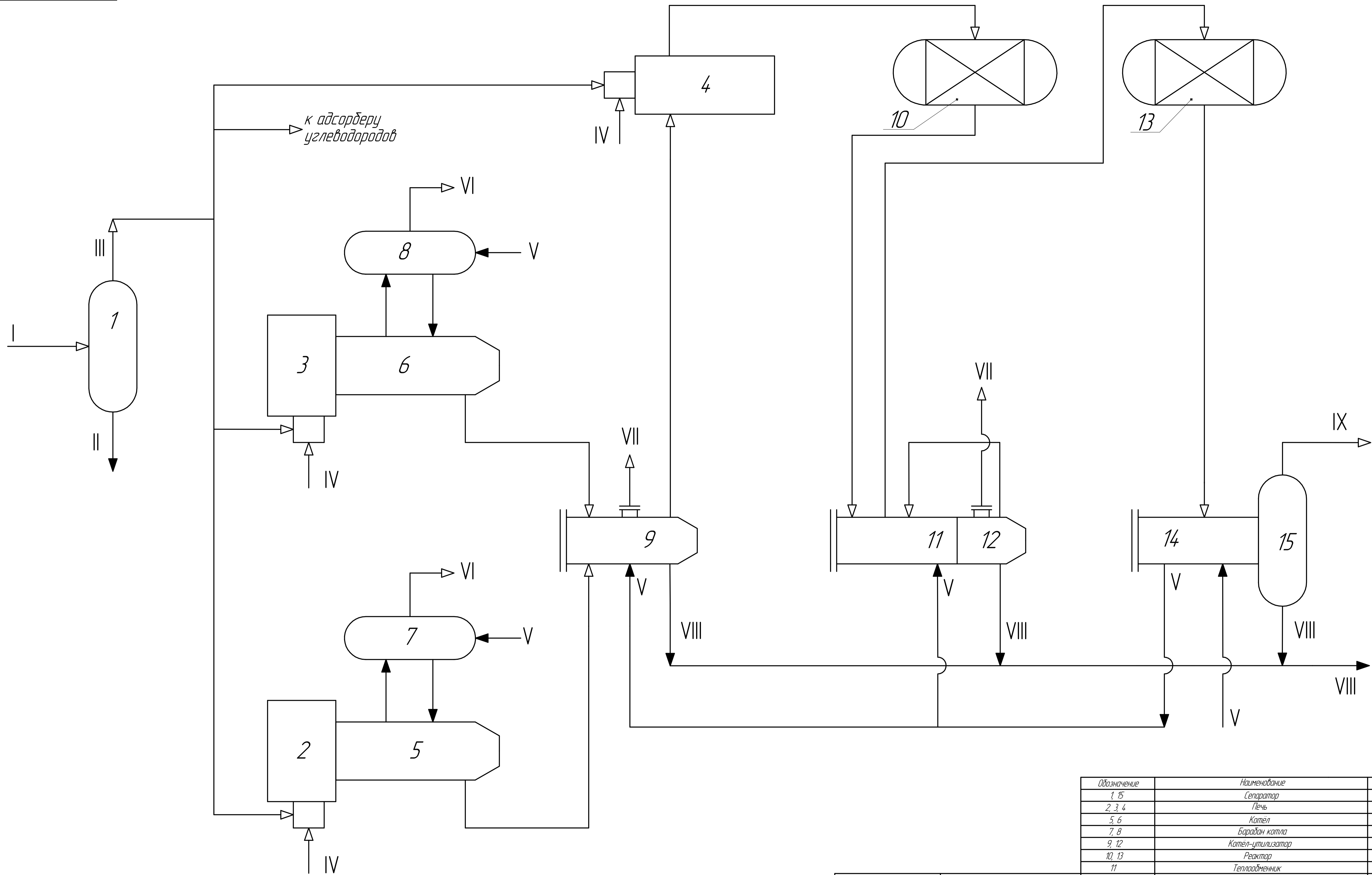
39 Федеральный закон от 21.07.97 № 116-ФЗ «О промышленной безопасности опасных производственных объектов» // Собрание законодательства РФ. – 1997. – № 30. – Ст. 3588.

