

**ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИЙ ПРОЦЕСС КОМПАНИИ «ХАЛЬДОР
ТОПСЕ» («HALDOR TOPSOE», ДАНИЯ) ПО ПОЛУЧЕНИЮ СЕРНОЙ
КИСЛОТЫ ИЗ СЕРОВОДОРОДА.**

Суровяткина Д.Г., Семёнова И.В.

Московский Государственный Открытый Университет им.Черномырдина
В.С.

**ENERGY-SAVING PROCESS OF «HALDOR TOPSOE» (DENMARK)
ON MANUFACTURE OF A SULFURIC ACID FROM HYDROGEN
SULPHIDE.**

Surovyatkina D.G., Semenova I.V.

Moscow State Opened University after Chernomirdin V.S.

Содержание

1. Введение.....	5
2. Аналитический обзор.....	7
2.1 Сероводородсодержащие газы и их характеристика	7
2.1.1. Сероводород. Свойства и экологическая характеристика	7
2.1.2. Сероводород в природе	9
2.1.3. Природный газ	11
2.1.4. Нефтяные газы	13
2.1.5. Сероводород антропогенного происхождения	15
2.1.6. Коррозия металла в условиях проведения горения сероводородсодержащего газа	16
2.2. Серосодержащие органические примеси. Характеристика и экологическая оценка	17
2.3. Сырьевая база для производства серы и серной кислоты	20
2.3.1. Колчедан.....	21
2.3.2. Природная сера.....	23
2.3.3. Регенерированная сера	24
2.3.4. Отходящие газы металлургических производств (диоксид серы)..	28
2.3.5. Природное углеводородное сырьё – газ и нефть	29
2.3.6. Анализ рынка сырья.....	29
2.4. Основные способы очистки отходящих газов от серосодержащих примесей	32
2.4.1. Классификация способов очистки от примесей сероводорода	32
2.4.2. Хемосорбционные методы	33
2.4.3. Физическая абсорбция	37
2.5. Получение серы и серной кислоты из сероводорода.....	38
2.5.1. Окислительные методы	38
2.5.2. Совместная очистка газов от сероводорода и сероуглерода	43
2.5.3. Получение контактной серной кислоты из сероводорода методом мокрого катализа	45

2.6. Современные инновационные технологии переработки сероводорода ...	48
2.6.1. Технология переработки сероводорода - CrystaSulf®	48
2.6.2. Плазменно-мембранная переработка сероводорода.....	50
2.6.3. Технология Sulfurex®	51
2.7. Технология WSA фирмы «Haldor Topsoe»	54
2.7.1. Применение технологии WSA в различных областях	58
2.7.2. Характерные особенности.....	59
2.7.3. Принципы процесса	60
2.7.4. Установка WSA для сжигания сероводорода.....	62
2.7.6. Установка WSA для диоксида серы	63
2.7.7. Установка WSA для дымовых газов от сгорания высокосернистых топлив (процесс SNOX™).....	64
2.7.8. Технология СКВ ДЕНОКС Топсе (SCR DeNOx system)	75
2.7.9. Катализаторы производства Haldor Topsoe	79
2.7.10. Виды катализаторов.....	82
2.7.11. Размер и форма гранул катализатора, его загрузка	84
3. Экспериментальная часть.....	89
3.1. Установка WSA для сжигания сероводорода	89
3.1.1. Принципиальная технологическая схема	89
3.1.2. Схема отделения утилизации серосодержащих газовых выбросов на ЗАО «РНПК».....	91
3.1.3. Состав поступающих газов	95
3.2. Химизм процесса	99
3.2.1. Химизм процесса получения серной кислоты из сероводорода	99
3.2.2. Механизм процесса высокотемпературного окисления сероводорода	101
3.4. Реконструкция установки WSA на ЗАО «РНПК».....	107
3.5. Расчёт ВСА-установки НПЗ компании ТНК-ВР, г.Рязань.....	112
3.5.1. Исходные данные	112
3.5.2. Материальный расчёт	113

3.5.3. Тепловой расчёт	118
4. Безопасность и экологичность производства.....	121
4.1. Выбор и краткое описание объекта анализа	121
4.2. Анализ потенциальной опасности установки WSA для персонала и окружающей среды.....	121
4.2.1. Анализ потенциально опасных и вредных производственных факторов	121
4.2.2. Анализ возможности возникновения чрезвычайных ситуаций	123
4.2.3. Анализ воздействия объекта на окружающую среду.....	123
4.3. Классификация производства.....	124
4.4. Мероприятия по производственной санитарии.....	125
4.4.1. Микроклимат производственных помещений	125
4.4.2. Вентиляция и отопление.....	125
4.4.3. Производственное освещение.....	125
4.4.4. Защита от шума и вибрации.....	126
4.4.5. Средства индивидуальной защиты.....	126
4.4.6. Санитарно-бытовые помещения и устройства.....	127
4.5. Мероприятия и средства по обеспечению безопасности труда.....	128
4.6. Мероприятия и средства по обеспечению безопасности в чрезвычайных ситуациях	129
4.6.1. Меры по предотвращению аварий на объекте	129
4.6.2. Обеспечение пожарной безопасности.....	129
4.6.3. Молниезащита объекта.....	130
4.7. Мероприятия и средства по защите окружающей среды	131
5. Экономическое обоснование производства	132
5.1. Обоснование выбора метода очистки отходящего газа.....	132
5.2. Обоснование внедрения котла сжигания ПКС-15-4,0.	133
6. Выводы	136
7. Список литературы	137

1. Введение

В последние десятилетия в общественном сознании экологические проблемы занимают ведущее место. Это связано с ростом производства и с усиливающимся его воздействием на окружающую среду, что требует осмысления происходящих процессов, выработки тактики и стратегии постановки научных исследований и их практической реализации.

Около 80 % от общего объёма сырья для производства серы и серной кислоты приходится на долю отходящих газов различных отраслей, содержащих сероводород и диоксид серы. Эти газы высокотоксичны, имеют жёсткие значения ПДК, 1-й класс опасности, и перед выбросом в атмосферу должны быть утилизированы или обезврежены. Ввиду высокой токсичности H_2S существуют требования 100%-ной переработки промышленных газов, в состав которых входит сероводород. Очистка и утилизация сероводородсодержащих газов является обязательным условием работы производственных объектов. В последнее время сероводород стал одним из основных видов сырья для производства серы и серной кислоты. Переработка сероводорода выполняет две функции – охраны окружающей среды от токсичного продукта природного и промышленного происхождения и производства ценного народно-хозяйственного продукта. Актуальность проблемы очистки газа от сероводорода усиливается требованиями обеспечения экологической безопасности при разработке сернистых месторождений, сокращением вредных выбросов в атмосферу.

Особое внимание уделяется совершенствованию действующих и разработке новых технологий сероочистки, исключающих выбросы токсичного сероводорода и продуктов его горения в окружающую среду. Реализация требования по утилизации 95 % от объема добываемого попутного нефтяного газа (ПНГ) обострила проблему очистки данных газов от сероводорода. В

первую очередь это касается европейской части России. Причем, если применение аминовой очистки с установкой Клауса (или без нее) для извлечения больших количеств сероводорода освоено достаточно хорошо, то на уровне 1 т/сутки и менее удаляемого сероводорода удельные затраты резко возрастают. При этом для мелких месторождений Урало-Поволжья при объемной доле сероводорода более 1,0 % использование газа для удовлетворения своих энергетических потребностей, в том числе в электрической энергии, ограничено техническими возможностями оборудования, обусловленными коррозией. Учитывая повышенное содержание сероводорода в российской нефти, и активное развитие процессов сероочистки, объем сероводорода, как потенциального топлива огромен. Стремительный рост тарифов на электрическую энергию и удорожание подключения к электрическим сетям делает использование газа для выработки электроэнергии на мелких и отдаленных месторождениях привлекательным. Поэтому разработка эффективных, экологически безопасных технологий удаления сероводорода из нефтяных газов для таких условий является, безусловно, актуальной задачей.

2. Аналитический обзор

2.1 Сероводородсодержащие газы и их характеристика

2.1.1. Сероводород. Свойства и экологическая характеристика

Сероводоро́д (серни́стый водоро́д, сульфид водоро́да, дигидросульфид) — бесцветный газ с запахом протухших яиц и сладковатым вкусом. Химическая формула — H_2S .

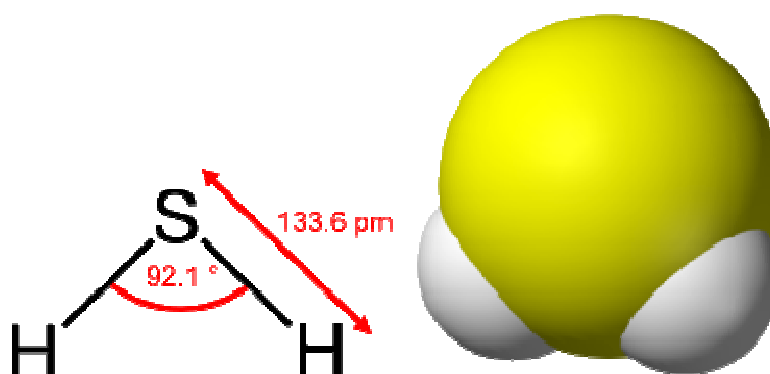


Рис.2.1. Молекула сероводорода

Запах сероводорода ощутим даже при незначительных концентрациях 1:100000. Плотность сероводорода по отношению к воздуху составляет 1,1912. Ввиду этого он скапливается в низких местах — ямах, колодцах, траншеях. Сероводород хорошо растворяется в воде и легко переходит из растворённого состояния в свободное.

Сероводород - сильный восстановитель. На воздухе постепенно окисляется, при $\sim 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ воспламеняется. Горит, при избытке кислорода образует диоксид серы и воду, при недостатке - серу и воду (промышленный способ получения серы). Сероводород легко окисляется в водном растворе кислородом, галогенами. Сильные окислители (HNO_3 , Cl_2) окисляют сероводород до серной кислоты. Сероводород взаимодействует с большинством металлов и их оксидов в присутствии влаги и воздуха с

образованием сульфидов металлов. С олефинами, спиртами, хлорароматическими соединениями, эпоксидами дает тиолы, с нитрилами - тиамиды.

Сероводород применяют в основном для производства серы и серной кислоты. Его используют также для получения различных сульфидов (в частности, сульфидов и гидросульфидов натрия, аммония), сераорганических соединений (тиофены, тиолы и т. п.), тяжелой воды, для приготовления лечебных сероводородных ванн, в аналитической химии для осаждения сульфидов металлов.

Сероводород оказывает вредное воздействие на процессы химической переработки углеводородов: отравляет катализаторы, резко снижая срок действия или выводя их из строя. Сероводород – сильно коррозионно-активное вещество. Он разъедает технологическое оборудование, трубопроводы и арматуру. Техническими условиями на углеводородное сырьё для нефтехимического производства содержание сернистых соединений, в том числе сероводорода, также строго ограничивается, оно должно быть в пределах 0,002-0,005 мас.%.

Сероводород очень токсичен, имеет 2-ой класс опасности. Является сильным нервным ядом, вызывающим смерть от остановки дыхания. Реагируя с железом в цитохроматах а, b и с и цитохром-оксилазе, подобно HCN, приводит к тканевой аноксии. Сероводород действует раздражающе на дыхательные пути и глаза. ПДК в воздухе рабочей зоны 10 мг/м³, в атмосферном воздухе 0,008 мг/м³. При концентрации сероводорода, например 6 мг/м³, уже через 4 ч появляются головные боли, слезотечение. Поражает роговицу глаз. Вдыхание воздуха с небольшим содержанием сероводорода вызывает головокружение, головную боль, тошноту, а со значительной концентрацией приводит к коме, судорогам, отёку лёгких и даже к летальному исходу. При высокой концентрации однократное вдыхание может вызвать мгновенную смерть. При

небольших концентрациях довольно быстро возникает адаптация к неприятному запаху «тухлых яиц», и он перестаёт ощущаться. Во рту возникает сладковатый металлический привкус. Главное токсикологическое свойство сероводорода заключается в общем воздействии на организм – центральную нервную систему, окислительные процессы и кровь. Окисление сероводорода в крови происходит очень быстро. Сероводород отравляет окружающую среду.

Токсичность сероводорода возрастает в составе нефтяных газов (ПДК_{рз} – 10 мг/м³, в смеси углеводородами (C₁-C₅) – 3 мг/м³, что соответствует 1-му классу опасности). Известно большое число тяжелых и молниеносных отравлений этими газовыми смесями.

Таблица 2.1. Токсичность сероводорода (H₂S) для человека

Концентрация [ppm]	Время контактирования
Менее, чем 100	Несколько часов без значительных проблем
Более, чем 100	Менее чем 60 минут без значительных проблем
Около 500	Опасно для жизни при контакте в течении 30 минут
Около 1,000	Опасно для жизни при контакте в течении нескольких минут
Около 5,000	Опасно для жизни при контакте в течении нескольких секунд

2.1.2. Сероводород в природе

В природной среде сероводород образуется при разложении белков животного и растительного происхождения, а также при гниении пищевых

отходов. Сероводород возникает в бескислородистых условиях в присутствии сульфатов и органических субстанций, а так как коммунальные стоки богаты соединениями серы и органическими субстанциями, сероводород образуется в момент возникновения этой обстановки. В плавущих коллекторах стоков, кислородистые бактерии потребляют присутствующий там кислород до деградации органических субстанций. Этот процесс продолжается до момента истощения кислорода. Затем в условиях нехватки кислорода, бактерии до деградации органических субстанций пользуются доступными в стоках нитратами. Однако содержание нитратов не слишком большое, поэтому стоки быстро начинают бродить. В бескислородистых условиях бактерии используют для своего развития сульфаты, одновременно производя сероводород, который распространяется в водосточной канализации и насосах стоков. Присутствие сероводорода в водосточной канализации выше зеркала стоков вызывает явление бактерии, которое окисляет сероводород к серной кислоте, ответственной за коррозию канализационных систем.

Значительные количества сероводорода образуются в донных отложениях некоторых морей совместно с метаном. Сероводородная зона формируется в морях на глубине 100-150 м. Особенно примечательно в этом плане Чёрное море. Сероводород растворен в глубоких (ниже 150-200 м) слоях воды Черного моря (концентрация сероводорода у дна достигает 11-14 мл/л). При балансе потребления и расхода воды сероводородный слой находится на глубине в стабильном состоянии. Если этот баланс нарушается в результате природных условий или антропогенной деятельности, то возможно наступление глубокой конвекции и выход сероводородных вод на поверхность. Примером такого явления служит Мёртвое море в Израиле, в котором в 80-е годы отравленные сероводородом воды вышли на поверхность. Погиб весь животный и растительный мир. Учёные России и Украины занимаются проблемой промышленной откачки сероводорода с глубин Чёрного моря. В настоящее время предложено несколько промышленных экологически безопасных

технологий и проведены первые экспериментальные работы. Считается, что сероводород может быть использован как энергоноситель и имеет большую экономическую ценность. Запасы сероводорода в Чёрном море составляют около 3 млрд.т. В пересчёте на традиционные энергоносители – это эквивалентно 600 млрд литров бензина. Сероводород входит в состав вулканических газов.

Сероводород входит в состав многих месторождений нефти и природных газов. Он встречается также в некоторых минеральных источниках.

2.1.3. Природный газ

Природный углеводородный газ имеет неоспоримые преимущества перед другими видами топлива из-за более высокой теплотворной способности и небольших выбросов в атмосферу при горении парниковых газов. Запасы природного газа в мире оценивают в 160 трлн м³. В настоящее время до 50 % увеличилась доля запасов природного газа, содержащих в своём составе в качестве примесей соединения серы. Такие газы получили название «кислые газы». На планете более 400 месторождений «кислых газов», из них около 130 расположены в европейской части России. Газовое месторождение ШАХ содержит до 30 % сероводорода. Известно Лакское месторождение во Франции, природный газ которого содержит 15 % H₂S. В некоторых месторождениях Канады содержание сероводорода в природном газе достигает 40 %. В России самыми крупными месторождениями «кислых газов» являются Оренбургское НГКМ (до 11 % содержание H₂S) и Астраханское ГКМ (до 30 % содержание H₂S). Предполагается, что ежегодная добыча газа на Астраханском комплексе составит 50-60 млрд.м³.

Большинство горючих газов (коксовый, генераторный, попутные, газы нефтепереработки) содержат сероводород, который почти всегда является нежелательной примесью. Россия является мощной газовой державой,

располагающей огромными запасами природных газов и газоконденсата. Разведанные запасы легких углеводородных компонентов природного газа и конденсата достаточны для организации их крупномасштабной добычи на севере Западной Сибири, в Оренбургской и Астраханской областях. В настоящее время использование полезных компонентов газа в нашей стране не отвечает потенциальным возможностям сырьевой базы и не соответствует мировой практике.

Природные газы – это газы, добываемые непосредственно из земных недр, в зависимости от условий залегания они имеют различный состав. Углеводородные природные газы могут быть извлечены из месторождений трех типов: чисто газовых, нефтяных и газоконденсатных.

Газы чисто газовых месторождений (к ним чаще всего применимо название природный или сухой газ), в основном состоят из метана, содержание которого достигает 98%.

В газах некоторых месторождений присутствуют кислые компоненты, такие как сероводород и двуокись углерода; азот, кислород, редкие газы – гелий и аргон; водяные пары. Содержание сероводорода колеблется от десятых долей до нескольких процентов. Природный газ, имеющий в своём составе сероводород, обладает высокой токсичностью и коррозионной активностью. Следует учесть, что содержание сероводорода в коммунально-бытовом газе не должно превышать 5 г/100 м³ газа.

В состав природного газа входят серосодержащие соединения – сероводород и органические серосодержащие соединения – меркаптаны и тиофены. Такой газ должен быть освобождён от этих примесей.

Сущность газопереработки состоит в удалении из исходного газа кислых компонентов и влаги, а затем целенаправленного разделения углеводородов. Выделяемые из газа углеводороды являются ценным сырьем для производства различных химических продуктов. Именно с этих позиций в настоящее время пересматривается концепция переработки природных газов.

Таблица 2.2. Состав природных газов некоторых газовых и газоконденсатных месторождений.

Месторождения	Содержание компонентов								Плотность, кг/м ³	Выход конденсата, г/м ³	Содер. в газе C ₃ H ₈ + г/м ³
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	ΣC ₄ P ₁₀	ΣC ₅ H ₁₂	N ₂	H ₂ S	CO ₂			
Уренгойское, Зап. Сибирь	97,88	0,82				1,09		0,21	0,724		–
Уренгойское	85,31	5,81	5,31	2,05	0,18	0,90	–	0,44	0,870	200–250	168
Медвежье	98,56	0,17	0,01	0,02	0,02	1,00		0,22	0,724	5–10	1
Мессояхское	99,00	0,06	0,04	–	–	0,40	–	0,50	0,738	–	–
Оренбургское, Оренбургская область	85,10	3,80	1,70	0,80	1,50	4,80	1,7	0,60	0,862	75–100	91
Покровское, Оренбургская область	66,99	5,20	1,97	2,60	–	22,94	0,2	0,10	0,952	–	106
Вуктыльское, Республика Коми	84,10	7,40	2,00	0,60	0,30	5,10		0,10	0,838	350–400	74
Астраханское, Астраханская обл. *	47,48	1,92	0,93	1,06	2,58	1,98	22,50	21,55	–	260–270	159
Карачаганакское, Казахстан	82,05	5,33	2,13	0,81	0,27	0,79	3,62	5,00	–	–	–
Газлинское, Узбекистан	94,60	2,06	0,27	0,32	0,22	2,30	0,07	0,16	0,755	15–20	18
Шатлыкское, Туркменистан	95,05	1,63	0,20	0,07	0,10	1,75	–	1,20	0,759	20–25	7
Шебелиновское, Украина	92,95	3,90	1,15	0,20	0,21	1,50	–	0,09	0,782	10–15	30

*Газ содержит также (в мг/м³): COS - 1000, CS₂ - 10, меркаптанов – 2000

2.1.4. Нефтяные газы

На нефтяных месторождениях вместе с нефтью добывается и нефтяной газ, который представляет собой смесь различных углеводородов, водяных паров, азота, а иногда и кислых компонентов: углекислоты и сероводорода. Транспортировать такой газ по трубопроводам на относительно большие расстояния и под давлением 0,7МПа практически невозможно, так как водяные пары и тяжёлые углеводороды при понижении температуры конденсируются, образуя жидкостные, ледяные и гидратные пробки. Нефтяной газ необходимо подвергать переработке, состоящей из процессов комприминирования, осушки, отбензинивания, очистки от кислых компонентов. Полученный после переработки газ можно транспортировать до потребителей по трубопроводам под высоким давлением на расстояния в сотни и тысячи километров.

Попутные газы – газообразные углеводороды, сопровождающие сырую нефть, в условиях пластового давления растворенные в нефти и выделяющиеся в процессе ее добычи. Эти газы содержат 30-80% метана, 10-26% этана, 7-22% пропана, 4-7% бутана и изобутана, 1-3% н-пентана и высших н-алканов. В этих газах содержатся также сероводород, диоксид углерода, инертные газы.

Газы нефтеперерабатывающих заводов – это легкие углеводороды, образовавшиеся при переработке нефти в результате деструктивных процессов (пиролиз, термический и каталитический крекинг, коксование, каталитический риформинг). Эти газы содержат насыщенные и, в отличие от природных газов, ненасыщенные углеводороды C_1-C_5 , а также водород и сероводород.

Из сероводородсодержащего газа можно получить элементарную серу или, иначе, газовую серу и серную кислоту. При этом исключается загрязнение атмосферы вредными веществами, такими, как сернистый ангидрид SO_2 и др. Производство серы и серной кислоты нередко не только окупает затраты на очистку газа, но и создаёт значительные накопления. Сероводород можно считать вредной примесью только в тех случаях, когда его содержание в перерабатываемом газе менее 0,5 мас.% и когда переработка извлечённых из перерабатываемого газа кислых компонентов убыточно.

Природный и нефтяной газ, имеющий в своём составе сероводород, обладает высокой токсичностью и коррозионной активностью. Поэтому он не может быть транспортирован на дальние расстояния. В связи с этим в непосредственной близости от места добычи «кислого газа» располагают предприятия, основным назначением которых является сероочистка газа и утилизация выделенного сероводорода до элементарной серы. Сера хранится в отвалах и является сырьём для производства серной кислоты. Сера не относится к категории отходов, имеет удовлетворительные физико-механические свойства и может долгое время находиться на открытых полигонах. Например, на Астраханском газодобывающем комплексе на месте добычи газа построен астраханский газоперерабатывающий завод (ГПЗ).

Проектная документация разработана фирмой «Текнип» (Франция). Из природного газа на нём получают газ, газовую серу, сжиженные газы, дизельное топливо, бензин различных марок и котельное топливо.

2.1.5. Сероводород антропогенного происхождения

В антропогенных условиях сероводород образуется при производстве бумаги и вискозного волокна, при производстве цемента и при обогащении угля и очистке нефти.

В производстве бумаги выброс сероводорода составляет 0,6-4,1 кг на 1 т сухой пульпы. Общий выброс сероводорода при производстве бумаги в мире оценивают в 0,6 млн т/год.

При производстве цемента эта цифра составляет 1,2 млн т/год. Одна средняя фабрика по обогащению углей выбрасывает в год около 7 т сероводорода.

В процессе коксования угля содержащаяся в нём сера превращается в сероводород и переходит в коксовый газ. Один кубический метр сырого коксового газа содержит 4-9 г сероводорода. Дополнительные количества сероводорода образуются при гашении кокса. Суммарное количество выделяющегося гидросульфита составляет 0,01-0,04 кг на 1 т сухого кокса.

Сероводород имеется в воздухе в производственных условиях при его применении для осаждения меди и серебра из растворов, для очистки серной кислоты, соляной кислоты, мышьяка, при переработке сероуглерода, ультрамарина, прочих сульфидов, сернистых красителей, пигментов, при применении сернистых соединений, в особенности сульфида натрия, серной печени; в кожевенной промышленности; при переработке остатков в производстве соды по методу Леблана; при разложении гидросульфита и бисульфита. Постоянно содержится в воздухе на фабриках искусственного

шёлка, на свекло-сахарных заводах при мойке и резке свеклы у диффузеров, при розливе сернистых минеральных вод, в грязелечебницах, при варке фактисов, при дроблении доменных шлаков, в производстве асфальта, в сланцеперегонной промышленности. Содержится в сточных водах различных производств, главным образом на заводах, где получают цианистые соединения, на кожевенных, сахарных и подобных предприятиях; часто – в воздухе каменноугольных шахт; на нефтяных промыслах, когда нефть богата серой; в воздухе канализационной сети; в неочищенном ацетилене.

2.1.6. Коррозия металла в условиях проведения горения сероводородсодержащего газа.

Сероводород является высокоррозионным газом. Это его свойство надо учитывать при выборе материала и конструкции реакторов. При горении сероводород негативно воздействует на металл реактора, что приводит к интенсивной коррозии и разрушению аппарата. Помимо термического воздействия на металл возникают дополнительные виды разрушения, вызываемые водородной и серной коррозией.

Водородная коррозия вызывает хрупкость металла. В условиях повышенной температуры водород диффундирует в решётку металла и растворяется в нём. Происходит химическое взаимодействие водорода с карбидной составляющей стали. При снижении температуры из-за уменьшения растворимости водород стремится перейти в газообразное состояние внутри металла. В этом случае в металле возникают большие напряжения, приводящие к необратимой хрупкости изделия.

Сернистый ангидрид (SO_2) и сероводород (H_2S) являются агрессивными веществами. Наиболее активным компонентом при высокотемпературной газовой коррозии является сероводород. При температурах выше $300\text{ }^\circ\text{C}$ сероводород начинается растворяться в металле, что приводит к

сероводородному растрескиванию. При остановке котла сероводород начинает диффундировать из верхних слоёв металла. При этом в металле возникают разрушительные – до 20 МПа напряжения. Особенно интенсивно разрушаются сварные соединения.

В результате коррозии чёрных металлов в сернистом газе при температурах 300 °С и выше образуется слоистая окалина, состоящая из FeS, FeO и Fe₃O₄. Особую опасность представляет совместное присутствие сернистых соединений и водорода. Такая смесь образуется при переработке нефти и при сжигании сероводорода. Сероводород и продукты его горения вызывают усиленную коррозию. В котлах-реакторах, в которых происходит окисление сероводорода, отдельные части агрегата соприкасаются с серосодержащими газами, нагретыми до температуры 800-1200 °С. Металл покрывается язвами, паутинами трещин от сварных швов. Начинается активное выпадение жидких серноокислых соединений и коррозия, что приводит к разрушению агрегата.

2.2. Серосодержащие органические примеси. Характеристика и экологическая оценка

Органические соединения серы присутствуют в попутных газах при добыче нефти и газа, а также в газах крекинга, которые получают при переработке нефти. Они обуславливают высокую токсичность этих газов. Часто органические соединения присутствуют в отходящих газах совместно с сероводородом.

Тиолы (меркаптаны, тиоспирты) — сернистые аналоги спиртов общей формулы R-SH, где R — углеводородный радикал, например, метантиол (метилмеркаптан) (CH₃SH), этантиол (этилмеркаптан) (C₂H₅SH) и т. д. В терминологии IUPAC название «меркаптаны» признано устаревшим и не

рекомендуется к использованию. Смесь тиолов содержится в веществе, выделяемом скунсами, а также в продуктах гниения белков.

Тиолы входят в состав нефти и природного газа. Тиолы, являющиеся ловушками для радикалов, используют для защиты от радиации и как антиокислители, например додекантиол — стабилизирующая добавка для каучуков. Меркаптаны и их производные (соли, сульфиды, дисульфиды) используют как ускорители вулканизации натурального и синтетического каучуков (например, 2-меркаптобензтиазол-каптакс), как ускорители пластикации каучуков (например, пентахлортиофенол-ренацит, додецилмеркаптан): в синтезе некоторых лекарственных препаратов (метионина, сульфонала), а также инсектицидов.

Метилмеркаптан и этилмеркаптан – органические серосодержащие газы, обладающие высокой токсичностью и наркотическим действием. Меркаптаны – сильные яды нервно-паралитического действия, они вызывают паралич мышечной ткани, при низких концентрациях провоцируют тошноту, головную боль. ПДК_{рз} для метилмеркаптана – 0,8 мг/м³, для этилмеркаптана – 1,0 мг/м³.

Человеческий нос распознает запах тиола в концентрации 107-108 моль/л, не доступной для многих спектральных и хроматографических методов. Обладают неприятным запахом, напоминающем запах гнилой капусты. Тиолы в очень низкой концентрации вводят в природный газ для того, чтобы по их запаху можно было определить утечки газа в помещении. Согласно правилам Ростехнадзора, запах этантиола в одорированном природном газе появляется при концентрации последнего не более 20 % (об.) от нижнего предела взрываемости.

Меркаптаны удаляют из нефти путём её гидрирования. При этом получают сероводород. Для превращения меркаптанов в сероводород требуется избыточное количество водорода высокой степени чистоты.

Тиофен (C_4H_4S) – гетероциклическое соединение, ароматический пятичленный гетероцикл, содержащий один атом серы в цикле. Бесцветная жидкость, температура плавления $-38,3\text{ }^{\circ}C$, кипения – $84,1\text{ }^{\circ}C$. Хорошо растворим в органических средах, и плохо растворим в воде. По физическим и химическим свойствам сходен с бензолом.

Сероуглерод (CS) – бесцветная жидкость с запахом эфира. На свету разлагается с образованием продуктов, обладающих запахом гнилых овощей. При этом отщепляется элементарная сера. Пары чрезвычайно легко воспламеняются, в смеси с воздухом взрывоопасен. Сероуглерод – сильный нервный яд, угнетающе действующий на центральную нервную систему. Класс опасности 1. При невысоких концентрациях сероуглерода появляются головные боли, потеря сознания, при высоких концентрациях – остановка дыхания. ПДК сероуглерода в воздухе рабочей зоны – 1 мг/м^3 . Большие концентрации действуют наркотически. Хроническое воздействие малых концентраций приводит к тяжёлым органическим заболеваниям самых различных отделов нервной системы и дегенеративным изменениям во внутренних органах.

Присутствие в атмосфере сероводорода и сероуглерода воздействует на глобальные процессы в тропосфере. Их причисляют к «парниковым газам». Сероуглерод получается действием паров серы на раскалённый уголь или как побочный продукт коксования. Сероуглерод применяют при производстве вискозного волокна. В основу производства положен процесс разложения целлюлозы при её кипячении в щелочном растворе. Воздействие щелочи приводит к деполимеризации и получению белого хлопьевидного материала, из которого при участии сероуглерода производят ксантогенат целлюлозы. При растворении этого вещества в разбавленном щелочном растворе получают вискозу, а затем вискозное волокно. Отходящие газы этого производства также содержат сероуглерод.

Сероуглерод применяется как растворитель фосфора, жиров, масел, резины и восков, в производстве четырёххлористого углерода, карбанилида, NH_4SCN , при изготовлении оптического стекла; в борьбе с вредителями сельского хозяйства; используется как исходное вещество в синтезе ускорителей вулканизации каучука, флотирующих агентов и др.

Сероокись углерода (COS) – бесцветный газ почти без запаха (в чистом состоянии). Растворяется в воде, спирте, толуоле. Легко воспламеняется и горит синеватым пламенем. В воде, даже во влажном воздухе, и при действии щелочей распадается на CO_2 и H_2S . С воздухом образует взрывчатую смесь. При отравлении действует главным образом на центральную нервную систему. Раздражающее действие слабое.

2.3. Сырьевая база для производства серы и серной кислоты

Всё многообразие серосодержащего сырья может быть классифицировано на три большие категории.

К 1-й группе относится природное минеральной сырьё, основными представителями которого является самородная сера и серный колчедан. Это традиционные виды сырья, которые на протяжении многих десятилетий использовали для производства серной кислоты.

Ко 2-й группе отнесены многотоннажные твёрдые, жидкие и газовые серосодержащие отходы, получаемые в различных отраслях промышленности. Наиболее известными из них являются:

- Отходящие газы металлургических производств, в состав которых входит диоксид серы
- Отработанные растворы серной кислоты

К 3-й группе отнесены природное углеводородное – нефть и газ. Имеются ввиду входящие в их состав сероводород и органические серосодержащие

примеси. В зависимости от масштабов добываемого сырья конечными продуктами переработки сероводорода могут быть серная кислота или сера.

Рассмотрим более подробно характеристику основных видов сырья.

2.3.1. Колчедан

Пирит – один из самых распространённых в земной коре сульфидов. В России месторождения пирита расположены на Урале (Дегтярское, Калатинское, Берёзовское золоторудное и другие), на Алтае, Кавказе, в Воронежской области п.Шкурлате-3. В качестве сопутствующего минерала пирит встречается в серых морских глинах и буроугольных месторождениях, в том числе - в Центральной России. За рубежом крупные месторождения пирита известны в Казахстане, Норвегии, Испании (Рио-Тинто), Италии, на острове Кипр, в США, Канаде, Японии. Колчедан состоит из пирита и примесей. Примесями могут быть сульфиды цветных металлов, углекислые соли, песок, глина. В свободном виде могут присутствовать благородные металлы – серебро, золото, платина. Другую часть руды составляет пустая порода – карбонаты и сульфаты тяжёлых металлов, кремнезём глинозём. Если содержание сульфидов цветных металлов в рудах недостаточно для их извлечения, то пирит называют рядовым и используют для производства серной кислоты. Перед использованием в основном производстве рядовой серный колчедан проходит предварительную подготовку. Куски пирита дробят на щековых или валиковых дробилках, а затем с использованием метода флотации отделяют от пустой породы.



Рис.2.2. Сростки кристаллов пирита

В настоящее время колчедан, как сырьё, утратил своё значение во многих странах, за исключением Китая. В Китае сосредоточено около 80 % мирового объёма добываемых в мире колчеданов. В России 4 горно-обогатительных комбината (Гайский, Башкирский, Среднеуральский, Учалинский) выпускают товарный колчедан. Часть его идёт на экспорт, другая часть поставляется на внутренний рынок. По мере изнашивания и реконструкции сернокислотных установок российских заводов производят замену колчедана на другие виды сырья. Основной тенденцией реконструкции современных сернокислотных цехов России является замена колчедана на серу.

Полиметаллические сульфидные руды предварительно перерабатывают для отделения свинца, цинка, меди, а также попутных компонентов – золота, серебра, кадмия. Экономические расчёты показывают, что если в руде содержится более 0,5 % меди, то её целесообразно перерабатывать для извлечения металла.

Углистый колчедан содержит соединения серы в виде сульфидных солей. Добывается попутно при добыче угля. В углях содержание серы может колебаться в широких пределах от десятых долей процента до 10 %. При первичной обработке и обогащении углей получают углистый колчедан, содержащий до 42-43 % серы и 5-8 % углерода. Обжиг углистого колчедана без добавок дополнительных материалов нерационален, поэтому применяют

совместный обжиг с сульфатом железа. При оптимальных условиях сульфат железа разлагается целиком, а обжиговой газ содержит достаточно высокую концентрацию диоксида углерода.

Перечисленные выше материалы являются природными минералами и не имеют класса токсичности.

2.3.2. Природная сера

Разведанные мировые запасы самородной серы составляют примерно 1,2 млрд т. Серными рудами называют природные минералы, содержащие в своём составе самородную серу. Большие скопления самородной серы встречаются не так уж часто. Чаще она присутствует в некоторых рудах. Руда самородной серы — это порода с вкраплениями чистой серы. Добыча серы из самородных руд составляет в мировой промышленности менее 10 %.



Рис.2.3. Кристаллы самородной серы

Известно несколько методов получения серы из серных руд: пароводяные, фильтрационные, термические, центрифугальные и экстракционные.

Описанные выше методы добычи серы теряют актуальность. Значительное количество серы получается как побочный продукт переработки нефти. Здесь играют два фактора. Во-первых, из-за экологических требований к моторному топливу нефтепереработчики вынуждены извлекать серу из нефти.

Во-вторых, нефтепереработчики переключаются на сырьё с более высоким содержанием серы. Так как извлечение серы требует затрат, то переработчики нефти старались использовать нефть с низким содержанием серы, месторождения такой нефти поисчерпались, и всё больше высокосернистой нефти попадает в переработку. К тому же, вследствие высоких цен на нефть, стало экономически целесообразно использовать высокосернистую нефть и так называемую альтернативную нефть (например, битумную нефть с высоким содержанием серы). В результате производство серы превышает её потребление, и если структура потребления серы не изменится, то этот разрыв будет расти.