40 ГОСТ 12.4.011–89. Издания. Система стандартов безопасности труда. Средства защиты работающих. – Взамен ГОСТ 12.4.011–87 ; введ. 1990–07–01. – Москва : Государственный комитет СССР по управлению качеством продукции и стандартам ; М. : Изд-во стандартов, 2001. – 8 с.

41 Федеральный закон от 22.11.21 № 377-ФЗ «О внесении изменений в Трудовой кодекс Российской Федерации» // Собрание законодательства РФ. – 2021. – № 48. – Ст. 7947.

42 Глухов, И. Н. Риск-ориентированный подход в обеспечении работников Средствами индивидуальной защиты / И. Н. Глухов, А. С. Сальников // Neftegaz.ru – 2020. – № 9-2 (107). – С. 71-73.

					<b>ВКР.181137.180301.ПЗ</b>	<i>Лист</i>
						60
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подп.</i>	<i>Дата</i>		

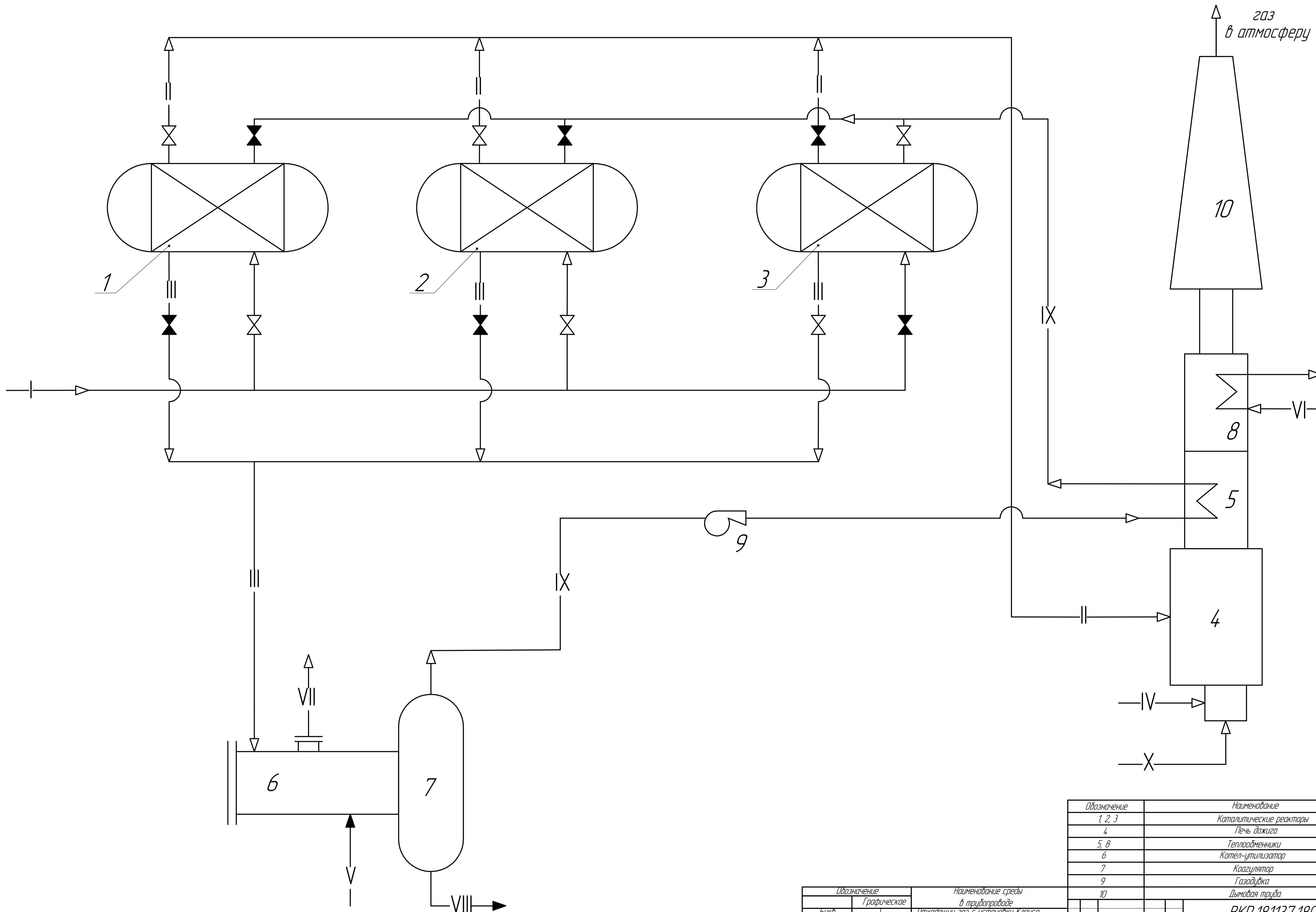


Обозначение	Наименование	Кол.
1, 15	Сепаратор	2
2, 3, 4	Печь	3
5, 6	Котел	2
7, 8	Бародан котла	2
9, 12	Котел-утилизатор	2
10, 13	Реактор	2
11	Теплообменник	1
14	Экономайзер	1

Обозначение	Графическое		Наименование среды в трубопроводе	
Букв.	Символ	Символ	Символ	Символ
I	—	—	Кислый газ	
II	—	—	Конденсат	
III	—	—	Кислый газ после сепарации	
IV	—	—	Технологический воздух	
V	—	—	Вода	
VI	—	—	Пар среднего давления	
VII	—	—	Пар низкого давления	
VIII	—	—	Жидкая сера	
IX	—	—	Отходящий газ на установку Цильфрин	

<b>ВКР.181137.180301.ТС</b>				