Также сера в больших количествах содержится в природном газе в газообразном состоянии (в виде сероводорода, сернистого ангидрида). При добыче она откладывается на стенках труб и оборудования, выводя их из строя. Поэтому её улавливают из газа как можно быстрее после добычи. Полученная химически чистая мелкодисперсная сера является идеальным сырьём для химической и резиновой промышленности.

Крупнейшее месторождение самородной серы вулканического происхождения находится на острове Итуруп с запасами категории А+В+С1 — 4227 тыс. тонн и категории С2 — 895 тыс. тонн, что достаточно для строительства предприятия мощностью 200 тыс. тонн гранулированной серы в год.

В мире доля серы, производимой из колчедана и природной серы, составляет около 10 %. В России эта цифра колеблется в пределах 7-8 %.

2.3.3. Регенерированная сера

К числу наиболее крупных производителей серы относятся США, Канада, Китай, Россия. Основными производителями серы в России являются предприятия ОАО «Газпром»: ООО «Газпром» (добыча Астрахань) и ООО

«Газпром» (добыча Оренбург), получающие её как побочный продукт при очистке газа. Много серы производят в Японии, Саудовской Аравии, Казахстане и Германии. Сейчас в мире 80 стран, где производится различного вида сера. 23 страны являются крупными производителями серы (более 500 тыс.т/год). Из них 14 стран выпускают регенерированную элементарную серу. На эти 23 страны приходится 90% мирового объёма производимой серы. На сегодняшний день увеличение спроса на серу происходит благодаря повышению доли серы в качестве сырья в производстве серной кислоты, используемой в промышленности фосфорных удобрений. Основными потребителями серы являются крупные производители удобрений: США, Марокко, Тунис, Индия, Китай и Бразилия.

В промышленности различают кристаллическую и некристаллическую серу. Кристаллическая сера имеет две модификации. Наиболее часто встречается **ромбическая** сера. Её получают из раствора серы в сероуглероде путём испарения растворителя при комнатной температуре. Эта модификация устойчива до температуры 96 °С. Она образует лимонно-жёлтые кристаллы, они полупрозрачны, и имеют вид октаэдров со срезанными углами. В промышленности такой продукт носит название «комовая» сера. «Комовая» сера содержит много примесей и её подвергают очистке в рафинированных печах. **Моноклинная** модификация серы представляет собой длинные, прозрачные, тёмно-жёлтые игольчатые кристаллы. Они получаются первоначально при кристаллизации из расплава серы. Модификация неустойчива и при остывании переходит в ромбическую серу. В эту модификацию при комнатной температуре превращаются все прочие виды серы.

Некристаллическая сера также имеет две модификации. **Коллоидную** серу получают при осаждении серы из раствора. Она представляет собой мелкодисперсную белую массу и используется в медицине как антисептик. Другую модификацию серы получают при резком охлаждении расплава. Она

бывает тёмно-красного или коричневого цвета, каучукоподобна, при хранении становится хрупкой.

Существует также промежуточная форма серы, известная как сублимированная сера или серный цвет. Её получают конденсацией паров, минуя жидкую фазу. Она состоит из мельчайших зёрен, имеющих центр кристаллизации и аморфную поверхность.

Сера может быть получена при переработке сероводорода и отходящих газов металлургических производств. Такая сера носит название «газовая сера». Сера начинает кипеть при температуре 444,6 °С, образуя оранжево-жёлтые пары, состоящие из молекул S_8 . С повышением температуры окраска паров переходит в тёмно-красную, а при 650 °С – в соломенно-жёлтую. При дальнейшем нагревании молекулы S_8 ступенчато диссоциируют. При температуре более 1000 °С образуются двухатомные молекулы серы, а выше 2000 °С газ состоит из одноатомных молекул. Газовая сера содержит примеси и остатки органических аминов, которые используют при выделении сероводорода из природного газа и нефти. Такую серу без дополнительной очистки применять в производстве серной кислоты нельзя. Поэтому поблизости от газо- и нефтеперерабатывающих комплексов организуют предприятия, которые из газовой серы – сырца получают товарные сорта. Товарную серу выпускают следующих видов: комовую, молотую, гранулированную, чешуированную, литьевую и жидкую. Стандартом предусмотрено 4 сорта природной серы – 9900, 9920, 9950, 9998 и 3 сорта для газовой серы – 9900, 9985, 9998. Цифры определяют процентное содержание серы в товарном продукте. Газовая сера имеет 4-ый класс опасности и может храниться на открытых площадях.

В промышленности используется также **жидкая** сера. При плавлении серы происходит разрыв связей в её молекуле, и циклическая структура переходит в линейную. Процесс плавления серы сопровождается необычным

эффектом изменения вязкости раствора. Расплавленная сера при температуре ниже 160 °С представляет собой жидкость желтоватого цвета, легкоподвижную, её состав соответствует формуле $a-S$. С повышением температуры кольцевые молекулы серы разрываются и образуют длинные цепи. Цвет жидкой серы становится тёмно-красным. В интервале температур 160-187 °С происходит многократное увеличение вязкости раствора, которая достигает почти тысячи пуаз, получается почти твёрдое вещество. При дальнейшем повышении температуры вязкость уменьшается, и при 300 °С сера вновь переходит в текучее состояние. Это свойство растворов жидкой серы нужно учитывать при организации доставки и хранении жидкой серы на промышленных предприятиях.

Российские производители серной кислоты повсеместно переходят на использование серы в качестве сырья. При использовании комовой серы получаемые в процессе обжига технологические газы требуют дополнительной очистки. Если в качестве сырья применять жидкую серу, то процесс получения серной кислоты проводят по короткой схеме с исключением промежуточной стадии очистки газа. На жидкой сере работают ОАО «Балаковские минеральные удобрения» и ОАО «Воскресенские минеральные удобрения».

Мировой рынок серы в последние годы, а также в прогнозируемом будущем, имеет устойчивую тенденцию превышения её производства над потреблением. В частности, по прогнозам «British Sulphur Consultants» в период до 2017 г. в мире рост производства серы будет увеличиваться в среднем на 3,4 % в год. Наибольший рост производства элементарной серы ожидается на Ближнем Востоке, в Восточной Азии, СНГ. В настоящее время крупнейшим импортером серы является Китай, на долю которого приходится около 30 % мирового импорта.

2.3.4. Отходящие газы металлургических производств (диоксид серы)

В процессе обжига медных, цинковых, свинцовых руд и концентратов, а также руд, содержащих другие цветные металлы, образуется твёрдый остаток – огарок и отходящие газы, которые являются крупномасштабным промышленным отходом. Газы в своём составе **сернистый ангидрид** и обладают высокой токсичностью. По объёму выбросов сернистый ангидрид занимает первое место в мире среди газовых объёмов. SO_2 имеет 1-ый класс опасности. Перед выбросом в атмосферу газы обязательно должны пройти очистку от соединений серы. Наиболее часто отходящие газы перерабатывают в серную кислоту. Таким образом, серная кислота на металлургических заводах является побочным продуктом, а её производство носит экологическую направленность и предназначено для охраны окружающей среды. На большинстве металлургических промышленности обжиговой газ используют непосредственно для получения серной кислоты на территории предприятия. Отходящие газы после проведения очистки подают в контактное отделение для окисления SO_2 в SO_3 , и далее серный ангидрид переводят в серную кислоту методом абсорбции. Специально для переработки газов металлургических производств разрабатывают новые прогрессивные технологии. Так, в институте катализа СО РАН был разработан метод контактного окисления низкоконтентрированных сернистых газов, содержащих 1-4 % SO_2 .

Диоксид серы – бесцветный газ с острым запахом. При вдыхании оказывает общее токсическое действие, нарушает углеводный и белковый обмен. При концентрации 20-60 мг/м³ раздражает слизистые оболочки дыхательных путей и глаз. При 120 мг/м³ вызывает одышку, человек переносит эту концентрацию только 3 минуты, при 300 мг/м³ - человек через 1 минуту теряет сознание. Существуют жёсткие нормативы на присутствие в воздухе сернистого ангидрида. Значение ПДК_{ср}=10 мг/м³. При одновременном присутствии в воздухе SO_2 , SO_3 и CO токсичность газовой смеси резко возрастает. Класс опасности отходящих газов металлургических производств 1.

Сернистые газы металлургических производств могут быть переработаны на серу. В России имеется установка по получению серы из отходящих газов, которая работает в городе Норильске. Экономические расчёты показали, что для ОАО ГМК «Норильский никель» переработка отходящих газов на серную кислоту не выгодна по сравнению с переработкой их на элементарную серу. Технологически разработаны процессы восстановления диоксида серы в отходящих газах до сероводорода. В качестве восстановителей могут быть использованы различные твёрдые и газовые восстановители – кокс, метан, водород. Полученный H_2S перерабатывают на серу методом Клауса.

Известно о запуске в Китае установки по десульфонизации отходящих газов металлургического комбината, которые ранее в этой стране выбрасывались без очистки в атмосферу. Доля отходящих газов металлургических комбинатов в общем объёме, используемого в производстве серной кислоты, составляет 18-25 %.

2.3.5. Природное углеводородное сырьё – газ и нефть

Непосредственно углеводороды не могут быть использованы для получения серной кислоты. Однако в их состав входят серосодержащие соединения – сероводород и органические серосодержащие соединения. Их свойства описывались выше.

2.3.6. Анализ рынка сырья

Если произвести анализ сырья, на основе которого производится серная кислота в мире, то окажется, что 70% ее получают из элементарной серы, которую выделяют из природного газа, а также из отходов нефтехимии и цветной металлургии. Из отходящих газов получают 20 % и из пирита - 10%.

В настоящее время в России насчитываются 37 предприятий химической, нефтехимической и металлургической промышленности, производящих серную

кислоту. Суммарная их мощность составляет 11, 67 млн. тонн. Крупнейшим российским производителем серной кислоты является агрохимический холдинг «ФосАгро», в состав которого входят ОАО «Аммофос» и ОАО «Балаковские минеральные удобрения». Среди других производителей серной кислоты можно отметить АО «Воскресенские минудобрения», ОАО НАК «Азот» г. Новомосковск, Кемеровское АО «Азот», ОАО «ЕвроХим» г. Белореченск, АО «Уфхимпром».

**Доля различных видов сырья в производстве серной кислоты на 2012 год
(по данным проектного института ОАО "Тулагипрохим")**

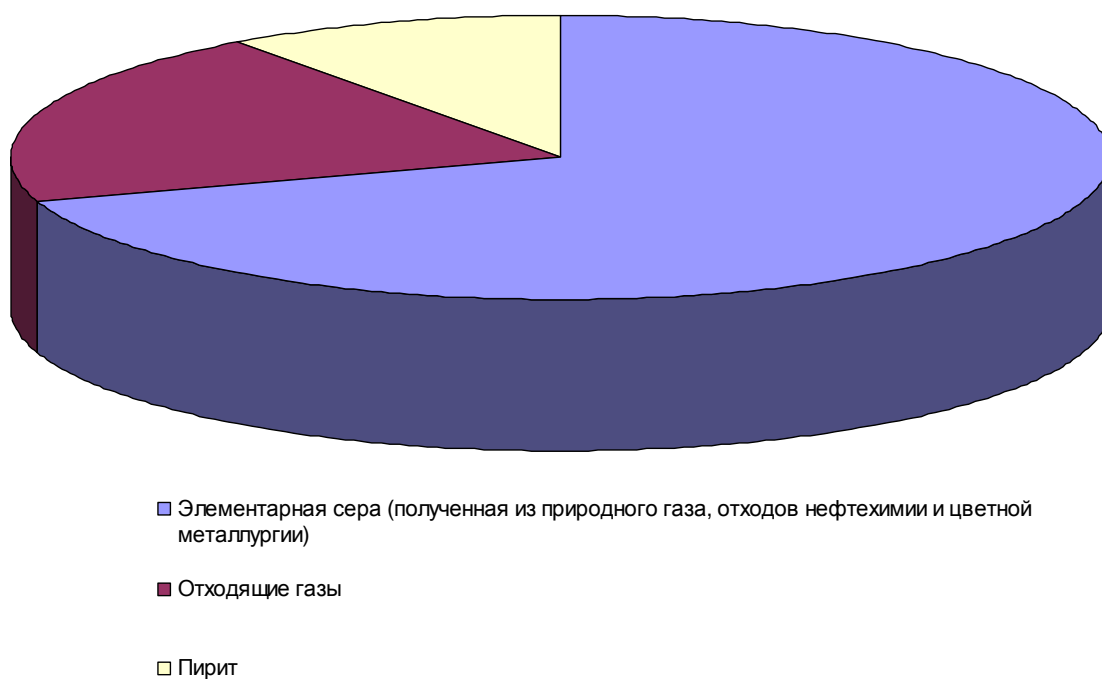


Рис.2.4. Доля различных видов сырья в производстве серной кислоты.

О важном месте серной кислоты в мировой экономике говорит тот факт, что за четверть столетия ее производство выросло более чем в три раза и в настоящее время составляет более 200 млн. тонн в год.

Потребление серной кислоты, наряду с потреблением нефти, черных и цветных металлов, является важнейшим индикатором, характеризующим экономическую мощь государства. Неслучайно крупнейшими потребителями серной кислоты являются США и Китай с долями, соответственно, 21% и 19%.

Последние несколько лет российский рынок серной кислоты был крайне нестабилен, что было вызвано мировым финансовым кризисом 2008-2009 г.г. В эти годы продажи серной кислоты уменьшились на 11,5% - до 8,5 млн. т. Но зато внушает оптимизм 2010 и первая половина 2011 года. Так, в 2010 году продажи серной кислоты выросли до 9,3 млн. тонн.

Оживлению рынка, помимо мировых тенденций, способствовало и правительственное постановление от 27.01.2009 г. об отмене экспортных пошлин на «Удобрения минеральные или химические, азотные».

Препятствием же для увеличения производства серной кислоты может явиться тот факт, что на большинстве российских предприятий, выпускающих серную кислоту, износ технологического оборудования составляет более 80%.

В настоящее время происходит модернизация и обновление этого оборудования. Например, на ОАО "Аммофос", входящей в агрохимический холдинг «ФосАгро», завершена масштабная реконструкция производства серной кислоты. И как результат - на этом предприятии создан крупнейший в Европе комплекс по производству серной кислоты, имеющий технико-экономические показатели, не уступающие лучшим мировым аналогам.

2.4. Основные способы очистки отходящих газов от серосодержащих примесей

2.4.1. Классификация способов очистки от примесей сероводорода

Для выделения сероводорода из отходящих газов при производстве кокса и очистке природного газа применяют методы, которые можно разделить на две группы:

1. Гидросульфит абсорбируют из газовой смеси веществом, которое затем регенерируют в процессе десорбции
2. Гидросульфит одновременно адсорбируют и окисляют до конечного продукта – серы.

Абсорбционные методы выделения кислых компонентов подразделяют на две группы:

1. Сухие – с применением очистной массы в твёрдом виде
2. Мокрые – с применением жидких растворов

На заводских промышленных установках газы очищают комбинированным способом, т.е. с применением твёрдых и жидких поглотителей.

При сухих способах используют твёрдые поглотители (адсорбенты) – окись цинка, шлак алюминиевого производства, губчатое железо (окись железа), активированный уголь. В последнее время всё большее распространение в процессах адсорбционной очистки получают молекулярные сита, с использованием которых одновременно осушают газы от сероводорода и углекислоты и очищают их.

Твёрдые поглотители (кроме молекулярных сит) применяют для очистки относительно небольших количеств газа и при низком давлении. Все твёрдые

поглотители используют для очистки газов с низким содержанием сероводорода.

Мокрые способы применяют для очистки больших количеств газа со значительным содержанием в нём сероводорода и углекислоты и при высоком давлении. Мокрые способы выделения кислых компонентов подразделяются на несколько видов:

1. Процессы, в которых происходит химическое взаимодействие сероводорода и двуокиси углерода с активной частью адсорбента
2. Процессы, в которых поглощение сероводорода и двуокиси углерода осуществляется за счёт физического растворения
3. Процессы, в которых применяют абсорбенты смешанного типа; поглощение H_2S и CO_2 происходит одновременно за счёт физической абсорбции и химической реакции.

Процессы хемосорбции наиболее распространены. К ним относят процессы на основе алканоаминов: моноэтаноламина, диэтаноламина, триэтаноламина, дигликолямина, горячего раствора карбоната калия (поташа).

2.4.2. Хемосорбционные методы

Наиболее широкое распространение в мире в настоящее время получил аминовый способ очистки газов от сероводорода (процесс Джирботол). Подобные установки очистки газов от кислых примесей находят широкое применение на нефте- и газоперерабатывающих заводах. На установках очистки газов от кислых примесей происходит выделение сероводорода и диоксида углерода. Полученный сероводород идет на производство серы или серной кислоты, диоксид углерода — на производство сухого льда.

В качестве поглотителя используются водные растворы **моноэтаноламина (МЭА)** и **диэтаноламина (ДЭА)** или их смесь, и совсем редко из-за малой поглотительной способности, — **триэтаноламин (ТЭА)**.

Если принять поглотительную способность по отношению к сероводороду у моноэтаноламина за 100 %, то у диэтаноламина она составит 40 %, у триэтаноламина — меньше 15%. Правда, с повышением давления растворимость сероводорода быстрее увеличивается в сторону триэтаноламина, так что поглотительные способности при повышении давления абсорбции начинают выравниваться. Амин избирательно поглощает сероводород, а отходящие углеводородные газы уходят на дальнейшую переработку. Далее раствор амина, насыщенный сероводородом, подают на регенерацию. Из раствора сероводород выделяется в газовую фазу и поступает на окисление. В процессе предварительной обработки газ не только очищают, но и получают концентрированный сероводород.

Температура кипения МЭА 170 °С; ДЭА — 268 °С. МЭА обладает большей поглотительной способностью в отношении H_2S — 100 м³/м³, в то время как этот же показатель для ДЭА составляет лишь 56 м³/м³. Но МЭА более летуч. Кроме того, если газ содержит следы сероокиси углерода (COS), то МЭА необратимо реагирует с ней, из-за чего расход поглотителя возрастает. Этого недостатка лишен ДЭА. Концентрация применяемых в производстве растворов аминов, как правило, составляет: МЭА до 20 %; ДЭА до 30 %. Для приготовления раствора амина должна применяться химически очищенная или дистиллированная вода. Может использоваться паровой конденсат.

Типичная технологическая схема установки сероочистки представлена на рис. 2.5. Сырой газ поступает в нижнюю часть абсорбера 1, в котором он орошается раствором амина. Очищенный газ выходит из абсорбера в его верхней части. Раствор амина, насыщенный кислыми газами, отводится с низа абсорбера и после предварительного нагрева в теплообменниках 3 поступает на регенерацию в десорбер 5. В десорбере раствор амина освобождается от кислых газов. Парогазовая смесь с верха десорбера поступает в конденсатор-холодильник 6, где происходят ее охлаждение и конденсация жидкой фазы (воды и поглотителя). Смесь кислых газов и конденсата далее поступает на

разделение в сепаратор 7. Газ выводится с установки, а конденсат возвращается в десорбер. Теплота, необходимая для регенерации раствора амина, получается в кипятильнике 4, обогреваемом паром. Регенерированный раствор амина поступает в теплообменник, где отдает часть теплоты насыщенному раствору, затем охлаждается в холодильнике 2 и подается в абсорбер.

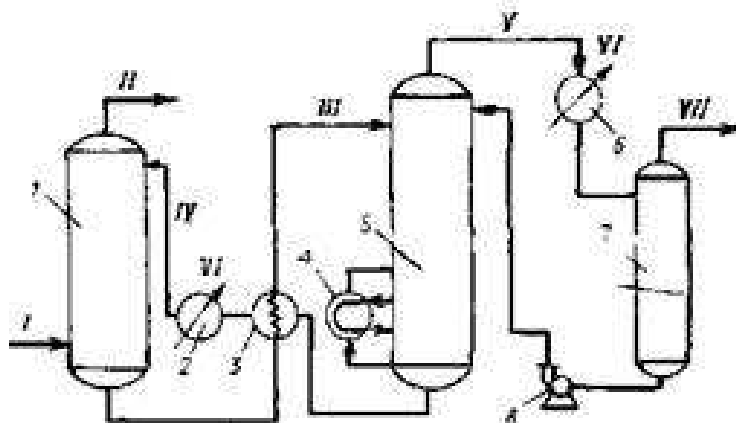


Рис. 2.5. Принципиальная схема аминовой очистки газа:

1— абсорбер; 2—холодильник; 3 — теплообменник; 4— кипятильник; 5 — десорбер; 6 — конденсатор-холодильник; 7—сепаратор; 8 —насос; / — газ на очистку; II — газ после очистка; III—насыщенный раствор; IV — регенерированный раствор; V — пары воды и кислого газа; VI — вода; VII— кислый газ

При эксплуатации оборудования установок аминовой очистки газов происходит общая коррозия оборудования и более опасный вид коррозии — коррозионное растрескивание. Скорость общей коррозии увеличивается с повышением температуры, степени насыщения растворов аминов кислыми газами, увеличением содержания механических примесей, продуктов разложения амина, концентрации самого амина.

Моноэтаноламиновый процесс очистки наиболее старый и распространенный, его преимущества — высокая активность, низкая стоимость, устойчивость и лёгкость регенерации, низкая растворимость

углеводородов, небольшие капитальные вложения. Недостатки – повышенный расход тепловой энергии на регенерацию абсорбента, неустойчивость к COS, CS₂ и O₂, под воздействием которых МЭА вступает в необратимые реакции. Данный метод применяют для очистки природного газа. На ООО «ПО Киришинефтеоргсинтез» проведено испытание опытной установки гидроочистки дизельного топлива с использованием МДЭА, которая показала хорошие результаты.

Последними инновационными разработками в этой области стали работы российских учёных по испытанию и внедрению новых адсорбентов. Было доказано, что замена первичного амина (МЭА) на третичный амин (МДЭА) увеличивает степень извлечения сероводорода, снижает материальные затраты на очистку газов и является элементом ресурсосберегающей технологии.

Дигликольамин (ДГА) применяют в процессе под названием экономин, разработанном фирмой Флуор (США). В качестве абсорбента используют 65-70 %-ный раствор ДГА, причём на некоторых установках поглотительная способность раствора достигает 37-52 м³ по H₂S на 1 м³ раствора. Преимущества процесса: низкие (по сравнению с МЭА) капиталовложения и расход пара на регенерацию, а также низкая температура застывания, что важно для районов с суровыми климатическими условиями. ДГА не подвергается отравлению COS. Недостаток – высокая стоимость абсорбента. Процесс рекомендуется для очистки газов, содержащих не менее 1,5-2 мас.% кислых компонентов.

Разработано несколько вариантов абсорбции сероводорода растворами солей, например **процесс Сиборд**. В нём используют разбавленный раствор карбоната калия или натрия. Применяют двухстадийную схему очистки, так как за один проход поглощается только 85-92 % сероводорода. После насыщения раствор регенерируют сжатым воздухом. В модифицированном варианте этого способа на стадии регенерации применяют пар низкого давления. Это

уменьшает количество раствора, используемого на стадии абсорбции. Ещё один вариант - это процесс с применением горячего карбоната калия (**поташа**) осуществляется 25-35 %-ным раствором K_2CO_3 ; аналогичен аминовым процессам, но проводят его в адсорбере при более высокой температуре (93-125 °C). Преимущества поташного способа очистки: высокая поглощательная способность CO_2 , низкие эксплуатационные расходы и стоимость абсорбента. Недостатки – неэффективность процесса поглощения сероводорода из газа, в котором содержание CO_2 относительно невелико или же он отсутствует; это объясняется тем, что выделяющаяся при регенерации углекислота содействует отдувке H_2S . В тех случаях, когда кислые газы должны направляться на производство серы по процессу Клауса, поташный способ очистки не подходит.

Фосфатный процесс аналогичен горячему карбонатному процессу, и в нём сероводород абсорбируется раствором, содержащим 30-32 % фосфата калия.

2.4.3. Физическая абсорбция

Данные процессы используют главным образом для очистки газов, содержащих большие количества сероводорода и углекислого газа и находящихся под высоким давлением. Такие процессы характеризуются малыми кратностями циркуляции и поэтому относительно низкими удельными капитальными вложениями и энергетическими затратами; экономичность процессов повышается с увеличением содержания кислых компонентов в очищаемом газе, так как поглощательная способность растворителей прямо пропорциональна парциальному давлению кислых компонентов.

Основная часть поглощенных кислых газов при десорбции выделяется из газа без затрат теплоты за счёт снижения давления нал растворами. Абсорбенты физической абсорбции удаляют их газа COS , CS_2 , меркаптаны, не подвергаясь разложению. Относительно небольшое содержание воды в растворе сорбента и

невысокая температура процесса обеспечивают малую коррозионность и позволяют оборудовать из углеродистой стали. Недостатки процессов этого вида – высокая стоимость абсорбента, трудность достижения глубокой очистки газов и, кроме того, склонность абсорбентов к извлечению тяжёлых углеводородов, особенно ароматики, что осложняет получение элементарной серы.

К процессам физической абсорбции относятся такие, как «Селексол», «Флуор сольвент», «Пурисол» и др. В процессе «Селексол» абсорбентом служит смесь полиэтиленгликолей (от три- до нанозетиленгликолей) с диметиловым эфиром. В процессе «Флуор сольвент» используют пропиленкарбонат, «Пурисол» – n-метил-2-кетопиридин (НМП), предназначенный для грубой очистки газов с высоким содержанием кислых компонентов.

Окислительные методы представлены в следующем разделе, т.к. с их помощью получают товарный продукт.

2.5. Получение серы и серной кислоты из сероводорода

2.5.1. Окислительные методы

Эти процессы совмещают очистку газов от сероводорода с одновременным окислением его до элементарной серы. В настоящее время существует множество окислительных процессов очистки, но применяются они в основном для очистки газов от H_2S и для очистки жидких продуктов от $R-SH$. Среди них такие как «Феррокс», «Тилокс», «Стретфорд», «Сульфолин», «Ло-Кэт» применяются для очистки газов от сероводорода. Жидкофазно-окислительные процессы обычно применяются для очистки малосернистых газов и газов малых месторождений с небольшим количеством получаемой серы (до 5-10 т в сутки). Эти методы основаны на поглощении сероводорода

раствором какого-либо окислителя с образованием элементарной серы и последующей регенерацией раствора кислородом воздуха.

Наибольшее распространение за рубежом среди промышленных процессов получили следующие: мышьяково-содовый, «Стретфорд», поташный метод с использованием хелатных комплексов железа. Имеются и другие подобные системы: процесс «Tahanakx» (Япония) - с использованием окислительно-восстановительных (ОВС) систем на основе хинолина или антрахинона, «Xiperion» - с использованием ОВС Fe-нафто-хинон, с использованием ОВС на основе фталоцианинов. В России и странах СНГ в настоящее время используются, в основном, процессы на базе комплексных соединений железа и фталоцианинов кобальта. Степень извлечения и утилизации сероводорода во всех окислительных процессах составляет более 98 %. Сера, получаемая в процессах окислительной очистки, получается в мелкодисперсной форме со средним размером частиц 5-10 мкм. Для выделения дисперсной серы из раствора применяют гравитационное осаждение, фильтрацию на фильтре или центрифуге. Для получения товарного продукта применяют также автоклавную плавку дисперсной серы. Дисперсная сера также пригодна в качестве сырья для приготовления коллоидной серы

Феррокс-процесс. По этому способу сероводород абсорбируется суспензией 3%-ого карбоната натрия и 0,4 %-ого оксида железа (III). Первоначально сероводород конвертируется в бисульфид натрия под действием карбоната натрия. Затем он реагирует с оксидом железа. Раствор обрабатывают кислородом воздуха, в результате выделяется элементарная сера, а регенерированный оксид железа возвращается в абсорбер. Процесс осложнён протеканием побочных реакций образования тиоцианатов и тиосульфатов металлов. Остаточное содержание сероводорода составляет около 5 ppm.

Тилокс-процесс. Этот метод применяют при очистке газов с высоким содержанием сероводорода. Поглощение осуществляют нейтральным

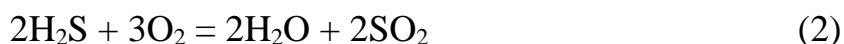
раствором тиоарсената натрия. Насыщенный абсорбционный раствор регенерируют барботажем воздуха. В результате образуется мелкодисперсная сера, которая удаляется с поверхности раствора. Процесс отличается высокой эффективностью. Недостаток заключается в загрязнении серы соединениями мышьяка.

Стретфорд-процесс. Сероводород выделяют из смеси газов посредством поглощения его раствором, содержащим щелочной органический реагент и ванадат аммония, с одновременным получением высококачественной серы. Процесс непрерывный. Гидросульфид окисляется с образованием серы, выделяющейся в виде тонкодисперсной суспензии. Суспензию концентрируют, а затем серу отфильтровывают и очищают промывкой. Процесс, разработанный фирмой Бритиш Газ, включает кроме традиционных блоков абсорбции - регенерации и фильтрации серы, еще и установку по выведению солей из поглотительного раствора, что позволяет применять технологию для извлечения сравнительно больших объемов серы. Технология применяется как для очистки природного газа, так и других технологических газов - отходящих газов многих производств – получения вискозного волокна, коксового и природного газов. В мировой зарубежной практике работает около 30 установок. Капитальные затраты составляют ориентировочно -0,8 млн. дол. на тонну серы, а эксплуатационные ориентировочно - 80 дол. на тонну.

Клаус-процесс - процесс каталитической окислительной конверсии сероводорода. Процесс применяется для переработки газов с высоким содержанием сероводорода. Был изобретен Карлом Фридрихом Клаусом, английским химиком, в 1883 году. Оборудование включает цилиндрический реактор диаметром 10 м и высотой 5-6 м, в котором на решётку помещён катализатор (боксит) слоем толщиной 2 м. Очищаемый газ проходит сверху вниз. При этом сероводород окисляется кислородом в соответствии с реакцией:



Усовершенствованная система процесса предусматривает сжигание части сероводорода до оксида серы (IV) в начале процесса перед подачей газа в печь Клауса. Остаточное количество сероводорода окисляется оксидом серы (IV) до элементарной серы. Процесс контролируют таким образом, чтобы состав смеси соответствовал стехиометрии реакций:



Контактная масса состоит из смеси оксида кремния (IV), гидроксида алюминия и оксида железа (III). Получаемая в печи сера разливается по формам и застывает. Степень выделения сероводорода из газовой смеси составляет 95 %. Метод Клауса получил наибольшее распространение. В последнее время появляется много работ по совершенствованию и модернизации этого метода. В качестве примера можно привести компанию «Тенгизшевройл» (Казахстан – Франция), работающую на территории Казахстана. Применяя передовые технологии при добыче и переработке «кислого природного газа», компания производит из попутного газа H_2S методом Клауса 2 вида серы: чешуированную, гранулированную, жидкую и комовую. Продукция востребована на мировом рынке.

Клаус-процесс активно применяется на нефтеперерабатывающих предприятиях, для переработки сероводорода с установок гидрогенизации и установок аминовой очистки газов. Основная задача — достижение 99,5 % извлечения серы без дополнительной очистки отходящих газов. Однако остаточные газы при процессе Клауса обычно содержат (в зависимости от эффективности работы и качества исходного газа) 1-2 % сероводорода, до 1 % диоксида серы, до 0,4 % сероокиси углерода, до 0,3 % сероуглерода, 1-8 г/м³ капельной и паровой серы, по 1-1,5 % водорода и оксида углерода, до 15 %

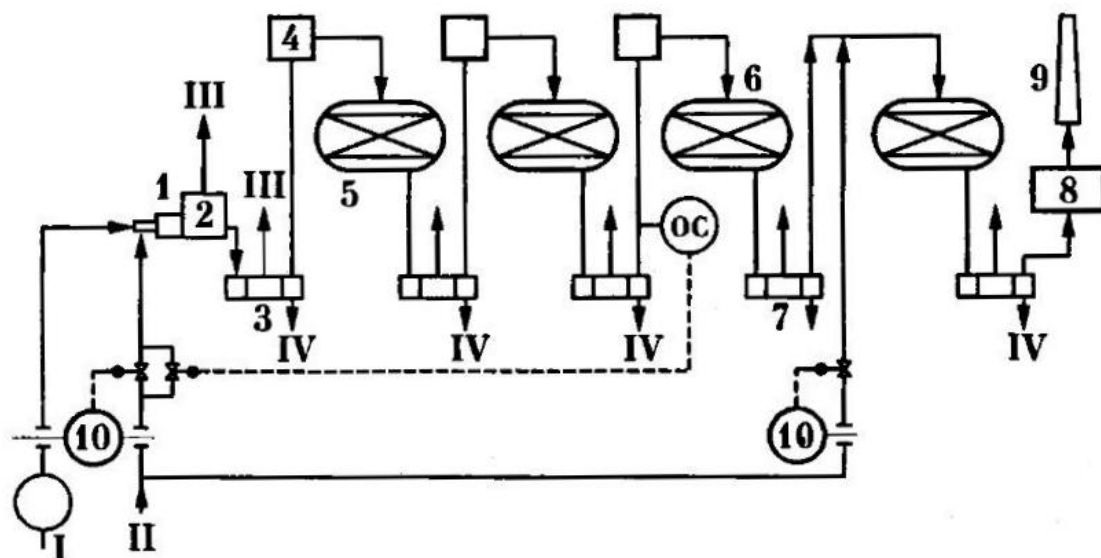
углекислоты, около 30 % водяных паров и азот. Экологические требования диктуют необходимость доочистки отходящих газов.

В настоящее время в мировой нефтепереработке широкое распространение получил процесс «Суперклаус-99» (разработан фирмой «Компримо» (Нидерланды)). Процесс Суперклаус-99 включает следующие стадии:

- термическое превращение;
- три стадии каталитического превращения с промежуточным выводом серы.

Стандартный двухконверторный процесс «Клауса» дополнен реактором окисления на специальном катализаторе. Процесс ведут таким образом – что на выходе из второго конвертора в газах содержится только сероводород в количестве 0,8-1,5 %, который окисляется на специальном катализаторе в реакторе Суперклауса.

«Суперклаус 99,5» - вариант процесса, применяемый в тех случаях, когда требуется отбор более 99,5 % серы, содержащейся в отходящем газе. Для достижения такой глубины отбора в схему Суперклаус 99 добавлена ступень гидрирования. Схема процесса Суперклаус 99,5 состоит из термической ступени, двух реакторов Клауса, реактора гидрирования и реактора селективного окисления сероводорода.



Принципиальная схема процесса суперклаус 99,5: 1 — камера сгорания; 2 — котёл-утилизатор; 3 — конденсатор; 4 — перегреватель; 5 — реакторы; 6 — реактор гидрирования; 7 — газовый холодильник; 8 — печь для сжигания; 9 — дымовая труба; 10 — расходомер. Потoki: I — сырьевой газ; II — воздух; III — водяной пар; IV — сера

Рис.2.6. Принципиальная схема процесса Суперклаус.

Поскольку новый селективный катализатор не чувствителен к воде, отпадает необходимость конденсации воды после реактора гидрирования, типичная почти для всех вариантов процесса Клауса. Газ из реактора гидрирования охлаждается по линии оптимальной температуры на входе в реактор селективного окисления, отпадает также необходимость в термической ступени, так как все сернистые компоненты и пары серы превращаются в сероводород в реакторе гидрирования, и реакторы 1 и 2 могут работать при избыточном содержании сероводорода и отношении $H_2S/SO_2 = 2/1$. Желаемая гибкость и в этом варианте процесса достигается введением избытка воздуха в реактор селективного окисления сероводорода.

2.5.2. Совместная очистка газов от сероводорода и сероуглерода

Отличительной особенностью производства вискозного волокна является совместное образование сероводорода и сероуглерода. Поэтому методы,

которые используют на практике, предусматривают одновременную очистку от двух газов.

Большинство методов очистки газов, получаемых при производстве волокон, основано на адсорбции активированным углём совместно двух газов. После проведения адсорбции дисульфид углерода CS_2 регенерируют и возвращают в производство, а гидросульфид H_2S обычно переводят в элементарную серу.

Методы Лурги и Пинч-Бамаг. В этих методах применяют различные марки активированных углей, которые по-разному ведут себя по отношению к двум газам. В системе Лурги сероводород и сероуглерод выделяют из газовой смеси в адсорбере с большим количеством тарелок. На нижних тарелках расположен уголь, отличающийся большой сорбционной ёмкостью. Такой уголь способен сорбировать серу в количестве, равном его собственной массе. В процессе очистки сероводород сорбируется на поверхности зерен активированного угля и конвертируется в элементарную серу. После насыщения сорбента серу удаляют из него экстракцией.