Технологический расчет усовершенствованной установки Клауса				Лит. Масса Масштаб
Технологическая схема установки Клауса				Лист 1 / Листов 2
Изм. Лист № док. Подп. Дата				у
Разраб. Геваркян А.Р. Проб. Охотникова Г.Г.				1:1
Исполн. Родина Т.А. Утв. Гужель В.А.				АМГУ 818-05
Копировал				Формат А1

КОРМУС-30 v20 Чеховск. Версия © 2021 ООО "АМГУ-Системы проектирования". Расчет все графы защищены. Лист № 1 из 2. Дата: 15.08.2021. Проект: АМГУ-818-05.



Обозначение	Наименование	Кол.
1, 2, 3	Каталитические реакторы	3
4	Печь дожига	1
5, 8	Теплообменники	2
6	Котел-утилизатор	1
7	Коагулятор	1
9	Газоудерж	1
10	Дымовая труба	1

Обозначение	Наименование среды в трубопроводе	Изм.	Лист	№ док.	Подп.	Дата
И	Исходный газ с установки Клауса					
II	Устойчивый газ					
III	Газ регенерации					
IV	Технологический газ					
V	Вода					
VI	Пар среднего давления					
VII	Пар низкого давления					
VIII	Жидкая сера					
IX	Очищенный газ регенерации на циркуляцию					
X	Топливный газ					

ВКР.181137.180301.ТС			
Технологический расчет усовершенствованной установки Клауса			Лист 2
Технологическая схема установки Сульфрин			Листов 2
АМГУ 818-од			Масштаб 1:1
Копировал			Формат А1

ИЗМЕНИТЬ НЕЛЬЗЯ  
 Не для коммерческого использования  
 Дата: 2021.03.07  
 Автор: А.П. Геваржян  
 Проверка: Г.Г. Духовникова  
 Инж. Р.А. Родина  
 Удп. В.А. Гужель