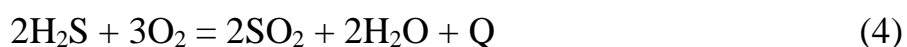
На верхних тарелках аппарата расположен другой тип активированного угля, который сорбирует сероуглерод. После насыщения угля его регенерируют паром. Выделившийся сероуглерод направляют вновь в производство.

Метод Пинч-Бамаг разработан в двух вариантах. В первом варианте оба вещества сорбируются одновременно на активированном угле. Для этого используют мелкозернистый активированный уголь, степень насыщения которого составляет 20-30 %. Во втором варианте вещества удаляют отдельно – сначала сероводород, а затем – сероуглерод. На первой стадии процесса применяют крупнозернистый активированный уголь, на котором происходит окисление сероводорода до серы. На второй стадии используют мелкозернистый уголь, на котором происходит адсорбция сероуглерода.

Регенерацию углей осуществляют в аппаратах кипящего слоя перегретым паром.

2.5.3. Получение контактной серной кислоты из сероводорода методом мокрого катализа

Метод мокрого катализа состоит в том, что SO_2 , полученный от сжигания сероводорода по реакции (4), вместе со значительным количеством паров воды, окисляется на ванадиевом катализаторе в серный ангидрид.



Далее газовая смесь охлаждается в конденсаторе, где конденсируются образующиеся пары серной кислоты. Поскольку окисление сернистого ангидрида в серный этим методом производится в присутствии паров воды, он получил название метод мокрого катализа.

Возможность получения серной кислоты методом мокрого катализа впервые установили в 1931 г. И.А. Ададуров и Д. Гернет. В дальнейшем этот процесс был всесторонне изучен. Процесс получения серной кислоты из сероводорода по методу мокрого катализа осуществлен в отечественной и зарубежной промышленности на ряде установок различной производительности – от одной до ста тонн моногидрата в сутки. Аппаратура этих установок различна, но в основе процесса лежит одна и та же принципиальная технологическая схема, общая для всех установок.

Процесс мокрого катализа состоит всего из трёх этапов:

1. Сжигание сероводорода
2. Окисление образующегося сернистого ангидрида в серный на катализаторе
3. Выделение серной кислоты

При очистке горючих газов часто получают концентрированный сероводородный газ (до 90 % H_2S), поэтому в печах, где он сжигается, выделяется большое количество тепла. В связи с этим при сжигании H_2S в печи вводят большой избыток воздуха или располагают в них змеевики котла-утилизатора. Стадия окисления SO_2 на катализаторе в процессе мокрого катализа оформлена примерно так же, как в схемах с использованием колчедана. Для снижения температуры газа по выходе из слоёв контактной массы обычно добавляют атмосферный неосушенный воздух, так как в газе уже имеется большое количество паров воды. Для конденсации паров серной кислоты применяют башни-конденсаторы с насадкой, а также барботажные и трубчатые конденсаторы. Наиболее распространённые башни-конденсаторы, простые и надёжные в эксплуатации.

Схема производства серной кислоты из концентрированного сероводородного газа изображена на рисунке 2.7.

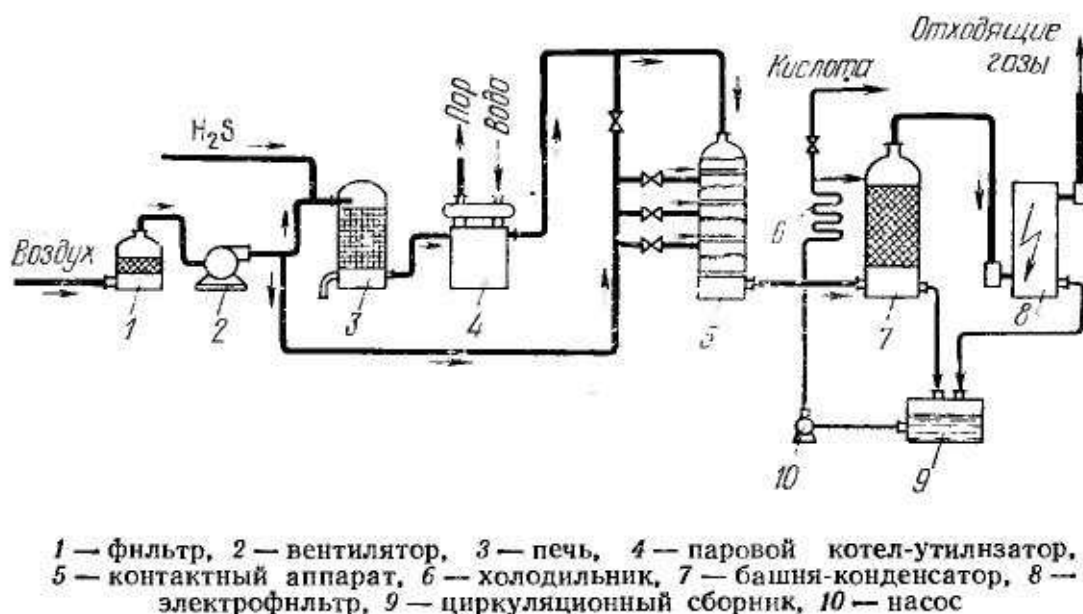


Рис.2.7. Схема производства серной кислоты из сероводородного газа высокой концентрации.

Сероводород поступает в печь 3 на сжигание в смеси с воздухом, подаваемым вентилятором 2. Из печи газ при температуре около 1000 °С поступает в котёл-утилизатор 4, где тепло газа используется для получения пара. Охлаждённый газ при 450 °С поступает в контактный аппарат 5 с промежуточным теплообменником. Для снижения температуры газа, выходящего из слоёв контактной массы, в него вводится атмосферный воздух. При совмещении печи и котла-утилизатора в одном аппарате процесс сжигания сероводорода на некоторых заводах ведут при недостатке воздуха, затем к газу по выходе из печи добавляют атмосферный воздух. При этом повышается концентрация кислорода в газе и понижается его температура.

Из контактного аппарата газ, содержащий SO_3 и пары воды, поступает в башню-конденсатор 7, заполненную кольцевой насадкой и орошаемую серной кислотой. Температура орошающей кислоты на входе в башню 50-60 °С, на выходе из неё 80-90 °С. При охлаждении газа серный ангидрид и пары воды образуют пары серной кислоты, которые затем конденсируются. В башне 7 происходит быстрое охлаждение газа, поэтому возникает высокое пересыщение паров серной кислоты. Часть паров (около 35 %) конденсируется в объёме с образованием тумана, который выделяется далее в электрофилтре 8.

В данном процессе твёрдые отходы отсутствуют. Газовые выбросы – SO_2 , SO_3 , H_2SO_4 или H_2S , SO_2 , SO_3 , H_2SO_4 .

Процесс имеет экологическую направленность. Его основное назначение – улучшение экологической обстановки и переработка отходящих газов газо – и нефтедобычи. Отличительной особенностью процесса получения серной кислоты при использовании этого вида сырья является отсутствие твёрдых отходов. Технология производства серной кислоты имеет свои особенности, связанные с высокой влажностью исходных газов и трудностью сведения «водного баланса». Для получения концентрированной серной кислоты должно

быть выдержано соотношение: концентрация в газе SO_2 должна быть равна или превосходить концентрацию воды.

2.6. Современные инновационные технологии переработки сероводорода

Как ясно из вышесказанного, проблема утилизации сероводорода актуальна для самых разных областей промышленности. Поэтому многие научно-исследовательские институты и лаборатории занимаются разработками в этой области. Крайне важно утилизировать не только сероводород, но и весь комплекс отходящих газов предприятий, что гораздо сложнее технологически.

2.6.1. Технология переработки сероводорода - CrystaSulf®

Компания GTC Technology совместно с CrystaTech® разрабатывает проекты технологических установок по производству элементарной серы в объемах от 0.1 до 30 тонн в сутки из кислого природного газа высокого давления, работающих по технологии CrystaSulf®.

CrystaSulf® использует неводный раствор с высокой растворимостью для элементарной серы. Поскольку элементарная сера находится в полностью растворенном состоянии, в жидком продукте, направляемом в абсорбер, не содержится твердых частиц. Технология CrystaSulf® исключает проблемы, вследствие которых водные системы восстановления серы не подходят для прямой переработки газа высокого давления. В соответствии с данной технологией сероводород извлекается из кислого газа в обычном абсорбере с традиционными тарелками. В результате реакции сероводорода (H_2S) с раствором двуокиси серы (SO_2) образуется раствор элементарной серы. Отсутствие твердых частиц в абсорбере, емкостях и трубопроводах минимизирует возможность образования отложений в оборудовании. Насыщенный раствор поступает в испаритель. Образовавшийся газ может быть компримирован и направлен в сырьевой поток. Раствор после испарителя поступает в кристаллизатор, где температура снижается и выпадают

кристаллы элементарной серы. Система кристаллизатор-фильтр - это единственная часть процесса, где сера находится в твердом состоянии. Регенерированный растворитель перетекает в емкость, откуда насосом откачивается обратно в абсорбер.

SO₂ может быть добавлен в систему двумя различными способами. Жидкий SO₂ можно приобрести на стороне и добавлять непосредственно в трубопровод регенерированного растворителя; такой вариант экономичен при условии легко доступного жидкого SO₂ и небольшом выходе серы. Альтернативно, часть произведенной серы может быть сожжена с получением SO₂, который затем абсорбируется в раствор CrystaSulf® в отдельном небольшом абсорбере.

На этой стадии SO₂ химически связывается с компонентами раствора. Эти соединения настолько устойчивы, что нет никаких следов SO₂ в газовой фазе в пределах всей установки, включая очищенный природный газ. SO₂ может находиться в растворе в большом избытке, создавая тем самым эффект технологического буфера и обеспечивая эксплуатационную гибкость. Ввиду одностадийности процесс CrystaSulf® требует значительно меньше капиталовложений, при этом традиционные проблемы, связанные с водными растворами, исключены. Доказано, что процесс CrystaSulf® выгоден для газодобывающих компаний, которые испытывают проблемы с высоким содержанием H₂S или компаний, получающих кислый газ, содержащий существенное количество CO₂.

Преимущества процесса:

- Полное растворение серы, в технологической схеме, кроме кристаллизатора и фильтра, нет твердых частиц
- Нет проблем с пенообразованием, так как нет поверхностноактивных веществ и твердых частиц
- Небольшой объем циркулирующего раствора, нет необходимости переработки (дожига) хвостовых газов, так как утилизируется вся полученная сера

- Раствор CrystaSulf® некоррозионный

Химизм процесса:



2.6.2. Плазменно-мембранная переработка сероводорода

НИЦ «Курчатовский институт» предлагает технология плазменно-мембранной переработки сероводорода с получением водорода и серы. Использование плазменных и плазменно-мембранных процессов позволяет модернизировать традиционные и создавать совершенно новые высокоэффективные технологии производства водорода из различного сырья: воды, сероводорода, широкого класса углеводородов (в том числе — природного газа) и, даже, угля. Плазменные процессы по сравнению с каталитическими отличаются высокой удельной производительностью, низкой металлоемкостью, безинерционностью и экологической чистотой. Неравновесный центробежный эффект в микроволновом разряде с закруткой газа и сверхидеальной закалкой в послеразрядной зоне позволил реализовать переработку сероводорода с низкими энергозатратами ~ 1 кВт час/(куб. м H_2 + 1,4 кг серы). Процесс успешно масштабирован: в Оренбурге построена установка, обеспечивающая плазменное разложение сероводорода, сбор серы, разделение газовых продуктов и конечную очистку водорода. Основное преимущество разработанной технологии заключается в извлечении водорода для его последующего использования в цикле гидроочистки нефтяных фракций от серы. Это позволит практически полностью отказаться от производства водорода для гидроочистки и повлечет за собой снижение потребления природного газа и выбросов CO_2 . Кроме того, в плазменно-мембранном процессе переработки сероводорода отсутствуют экологически вредные выбросы SO_2 , COS , CS_2 и др., по сравнению с методом Клауса процесс отличается высокой удельной производительностью, низкой материалоемкостью оборудования и уменьшением числа стадий и переделов.

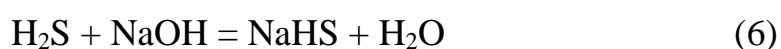
2.6.3. Технология Sulfurex®

Для утилизации попутного нефтяного газа с концентрацией сероводорода от 200 до 18 000 нм3/час газа) привлекательной является блочно-модульная установка сероочистки ПНГ щелочным методом по голландской технологии Sulfurex®.

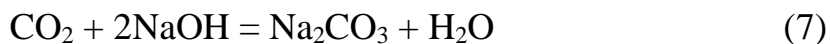
Преимуществами установки сероочистки Sulfurex® являются:

- Простая и прочная конструкция емкостей и основных элементов из коррозионностойкого пластика (что существенно снижает металлоемкость);
- Модульная система собрана в транспортабельных блоках (стандартные морские контейнеры), сразу оснащенных системами электроснабжения, обогрева, вентиляции, пожаро- и взрывозащиты;
- Низкие инвестиционные затраты, связанные с доступной ценой установки;
- Адаптация к любым условиям эксплуатации;
- Надежность, простота и низкая стоимость эксплуатации и технического обслуживания, полностью автоматический режим работы;
- Отсутствие вредных химических отходов.

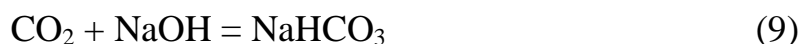
Сероочистка газа Sulfurex® представляет собой процесс очистки попутного газа, содержащего H₂S (сероводород), посредством противоточного промывания с применением раствора щелочи (NaOH). Сероводород поглощается циркулирующей очищающей жидкостью установки. Данный процесс называется химической абсорбцией (хемоабсорбционной очисткой). Химическая абсорбция сероводорода едкой щелочью NaOH происходит по следующим реакциям с получением гидросульфида (NaHS) натрия и карбоната натрия (Na₂CO₃):



Во второй реакции щелочь частично взаимодействует с углекислым газом, при этом расход реагента минимален и учтен применяемым при расчете необходимого количества щелочи коэффициентом 1,2:



В процессе взаимодействия также образуются сульфид натрия (Na_2S) и гидрокарбонат натрия (NaHCO_3) по следующим реакциям:



Образовавшийся карбонат натрия также частично вступает в реакцию с сероводородом с получением гидросульфида натрия и гидрокарбоната натрия:



Гидрокарбонат натрия также образуется по реакции взаимодействия карбоната натрия и углекислого газа в присутствии молекул воды:



Основными реакциями всего процесса сероочистки являются реакции 1 и 5, где происходит химическое связывание сероводорода. Селективная десульфуризация возможна из-за различия физических и химических свойств углекислого газа и сероводорода. Курс химического процесса (в пользу сероводорода или углекислого газа) зависит от концентрации газов, уровня pH, температуры и давления системы.

Принципиальная схема работы установки сероочистки следующая:

1. Газ, содержащий сероводород и требующий очистки поступает в нижнюю часть скруббера;
2. Циркулирующий раствор щелочи подается в верхнюю часть скруббера и противотоком орошает восходящий газ. В процессе орошения щелочь вступает в химическую реакцию с сероводородом и углекислым газом. Образовавшиеся продукты реакции накапливаются в циркулирующем растворе щелочи (нижняя часть скруббера);
3. Для подпитки циркулирующего раствора, а именно для поддержания заданной концентрации раствора щелочи, предназначен резервуар хранения раствора NaOH . Из него с помощью дозирующего насоса раствор щелочи подается в систему контроля дозирования.

4. Отработанный раствор направляется в емкость для стока, где происходит его взаимодействие с кислородом воздуха. Окисленный раствор (сток) направляется по трубопроводу для утилизации, методом закачки в пласт, переработки в элементарную серу или специально предназначенный для этого резервуар.

5. Концентрация сероводорода в газе контролируется газоанализатором, который через систему контроля дозирования, подает команды циркулирующему насосу для добавления щелочи в раствор.

6. Система смягчения и подготовки воды состоит из узла удаления железа и узла смягчения воды.

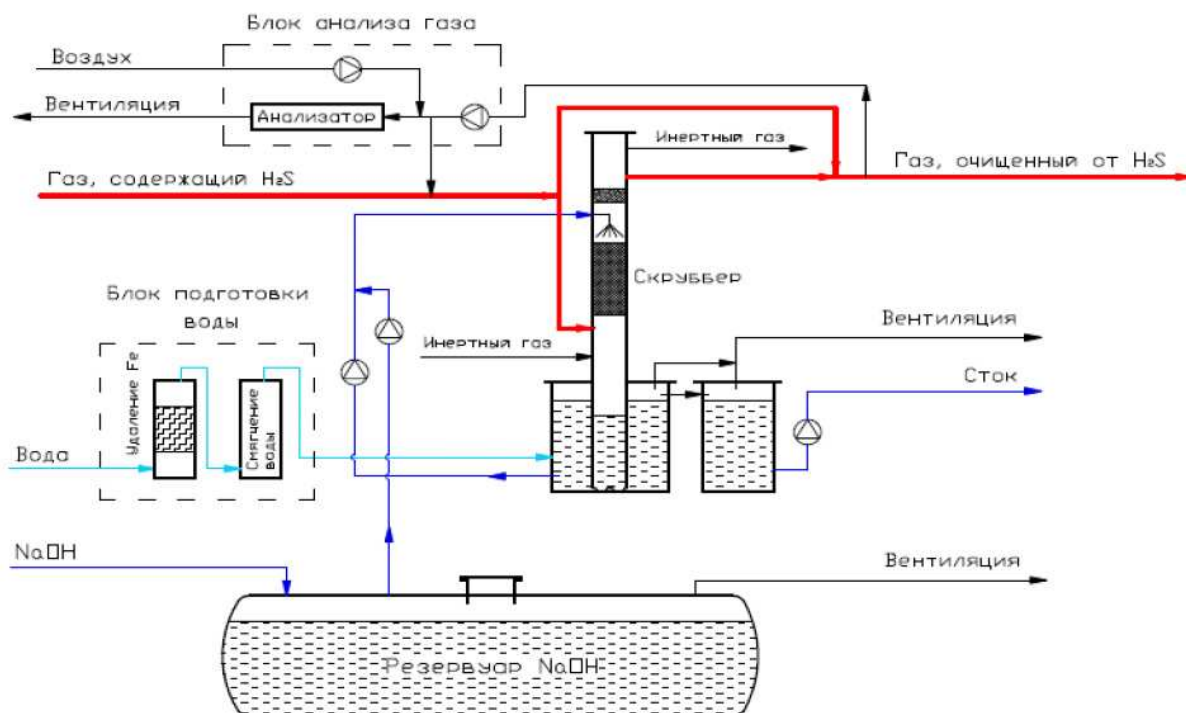


Рис.2.8. Принципиальная схема сероочистки газа по технологии Sulfurex®.

Положительной особенностью технологии сероочистки газа Sulfurex® является изготовление корпусов оборудования, емкостей, стоек, поддонов и трубопроводов преимущественно из коррозионностойких материалов PP (полипропилен), HDPE (полиэтилен высокой плотности), PVC

(поливинилхлорид). Применение пластмасс значительно понижает металлоемкость установки, полностью исключает возможность коррозии элементов установки. Использование коррозионностойких материалов РР, HDPE, PVC позволяет существенно уменьшить стоимость установки, вес установки и увеличить срок эксплуатации установки сероочистки Sulfurex®.

2.7. Технология WSA фирмы «Haldor Topsoe»

В настоящее время на мировом рынке датская фирма «Haldor Topsoe» («Хальдор Топсе», Дания) предлагает энергосберегающую технологию по утилизации газообразных сероводородсодержащих отходов нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ).

Технологии Топсе природоохранного назначения представляют собой в основном технологии каталитической очистки дымовых и прочих отходящих газов промышленных производств и электростанций. Эти процессы полностью отвечают всем наиболее жестким требованиям охраны окружающей среды и сохранения истощаемых ресурсов, они характеризуются высокой энергетической эффективностью, не дают вторичного загрязнения и твердых отходов, нуждающихся в утилизации или захоронении.

Основными процессами являются:

- CATOX и REGENOX – окисление растворителей и других органических соединений в отходящих газах.
- WSA – удаление серосодержащих соединений из отходящих и дымовых газов с последующим получением товарной серной кислоты.
- DENOX – каталитическое удаление оксидов азота из отходящих и дымовых газов.
- SNOXTM – удаление окислов серы и азота из дымовых газов.

- GREENOX – удаление окислов азота, CO и органических соединений, позволяющее использовать выхлопы двигателей в качестве источника CO₂ для парников.
- ATS – конверсия H₂S содержащих газов в удобрение тиосульфат аммония.

Технология Топсе «Производство серной кислоты из мокрых газов (WSA – Wet Gas Sulphuric Acid)» («Влажные газы серной кислоты») служит для превращения серы, содержащейся в отходящих газах, в концентрированную серную кислоту товарного качества, а также регенерации отработанной кислоты. Этот процесс позволяет производить чистую концентрированную серную кислоту из почти всех серосодержащих дымовых или отходящих газов без первоначального или промежуточного высушивания газа. Процесс WSA – процесс мокрого катализа, в котором концентрированная серная кислота производится путем ее конденсации из мокрого технологического газа. Так как технологический газ не сушится перед переработкой на установке WSA, в процессе не возникают образование сточных вод и потеря серы.

Отличительной особенностью работы современных нефтеперерабатывающих заводов является глубокая переработка нефти с использованием новых технологий. В результате внедрения этих технологий изменился состав образующихся отходов. Жидкие и газовые отходы НПЗ помимо сероводорода содержат в своём составе разнообразные углеводородные соединения. Переработка таких отходов требует создание новых технологий для утилизации отходов.

Технология WSA фирмы «Хальдор Топсе» предназначена для комплексного обезвреживания газовых выбросов и жидких отходов сложного состава. Её достоинствами являются:

- Гибкость по исходному сырью — процесс WSA позволяет перерабатывать широкий спектр сырья, содержащего такие соединения как SO_3 , NH_3 , CO_2 , HCN и углеводороды
- Возможность одновременной переработки одного или нескольких сернистых потоков, независимо от происхождения и концентрации серы
- Тщательная очистка технологических газов, поступающих на стадию окисления сернистого ангидрида, и возможность получения из них качественных сортов серной кислоты
- Эффективная рекуперация тепла обеспечивает максимальную возможность экономии энергии и выработки перегретого пара при требуемом давлении
- Низкие капитальные и эксплуатационные расходы
- Отсутствие побочных продуктов в процессе производства

Для обеспечения этих достижений фирма предлагает:

- Новую технологию процесса сжигания отходящих газов при высоких температурах (до $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$)
- Конструкцию энергосберегающего агрегата, в котором в качестве топки используется химический реактор – печь сжигания сероводорода
- Новый способ селективной очистки технологического газа и получения пара энергетических параметров (давление $45\text{--}45\text{ кгс/м}^3$, температура $400\text{--}435\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Технология WSA опирается более чем на 25-летний опыт и доказала свою ценность с таких областях, как нефтепереработка, металлургия, коксование, газификация угля, производство вискозных волокон. Установки по технологии WSA имеют производительность до 1140 т/сутки. В газе до 99% серосодержащих соединений окисляются в триоксид серы, которая

превращается в серную кислоту в конденсаторе-концентраторе конструкции Топсе.

В общей сложности в мире функционируют более 70 установок компании Хальдор Топсе. Внедрение этих усовершенствований на ряде российских заводов позволяет полностью утилизировать газовые выбросы НПЗ и создать малоотходную технологию производства нефтепродуктов нового поколения. Далее в данной работе будет более подробно рассмотрена описанная технология.



Рис.2.9. Общий вид завода с установками Топсе.

С 1940 года Топсе специализируется на гетерогенном катализе, разработке технологий и проектировании. Научно-исследовательские разработки постоянно находятся в центре внимания компании и гарантируют высочайший уровень технологий и катализаторов Топсе. Различные виды технологических установок, поставляемых Топсе, обеспечивают синергический эффект и экономически эффективны. Перечень продукции Топсе очень широк:

от производства и продажи катализаторов, лицензирования и проектирования каталитических процессов до разработки собственных производственных процессов, а также управление проектами и техническое обслуживание.

Технология WSA (WSA) – это процесс переработки серосодержащего газа в серную кислоту, разработанный Хальдором Топсе. С момента его внедрения в 1980 он был признан эффективным процессом по восстановлению серы из различного сырья в форму серной кислоты товарного качества. Технология Топсе WSA применяется в промышленности с 1980 года. Опыт работы установок во многих странах мира в различных отраслях промышленности полностью доказал эксплуатационные преимущества и многофункциональность процесса WSA. В декабре 2006 года это послужило основанием для Европейской Комиссии включить процесс WSA в число “Лучших имеющихся технологий для крупномасштабного производства неорганических веществ”.

2.7.1. Применение технологии WSA в различных областях

Сейчас во всём мире более 60 предприятий лицензированы для восстановления газов в широком диапазоне технологических отраслей: нефтепереработка, угольная промышленность, металлургическая промышленность, коксование, энергетика, целлюлозная промышленность. Более подробно рассмотрим применимость технологии.

Нефтепереработка и нефтехимия

- Сероводород-содержащие газы от отбензинивания газа
- Кислые воды от промывки газов
- Регенерация обработанной серной кислоты от алкилирования
- Переработка дымовых газов от котлов-утилизаторов тяжёлых остатков и нефтяного кокса

Металлургическая промышленность

- Отходящие газы от обжига сульфидов металлов (Mo, Zn, Pb, Cu и др.)

Угольная промышленность

- H_2S , NH_3 и HCN – содержащие газы от коксовых заводов
- H_2S , NH_3 и HCN – содержащие газы от газификации угля

Целлюлозная промышленность

- H_2S и CS_2 – содержащие газы от вискозных заводов

Энергетика

- Дымовые газы от сжигания топлива с высоким содержанием серы. Кроме оксидов серы из них будут удалены также оксиды азота

2.7.2. Характерные особенности

По сравнению с другими способами переработки серы, процесс ВСА предлагает широкий список функций:

- Восстановление общей серы более 99 %, т.е. всегда в соответствии с природным законодательством
- Тепло реакции используется повторно как поток перегретого пара
- Газы, содержащие углеводороды даже в очень больших концентрациях, также подходят для переработки
- Очень низкий расход охлаждающей воды
- Не образуется ни жидких, ни твёрдых отходов

- Применяется функция DeNOx для газов с высоким содержанием NH_3 и HCN
- Простое оборудование, простота в эксплуатации, что в целом привлекательно с экономической точки зрения

Конструкция реактора окисления определяется составом газа. В зависимости от тепла, выделяемого в ходе реакции, используется один или больше адиабатических реакторов с межполочным охлаждением, но может возникнуть потребность в дополнительном подогреве. Избыток тепла, выделяющегося в процессе окисления, используется для производства пара. Для обработки газов с большой концентрацией пыли используется адиабатический реактор, сконструированный специально в пылеустойчивом варианте с возможностью легкой очистки катализатора.

2.7.3. Принципы процесса

Сокращение WSA (BCA) – «Влажные газы серной кислоты» - что означает, что в отличие от обычных способов получения серной кислоты, процесс BCA обрабатывает газы со всей содержащейся в них водой. Это означает, что охлаждение и конденсация до этапа конверсии SO_2 не требуются. Следовательно, не будет жидких отходов и сточных вод, нет потерь кислоты, не применяется охлаждающая вода в этой части и нет потерь тепла. Также это уменьшает перепад давления и, таким образом, снизит потребление электроэнергии.

Процесс работает на 3-х разновидностях сырья:

1. Сероводород
2. Диоксида серы
3. Дымовые газы от сгорания высокосернистых топлив

В общем, для всех составов газа процесс состоит из тех же этапов:

1. Сжигание газа (кроме случая с SO_2)
2. Нагревание или охлаждение газа до реакторной температуры
3. Конверсия диоксида серы в триоксид
4. Гидратация триоксида серы в газообразную серную кислоту
5. Конденсация серной кислоты в ВСА – конденсаторе

Процесс WSA является процессом мокрого катализа. Концентрированная серная кислота производится при конденсации из мокрого технологического газа. Осушка технологического газа перед его переработкой на установке WSA вследствие этого становится излишней, и в результате удается избежать образования сточных вод и потерь серы.

Задачей первой стадии технологии является производство SO_2 -газа при рабочей температуре катализатора окисления в реакторе SO_2 . Если сера в сырье содержится в виде SO_2 , то требуется лишь элементарный предварительный подогрев. Другие сернистые соединения в сырье окисляются до SO_2 путем сжигания, а затем охлаждаются до заданной температуры в котле-утилизаторе. Избыток тепла из этого процесса рекуперируется в виде пара.

Каталитическая конверсия SO_2 в SO_3 производится в одном или нескольких каталитических слоях. Теплота реакции утилизируется между слоями катализатора путем перегрева пара. После последней стадии конверсии газ охлаждают, и SO_3 взаимодействует с парами воды, в результате чего образуется газообразная серная кислота.

Окончательное охлаждение технологического газа производится противотоком воздуха в запатентованном конденсаторе WSA. Очищенный газ выходит из верхней части конденсатора WSA, а серная кислота собирается в нижней секции, после чего охлаждается и затем направляется на склад. Горячий воздух, образовавшийся в конденсаторе WSA, может быть

использован как предварительно подогретый воздух для горения, обеспечивая оптимальное энергосбережение.

2.7.4. Установка WSA для сжигания сероводорода

Процесс ВСА эффективен и во многих случаях является лучшей альтернативой процесса Клауса. Процесс может быть использован для газов с высоким содержанием сероводорода, как при аминовой очистке, и для газов с низким содержанием сероводорода, как в отходящих газах газификации угля. Последний тип отходящих газов обычно содержит большое количество углекислого газа CO_2 и часто значительное количество углеводородов, что также приемлемо для процесса WSA. При проведении комплексной переработки отходящих газов технология процесса имеет свои особенности. Полное разрушение всех видов углеводородов происходит при температурах выше $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$. В топках энерготехнологических котлов, оборудованных по новой технологии, сероводород сгорает при температуре около $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$. При этих условиях происходит деградация всех видов углеродсодержащих соединений до CO_2 . Одновременно наблюдается образование оксидов азота. Оксиды азота загрязняют технологический газ и отрицательно влияют на качество получаемой из него серной кислоты. Поэтому в технологической схеме предусмотрен узел очистки технологического газа от оксидов азота.

Строительным материалом для ВСА-установки является обычно углеродистая сталь, кроме случаев, когда расчётная температура требует стойкости (используется нержавеющая сталь или сплав $\frac{1}{2}\text{ Mo}$). Камера сжигания сероводорода и котёл-утилизатор защищены огнеупорной футеровкой. Части WSA-конденсатора, которые соприкасаются с конденсирующейся кислотой, защищаются фтор-полимерными прокладками, нижняя часть конденсатора обкладывается кислотостойким кирпичом. Холодильники для кислоты обычно изготавливают из сплава Hastelloy C (сплав

на основе никеля, имеющий высокую стойкость к коррозии). Кислотный насос имеет облицовку и магнитную муфту.

Более подробно данная установка будет рассмотрена в экспериментальной части (раздел 3.1).

2.7.6. Установка WSA для диоксида серы

Газы от сжигания минералов содержат SO_2 в различной концентрации и требуется их очистка. Если содержание SO_2 порядка 3 об.% или более, там будет достаточно тепла в системе чтобы подогревать SO_2 -газ. В противном случае требуется поддержка горения. Избыточное тепло экспортируется в виде пара. WSA процесс представляет особый интерес для низких и средних концентраций SO_2 (1 - 8 об.%, но в зависимости от фактического применения), таких, как отходящих газов от плавильных печей молибдена, цинка и свинца, а также несколько типов отходящих газов медных плавильных печей. Газы с высоким содержанием SO_2 должны быть растворены в воздухе, прежде чем они будут использованы в процессе ВСА. Например, чилийская компания по добыче молибдена «Molymet» имеет ВСА-установки на заводах в Бельгии, Чили и Мексики начиная с 1990, 1993 и 2001 гг., соответственно. Поэтому было естественным для компании «Molymet» выбрать ВСА-установку для их расширения возле Сантьяго, Чили. Это означает, что они теперь имеют две ВСА-установки на этом заводе, где требования по эффективной очистке газов высоки, потому что он расположен рядом с Сантьяго. Новый завод был успешно запущен летом 2007 года. Схема процесса представлена на рисунке 2.10.

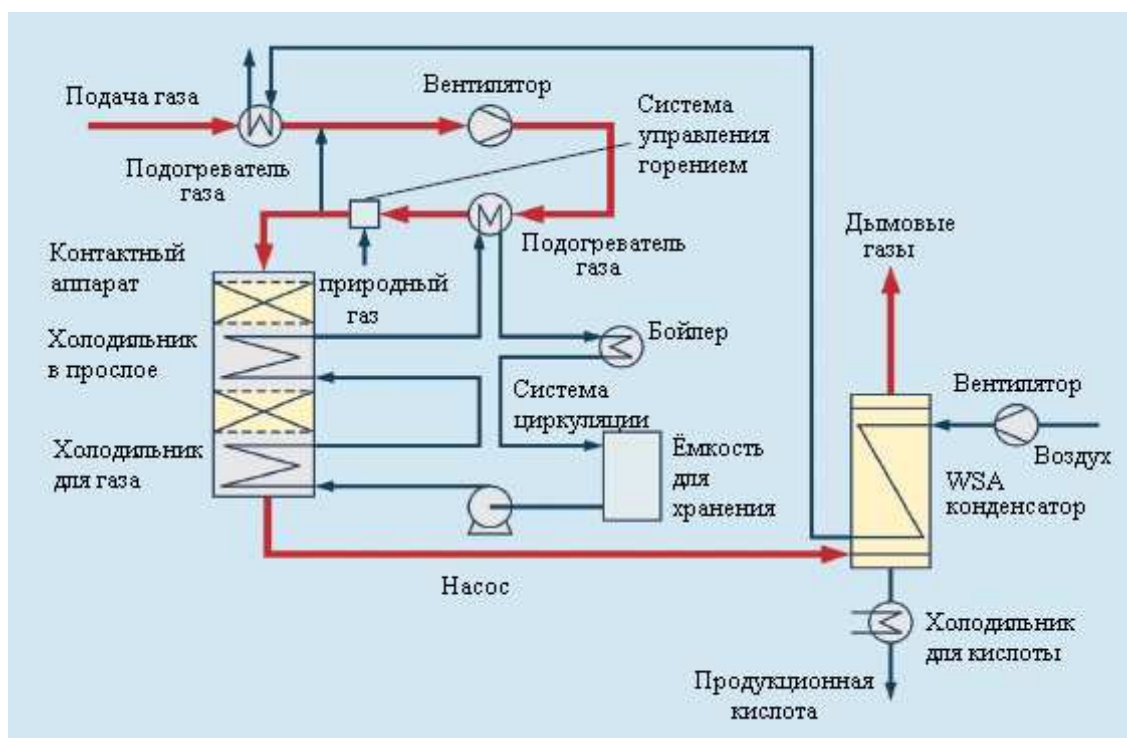


Рис.2.10. Схема ВСА-установки для диоксида серы.

2.7.7. Установка WSA для дымовых газов от сгорания высокосернистых топлив (процесс SNOX™)

Процесс CHOKC – это каталитический процесс для удаления из дымовых газов 95-99% SO_2 и SO_3 и 90 - 96% NO_x . Серосодержащие компоненты преобразуются в концентрированную серную кислоту крепостью 94 - 96% высокой чистоты. Процесс SNOX™ предназначен для применения на тепловых электростанциях для очистки больших объемов уходящих газов. Он является комбинацией процессов WSA и SCR DeNO_x и позволяет удалять SO_2 , SO_3 , NO_x и твердые частицы. SNOX™ особенно хорошо подходит для очистки дымовых газов с высоким содержанием серы, то есть газов от сжигания нефтяного кокса и тяжёлых нефтяных остатков. Уникальные особенности процесса SNOX™ заключаются в том, что наряду с низкими эксплуатационными расходами он позволяет сделать очень привлекательным использование высокосернистого топлива для выработки тепла и электроэнергии. Принципы ВСА-процесса применяются при больших объемах газа, например на угольных электростанциях, так и в коммунальных котельных (типичный размер блока -1

млн. нм³/час). Как правило, процесс DeNO_x включен в такие установки. Эта версия процесса называется SNOX. SNOX-процесс является более выгодной для топлива с очень высоким содержанием серы. Это позволит довести содержание SO₂ в отходящих газах до 0,4-0,5% и выше, что является невозможным для большинства других процессов. Кроме того, SNOXTM процесс с готовностью перерабатывает SO₃, который является проблемой для многих других процессов. Тепло отходящих газов и реакции используются для нагревания котла. В процессе отсутствуют вторичные отходы, из реагентов используется только аммиак для DeNO_x. SNOXTM процесс показан на рис.2.11.

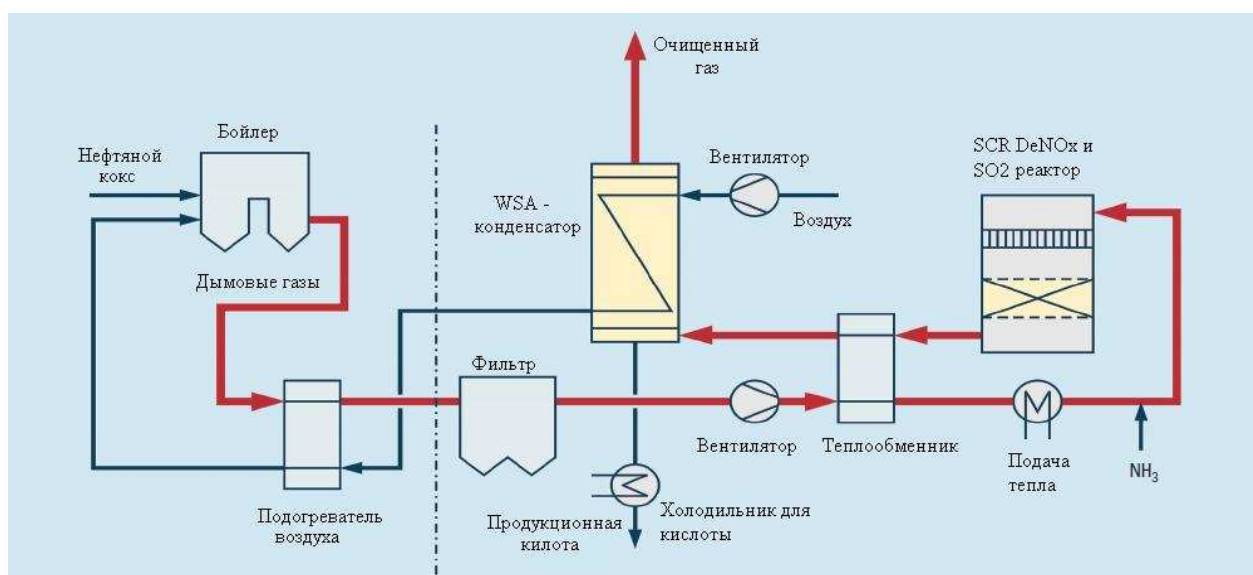


Рис.2.11. SNOXTM процесс.

Ниже указаны основные этапы протекания процесса СНОКС:

- Очистка от пыли в электроfiltре (или тканевом фильтре).
- Подогрев дымового газа до примерно 400° С.
- Каталитическое восстановление NO_x за счет подачи NH₃ в дымовой газ перед реактором восстановления DeNO_x.
- Каталитическое окисление SO₂ в SO₃ в реакторе окисления, установленном далее по ходу газов.
- Охлаждение газа до 260°С.

- Дальнейшее охлаждение газа до, примерно, 100°C в охлаждаемых воздухом стеклянных трубках в «конденсаторе ВСА» - конденсаторе и концентраторе пленочного типа с вертикальными стеклянными трубками, где SO_3 и пары H_2SO_4 конденсируются и отводятся в виде концентрированной серной кислоты через нижнюю часть конденсатора.

Дымовые газы из котла очищаются в электрофилтре, горячий газ направляется в регенеративные и рекуперативные теплообменники. После теплообмена, количество NO_x уменьшается в SCR- реакторе, и газ направляется на SO_2 -конвертер. Конвертированный газ охлаждается в теплообменнике, дальнейшее охлаждение и конденсация происходит в WSA-конденсаторе.

Процесс особенно хорошо зарекомендовал себя для очистки отходящих газов котлов, сжигающих высокосернистые остатки процесса нефтепереработки – нефтяной кокс, битумную эмульсию, мазуты и гудроны, а также кислые газы. В принципе, не существует верхнего предела по содержанию SO_2 и SO_3 в дымовом газе, однако при концентрации SO_x в дымовом газе свыше 1%, схема процесса будет иметь иную конфигурацию.

Процесс позволяет сжигать нефтяной кокс в пылеугольных котлах без перемешивания его с углем или одновременного сжигания большего количества мазута, чем это требуется для организации эффективного процесса сжигания нефтяного кокса. Практически весь SO_3 и твердые частицы удаляются из дымовых газов, не создавая проблем с коррозией. Кроме того, повышенная температура подогретого воздуха на горение и возможность свободно выбирать оптимальное соотношение воздух/топливо в процессе горения, не принимая во внимание образование SO_3 и NO_x , дает возможность увеличить глубину сгорания нефтяного кокса. Дополнительным преимуществом является то обстоятельство, что, даже не принимая во внимание прибыль от продажи выработанной серной кислоты, эксплуатационные расходы установок СНОКС немного снижаются с увеличением содержания SO_x в дымовых газах благодаря

возврату в процесс тепла, выделяющегося при образовании H_2SO_4 из SO_2 . Данная технология особенно хорошо подходит для очистки дымовых газов котлов, сжигающих до 100% нефтяного кокса в пылеугольных котлах с арочной топкой (с пламенем, направленным вниз). Высокая температура горения и избыток кислорода, требуемый для организации хорошего сгорания нефтяного кокса, и высокое содержание ванадия в летучей золе обуславливают повышенное содержание NO_x и SO_3 в дымовых газах. В других системах обессеривания дымовых газов эти компоненты могут вызывать проблемы с эксплуатацией, но в процессе СНОКС эти компоненты эффективно удаляются без появления коррозии или иных проблем. Повышенная температура воздуха, подаваемого на горение, при применении системы СНОКС также снижает недожог нефтяного кокса.

Первая полномасштабная установка SNOX на расход 1,000,000 $\text{нм}^3/\text{ч}$ дымового газа от угольной электростанции мощностью 300 МВт в Дании была введена в эксплуатацию в 1991г. В США, SNOX был продемонстрирован на угольной электростанции низкой мощности (35 МВт) в г. Ниле, Огайо в 1991-96 годах в рамках программы «Чистый уголь 2» Природоохранного Ведомства (DOE). К началу 2006 г. во всем мире насчитывалось 55 установок SNOX и WSA (установка SNOX, в которой отсутствует стадия DeNO_x), введенных в эксплуатацию компанией Топсе для очистки серосодержащих газов широкого спектра.

Самая большая из установок SNOX для очистки до 1 200 000 $\text{нм}^3/\text{ч}$ дымовых газов от четырех котлов, сжигавших нефтяной кокс, была построена на НПЗ «Agip Petroli» (Аджип Петроли) в Гела, Сицилия, Италия. Установка SNOX была поставлена компанией Snamprogetti SpA и пущена в эксплуатацию в сентябре 1999 г. Компанией Топсе был представлен проект процесса, катализаторы, собственное оборудование и осуществлен авторский надзор на площадке. Четвертый котел был подключен к установке СНОКС в 2005 г., и максимальная нагрузка возросла с 1 000 000 до 1 200 000 $\text{нм}^3/\text{ч}$ без внесения изменений в установку.



Установка СНОКС на 1,000,000 $\text{nm}^3/\text{ч}$
на ТЭС Agip Petroli SpA
в г. Гела, Италия



Угольная ТЭС мощностью 300 МВт,
оборудованная установкой СНОКС
в NEFO (Nordjyllandsværket), Дания

Рис.2.12. Примеры установок СНОКС.

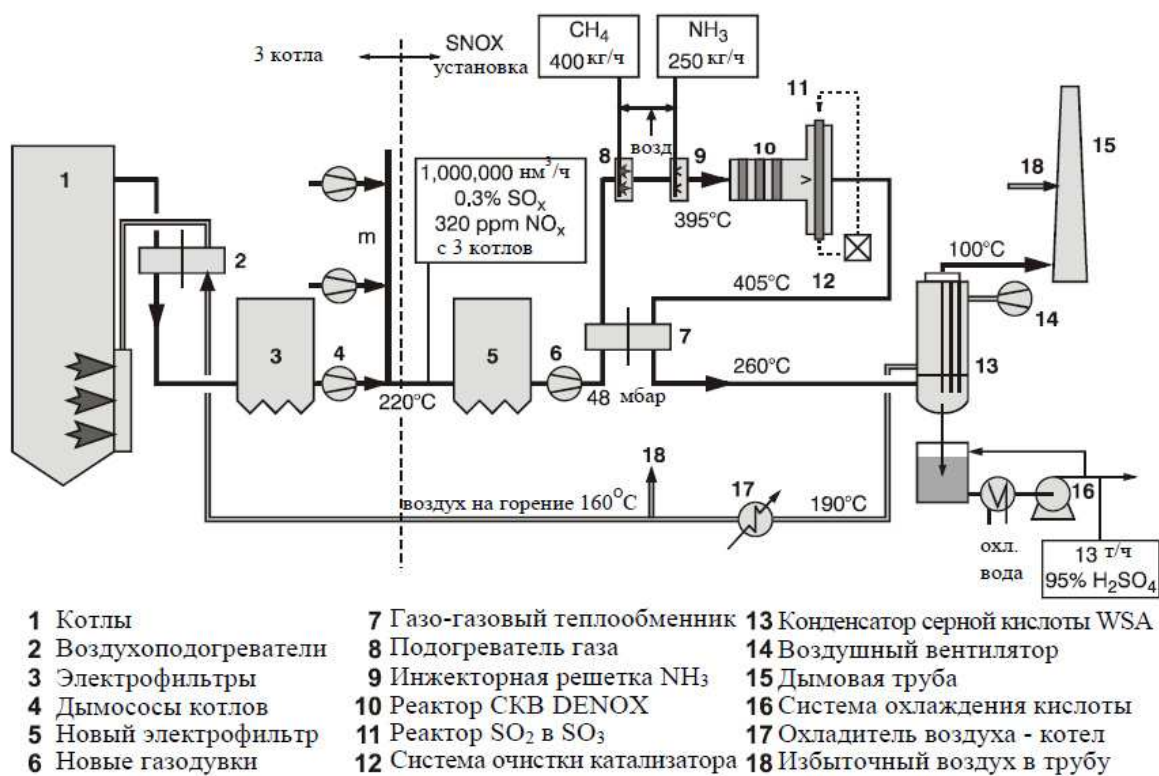


Рис.2.13. Установка SNOX на НПЗ Гела, предназначенная для очистки дымовых газов от трех энергетических котлов.

Установка, показанная на рисунке 2.13, справа от пунктирной линии, предназначена для очистки газов от трех существующих энергетических котлов (показаны слева от пунктирной линии). На котлах (1) сжигается 1900 т/сут. высокосернистого нефтяного кокса и в небольших количествах мазут и кислые газы с НПЗ. Объем дымовых газов от каждого котла – до 370 тыс. $\text{нм}^3/\text{ч}$, он оборудован электрофильтром (3) и дымососом (4). Дымовые газы от котлов собираются в общем коллекторе (m) и направляются на новый дополнительный электрофильтр (5). Частицы пыли (в основном, несгоревшего нефтяного кокса), оставшиеся в газах после «старых» электрофильтров, улавливаются в дополнительном электрофильтре, за которым запыленность газов менее 1 $\text{мг}/\text{нм}^3$. 70% этой пыли составляют частицы углерода. Остаток - частицы золы в виде оксидов металлов (в основном, оксида ванадия), большая часть которых оседает на катализаторных панелях реактора SO_2 в виде окси-сульфатов. После прохождения газодувки 6 (представляющей собой три машины в параллельной работе), дымовые газы нагреваются во вращающемся газо-газовом теплообменнике (7) до температуры 385 °C и далее до 395-400° в подогревателе (8), работающем на природном газе или газе с НПЗ, содержащем H_2S . В Дании на установке СНОКС этот подогреватель использует тепло перегретого пара с температурой выше 500°C, однако на установке Гела не было возможности получить такой пар.

Восстановление NO_x

Далее в поток дымовых газов подается NH_3 (предварительно перемешанный с горячим воздухом) и смешивается с ними. Подача осуществляется через форсуночную решетку (9), располагающуюся в коробе дымовых газов перед реактором DENOX (10). В реакторе DENOX газы

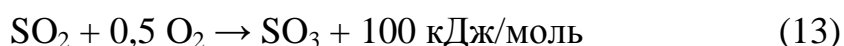
движутся горизонтально сквозь блоки монолитного катализатора DENOX. Практически все NO_x в потоке дымовых газов представлены в форме NO, который восстанавливается на катализаторе по следующей реакции:



Степень удаления NO_x , которой удается достигнуть, зависит от соотношения NH_3/NO_x и от того, насколько хорошо NH_3 распределен в объеме дымовых газов. При типичном для дымовых газов содержании NO_x равном 320 ppm и соотношении NH_3/NO_x равном 1.0, дымовые газы выходят из реактора DENOX с содержанием около 10 ppm NO_x и 20 ppm NH_3 . "Аммиачный хвост" разлагается в реакторе SO_2 . После 6 лет эксплуатации не наблюдается снижения конверсии NO_x в реакторе.

Окисление SO_2

В размещенном далее по ходу газов реакторе окисления SO_2 (11) газы проходят через ряд параллельно установленных панелей, загруженных сернокислотным катализатором в виде оребренных колец. Такая форма обеспечивает пониженное аэродинамическое сопротивление и высокую пылеемкость. Реактор DENOX и реактор окисления SO_2 смонтированы в едином корпусе. В реакторе SO_2 около 98% SO_2 окисляется в SO_3 :



В то же время, NH_3 , проскочивший через реактор DENOX, полностью окисляется, вследствие чего концентрация NO_x возрастает примерно до 15 ppm, что и соответствует окончательной степени восстановления NO_x , равной 95%, измеряемой за реактором окисления SO_2 . Высшие углеводороды из дымовых газов, если присутствуют, также полностью окисляются. После 6 лет работы при температурах около 400°C, дезактивация катализатора окисления SO_2 составила только около 10%. Ожидаемый срок службы катализатора – до 10 лет.

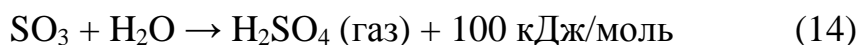
Окончательное удаление пыли

В рабочих условиях сернокислотный катализатор становится несколько липким и работает как эффективный фильтр пыли, удерживая практически всю оставшуюся в газах пыль. Катализатор становится липким вследствие присутствия в порах катализатора жидкого расплава пиросульфата во время работы установки. Пыль накапливается в пустотах между частицами катализатора, поэтому катализатор в панелях должен очищаться через определенные интервалы времени. Ожидаемый промежуток времени работы между последовательными просеиваниями обратно пропорционален запыленности газов и составляет 10-15 тыс. часов работы с полной нагрузкой на 1 мг/м³ золы, уловленной на катализаторной полке. Очистка производится путем циркуляции и просеивания в закрытой системе катализатора из двух панелей одновременно без отключения установки СНОКС.

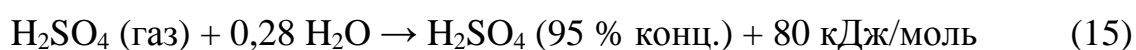
Реально, запыленность газа, входящего в реактор SO₂, составляет менее 1 мг/м³. Около 70% пыли составляет углерод (несгоревший нефтяной кокс), который окисляется до CO₂ при контакте с горячим катализатором. Все следы пыли, проскочившие через реактор SO₂, удаляются конденсирующейся серной кислотой в конденсаторе ВСА и остаются в выработанной кислоте. Если получаемая кислота прозрачна, словно вода, это доказывает, что через реактор окисления SO₂ пыль не проскакивает совсем.

Конденсатор WSA

Выходя из реактора SO₂, газ охлаждается до температур ниже 300° С во вращающемся теплообменнике (7). Этот теплообменник оборудован системой рециркуляции протечек газов, что снижает протечки в теплообменнике до уровня 2-2,5%. Наличие этих протечек означает, что 98-98% конверсия SO₂, полученная в реакторе, уменьшается до 95,5-96% измеренных за теплообменником. При охлаждении большая часть SO₃ вступает в реакцию с H₂O, содержащейся в дымовых газах, образуя пары H₂SO₄:



До входа в конденсатор ВСА (13) температура газов поддерживается на уровне, надежно превышающем температуру сернокислотной точки росы. Конденсатор WSA принципиально представляет собой конденсатор пленочного типа, в котором газы охлаждаются до примерно 100° С, проходя внутри стеклянных трубок, охлаждаемых воздухом. Далее газы отводятся в дымовую трубу. При прохождении газов внутри стеклянных трубок, остаток SO₃ вступает в реакцию гидратации, и все пары серной кислоты конденсируются и концентрируются до 95% продукционной кислоты. Массовый и тепловой баланс реакции конденсации следующий:



Тепло, выделяющееся в процессе превращения SO₂ в серную кислоту в установке СНОКС, увеличивает возврат тепла в цикл на 0,52 МДж/кг на кг сжигаемого топлива при серосодержании топлива равном 6%.

Кислота накапливается в нижней части конденсатора, откуда стекает в систему охлаждения кислоты (16), где кислота охлаждается водой до примерно 30-40°С в пластинчатом теплообменнике, как показано на рис. 17.

Конденсатор WSA состоит из нескольких модулей с вертикальными стеклянными трубками. Охлаждающий воздух подается воздушным вентилятором (14) и нагревается, проходя через конденсатор. Этот воздух охлаждается в котле/триммерном охладителе (17) примерно до 150-160°С перед тем, как снова нагреваться в воздухоподогревателях 2 и использоваться в качестве воздуха для горения в котлах. Избыточный воздух (по линии 18) подается в дымовую трубу (15). Котел (17) используется для поддержания температуры дымовых газов, входящих на установку СНОКС, примерно равной 200°С. Все капли кислоты, содержащиеся в газах, направляемых в дымовую трубу, улавливаются демистером, установленным в газоходе перед входом в трубу. Образование аэрозоля в конденсаторе предотвращается путем формирования гетерогенных ядер конденсации в системе "Контроля туманообразования", запатентованной Топсе. При нормальной работе

установки, газ, выходящий из трубы, не заметен даже на фоне голубого неба, как видно на рис.2.14. Его непрозрачность соответствует величине $< 5 \%$.

Установка СНОКС отработала с коэффициентом работоспособности 98% (включая два плановых останова для осмотра) и практически неизменными показателями с момента первого ввода в эксплуатацию в сентябре 1999 г. до настоящего времени (середина 2006 г.) Установка останавливалась примерно на две недели каждый год для осмотра и текущего ремонта. Работ с катализатором не проводилось, за исключением подсыпки катализатора SO_2 на панели, в объеме, примерно, 4% от общего объема катализатора с 1999 по настоящее время (середина 2006 г.). При осмотре установка всегда была в отличном состоянии. Весь катализатор был чистым, за исключением небольшого накопления пыли в реакторе SO_2 , обнаруженного в процессе последнего осмотра.

Таблица 2.3. Показатели испытательного пробега установки СНОКС на Agip Petroli SpA, Гела, Италия

Объем дымовых газов на входе	нм ³ /ч	971000
SO_2 на входе	ppm-об.	2885
NO_x на входе	ppm-об.	337
Степень удаления SO_x	%	96,5
Степень удаления NO_x	%	90,5
Кислотный туман в газах в трубе (перед разбавлением воздухом)	ppm-об.	< 3
Концентрация получаемой кислоты	%-вес.	95
Потребление аммиака	кг/ч	238
Потребление природного газа	кг/ч	328
Общее потребление энергии (газодувки, насосы и т.д.)	МВт	10,4
Перепад давления дымовых газов на установке СНОКС	мбар	45
Непрозрачность дымового газа выходящего из трубы	%	< 5 (невидим)
Качество производимой кислоты (последние измерения)		
Fe	ppm	2
HCl	ppm	< 10
SO_2	ppm	< 10
Hg	ppb	< 5
Ni	ppb	65
V	ppb	35
Cr	ppb	< 30
As	ppb	90

Верхние крышки конденсатора, через которые дымовой газ отводится на трубу, были в отличном состоянии, не имея следов коррозии или разрушения полимерного покрытия. Внутренняя кирпичная кладка дымовой трубы оставалась в отличном состоянии и сухой, тем самым, подтверждая, что не

происходит сколько-нибудь заметного проникновения капель кислоты в трубу вместе с дымовыми газами.

После более чем 6-летней эксплуатации установка СНОКС, очищающая дымовые газы от трех (позднее четырех) котлов, сжигающих нефтяной кокс, продемонстрировала 92% степень удаления NO_x и 96% степень удаления SO_x . Не было существенных проблем с коррозией или забиванием или загрязнением, а также других проявлений ухудшения рабочих характеристик установки СНОКС. Очищенный газ на выходе из трубы невидим и практически не содержит в себе тяжелых металлов. SO_2 и SO_3 превращены в серную кислоту товарного качества и высокой чистоты с концентрацией 95%. Со времени пуска коэффициент работоспособности установки составил более 98%.

Котлы, оснащенные системой СНОКС, кажутся наилучшим решением с технической, экономической и экологической точки зрения для электростанций, сжигающих нефтяной кокс и другие высокосернистые нефтяные остатки процессов нефтепереработки.



Рис.2.14. Установка СНОКС для очистки дымовых газов от 3 котлов, сжигающих высокосернистый нефтяной кокс на НПЗ Agip Petroli в Гела, Сицилия. Через трубу слева отводится 1 млн $\text{м}^3/\text{час}$ дымовых газов, очищаемых на установке СНОКС. Через правую трубу отводятся дымовые газы от 4-ого котла, не присоединенного к установке СНОКС.

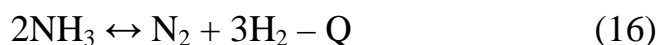
2.7.8. Технология СКВ ДЕНОКС Топсе (SCR DeNO_x system)

Для предотвращения выбросов NO_x при переработке сырья, содержащего соединения азота, может быть использована система SCR DeNO_x (“Selective Catalytic Reduction” — Селективное Каталитическое Восстановление DeNO_x),

которая может быть смонтирована как часть установки WSA. При сжигании соединений азота могут образовываться NO_x , которые затем восстанавливаются под действием аммиака и катализатора Топсе DNX. Процесс СКВ проводят при температуре конверсии SO_2 , и он удобно реализуется перед реактором SO_2 . Когда технологический газ содержит значительное количество NH_3 , HCN или азотные соединения, или их сжигание происходит при повышенных температурах, выделяется определённое количество оксидов азота (NO_x). По данным компании «Haldor Topsoe» технологический газ из котла-реактора выходит с содержанием $\text{NO}_x \approx 1000$ ppm об. Технологический газ, который получают в топке-реакторе энерготехнологического котла, используют в дальнейшем для получения товарной серной кислоты. Если в газе находятся оксиды азота, то при их абсорбции получают загрязнённую серную кислоту, не отвечающую требованиям стандартов. Поэтому к технологическому газу предъявляют жёсткие требования по составу, и не допускают присутствия в нём оксидов азота.

Принцип процесса достаточно простой: контролируемое количество аммиака вводится в отходящий газ, который затем проходит через каталитический реактор, где NO_x реагирует с аммиаком, образуя азот и водяной пар. Типичное применение этого процесса – удаление NO_x из отходящих газов тепловых электростанций, работающих на угле, газе и мазуте, от промышленных котлов, газовых турбин, стационарных и судовых дизельных установках и химических производств. Содержание NO_x может быть снижено почти на 100%, в зависимости от рабочих условий. Нормальный диапазон работы катализатора находится между 300 и 425°C.

При повышенных температурах аммиак является нестойким соединением и разлагается на водород и азот:



Выделяющийся водород окисляется с образованием паров воды:

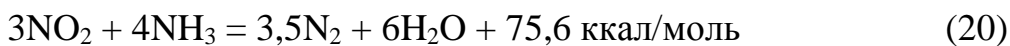


Азот, который образовался при разложении аммиака, а также азот воздуха реагирует с кислородом с образованием монооксида азота:



Количество образующихся оксидов азота становится заметным при температуре 1200 °С, и значительно возрастает с повышением температуры.

Для того чтобы соблюдать установленные требования к качеству производимой серной кислоты, требуется удаление оксидов азота. Для этого предназначен специальный узел очистки. Аммиак в стехиометрическом соотношении по отношению к содержанию оксидов азота вводится в процесс-газ, который проходит через SCR-катализатор, который превращает оксиды NO_x в азот и пары воды. Концентрация аммиака в смеси с воздухом не должна быть более 8 об.%, чтобы предотвратить образование взрывоопасной смеси аммиак/воздух. В случае высокой концентрации аммиака активизируется система блокировки. Происходит селективное каталитическое восстановление оксидов NO_x . Аммиак реагирует с оксидами азота по реакциям:



Восстановление оксидов азота проводят на катализаторе DeNO_x. Он представляет собой монолитную структуру из носителя двуокиси титана (TiO_2), насыщенного активной пятиокисью ванадия, и триокисью вольфрама. Катализаторы DENOX Топсе обладают высокой эффективностью в широком интервале температур и сочетают в себе при этом низкую активность по окислению диоксида серы. Более того, эти катализаторы характеризуется

низкой скоростью дезактивации, высокой механической прочностью, они устойчивы к истиранию и резкому повышению температуры. Катализаторы имеют гофрированную структуру, армированную волокнами.

Эти катализаторы различных гидравлических диаметров могут поставляться для обработки газов с различным содержанием пыли. Гофрированная структура катализатора позволяет сохранять перепад давления по слою на минимальном уровне.

Процесс восстановления оксидов азота происходит в интервале температур 380-450 °С. В целях достижения оптимальной степени конверсии стремятся поддерживать температуру на входе 400 °С. Большое значение имеет соотношение в газе аммиака и оксидов азота. При мольном соотношении NH_3/NO_x меньше 1 окисление аммиака протекает незначительно. При большем мольном соотношении степень окисления аммиака увеличивается. Смесь аммиака и воздуха добавляется к технологическому газу. Для получения смеси с равномерной концентрацией NH_3 используют статический смеситель, в который подают технологический газ из топки энерготехнологического котла и аммиачно-воздушную смесь. После селективного восстановления происходит уменьшение содержания NO_x примерно на 90%. Для достижения оптимальной конверсии оксидов азота в реакторе необходимо поддерживать температуру 400 °С. При температуре ниже 365 °С существенно возрастёт риск образования бисульфата аммония и отложения его на поверхности катализатора, что приводит к потере его активности.

Для обеспечения достаточного количества аммиака для восстановления NO_x расход аммиака регулируется с помощью блока вычисления. В блоке вычисления расход требуемого количества аммиака вычисляется на основе соотношения NH_3/NO_x , содержания оксидов азота в технологическом газе и расхода отходящих газов.

Блок вычисления определяет требуемый расход аммиака для восстановления и фактические отношения NH_3/NO_x на входе в реактор. После выхода из реактора селективного восстановления оксидов азота технологический газ направляется в контактное отделение.

В 2002-2003 г. Хальдор Топса А/О поставила данный технологический процесс для двух электростанций Harrison и Pleasants компании Alleghenny Energy', США, которые были введены в эксплуатацию на котлах мощностью 675 МВт эл. В процессе работы по первой установке на ТЭС Harrison приходилось решать дополнительные вопросы, связанные с плотной компоновкой оборудования и затрудненностью доступа к установке. Результатом явилась установка, при проектировании которой были применены инновационные технологии и изобретения. Однородное перемешивание аммиака с дымовым газом и равномерное распределение частиц золы достигались применением вихревых смесителей.

Технология ДЕНОКС фирмы Топсе применяется на тепловых электростанциях, в промышленных бойлерах, газовых турбинах, дизельных двигателях и для очистки отходящих газов химических заводов.

2.7.9. Катализаторы производства Haldor Topsoe

Контактный аппарат — ключевой элемент в технологии ВСА Топсе получения серной кислоты из влажных газов.

Перспективными считаются блочные катализаторы и системы, не содержащие благородных металлов. Блочные катализаторы сотовой структуры (ячеистое строение с параллельными каналами определенной геометрии и с тонкими разделяющими стенками между ними) обладают рядом уникальных свойств: значительная однородность геометрической структуры, максимальное соотношение поверхности к объему, низкое гидравлическое сопротивление, а также высокая механическая прочность и термостабильность. Наиболее

оправданно применение блочных катализаторов в процессах с высокими эндотермическими эффектами при малых временах контакта и высоких объемных скоростях реакционных систем. Блочные катализаторы широко используются в практике газовой очистки в западных странах. Известные фирмы «Corning», «Engelhard» (США), «Siemens», «Degussa», «BASF» (Германия), «NGK» (Япония), «Haldor Topsoe» (Дания) и другие производят блочные сотовые носители и катализаторы.

Важным элементом процесса WSA являются запатентованные катализаторы Топсе серии VK-WSA, используемые для превращения SO_2 в SO_3 . Катализаторы VK-WSA были разработаны Топсе специально для конверсии SO_2 в SO_3 в присутствии водяного пара. В течение десятилетий Топсе внедряли опережающие технологии сернокислотных катализаторов, обеспечивая высокую каталитическую активность и низкий перепад давления. Качество и технические параметры катализаторов, выбираемых для загрузки в аппарат, чрезвычайно важны для обеспечения надёжного, энергетически эффективного функционирования технологий типа ВСА. Свойства катализатора находятся в зависимости от таких факторов, как химический состав, физические характеристики, в частности, от природы материала носителя, а также от технологии изготовления. Для своих установок ВСА и ВСА-ДК фирма Топсе применяет четыре различные композиции катализаторов серии VK-W. Катализаторы VK-W характеризуются исключительно высокой механической прочностью, которую обеспечивают тщательно подобранные исходные материалы и особо строгий контроль качества производства. Преимущество в механической прочности гарантирует длительный срок службы при работе на газах, содержащих пары воды, что является характерной чертой процессов ВСА. Сочетание уникальной активности и низкого перепада давления, высокой механической прочности и стабильности показателей катализаторов серии VK-W обеспечит высокую экономическую эффективность и большую эксплуатационную гибкость установок ВСА и ВСА-ДК на длительную

перспективу. На рисунке 2.15 изображена история развития катализаторов компании «Haldor Topsoe».

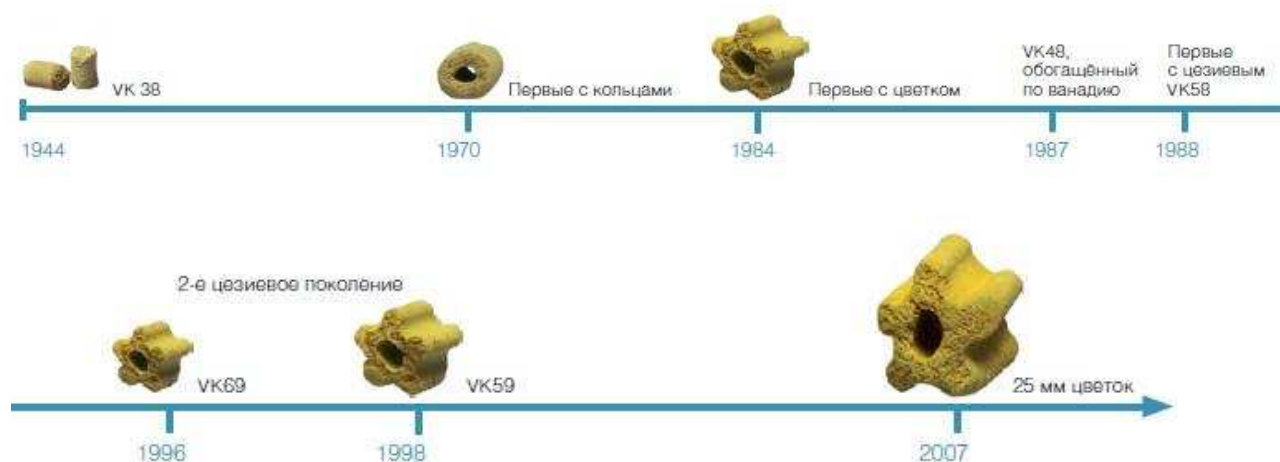


Рис.2.15. Катализаторы компании «Haldor Topsoe».

Несмотря на то, что основанный на пятиокиси ванадия сернокислотный катализатор известен уже много десятилетий, компания продолжает совершенствовать его характеристики, чтобы он смог удовлетворить новым требованиям промышленности по энергопотреблению и снижению выбросов диоксида серы. Совершенствуется состав, размеры и форма катализатора. Тип катализатора содержащий цезиевый промотор предоставил ряд существенных преимуществ работающим на нем сернокислотным установкам за счет существенного снижения выбросов SO_2 или увеличения производительности установки.

Сочетая непревзойдённую активность с низким сопротивлением и исключительно высокой механической прочностью, VK катализатор обеспечивает экономичную эксплуатацию контактного аппарата за счёт:

- Высокой эффективности превращения SO_2 ,
- Большей эффективности в энергосбережении,
- Необычайной эксплуатационной гибкости,
- Низких потерь при просеивании,
- Длительного срока эксплуатации.

2.7.10. Виды катализаторов

VK-WSA

Композиция катализатора VK-WSA показывает превосходную активность в широком интервале рабочих параметров. VK-WSA может использоваться на любом слое контактного аппарата установок ВСА и ВСА-ДК. Катализатор марки VK-WSA производится в форме 12 мм цветка, а также — как специальный катализатор для защиты от пыли — в форме 25 мм цветка.

Лобовой слой катализатора в форме 25 мм цветка толщиной 150 мм, поддерживающий низкую скорость прироста перепада давления, способен заметно повысить эффективность применения процессов типа ВСА. Дополнительный свободный объём при уменьшении удельной внешней поверхности обеспечивает катализатору в форме 25 мм цветка существенный прирост в пылёмкости, при этом распределение пыли происходит на большую глубину слоя. Загрузка лобового слоя катализатора в форме 25 мм цветка реально может удвоить срок непрерывной эксплуатации установки в стабильном режиме, пока рост перепада давления не начнёт сказываться на её работе.



Рис.2.16. Цветок катализатора

VK-WSX

Композиция катализатора VK-WSX была разработана с тем, чтобы обеспечить повышенную активность при конверсии газа, уже имеющего степень превращения SO_2 более 90%. При решении таких задач VK-WSX более активен, чем VK-WSA, и даже активнее, чем Cs-промотированный катализатор VK-WH. Такая высокая активность была достигнута в результате тщательного подбора оптимального содержания щелочного промотора для наилучшей

адаптации катализатора к особенным рабочим условиям в контактном аппарате установки ВСА, а также благодаря использованию уникального материала носителя. VK-WSX не содержит цезиевых добавок, тем не менее этот катализатор способен эффективно работать уже при 370°C, и с его помощью можно добиться очень высоких показателей контактирования.

VK-WH

VK-WH — цезийсодержащий катализатор, который специально создавался для эксплуатации при низкой температуре, вплоть до 370°C, в непрерывном режиме в среде газа с концентрацией $\text{SO}_2 + \text{SO}_3$ от средней до высокой. Использование лобового слоя VK-WH значительно повышает эксплуатационную гибкость установки благодаря удлинению плеча прироста температуры, особенно при переработке газа с быстро меняющимися параметрами. При эксплуатации на крепких газах в аппаратах установок ВСА-ДК катализатор WSA-WH обеспечивает более надёжный контроль за температурой по первому слою, без риска чрезмерного подъёма температуры на выходе полки, но с гарантией превосходной конверсии.

VK-WL

VK-WL — цезийсодержащий катализатор, который создавался для непрерывной эксплуатации при низкой температуре, вплоть до 370°C, в среде газа с низкой концентрацией $\text{SO}_2 + \text{SO}_3$ (менее ~2 мольн.%). В таких условиях катализатор VK-WL обладает значительным преимуществом по активности во всём диапазоне рабочих температур. Благодаря этому преимуществу появляется возможность эксплуатировать установку ВСА ДК с показателем конверсии на уровне передовых мировых достижений — выше 99,95% на четырёхполочном аппарате.

	VK-WSA	VK-WSX
Тип	Промотированный калием	Промотированный калием
Температура зажигания	360°C	340°C
Температурный интервал непрерывной эксплуатации	400–630°C	370–450°C
Термостабильность	650°C	650°C
Размер, форма	12 мм цветок 25 мм кольца	9 мм цветок
Область применения	На любой полке. Катализатор защиты от пыли специально для 1 полки	На последней полке аппаратов ВСА для достижения высоких показателей контактирования
	VK-WH	VK-WL
Тип	Промотированный цезием	Промотированный цезием
Температура зажигания	320°C	320°C
Температурный интервал непрерывной эксплуатации	370–500°C	370–450°C
Термостабильность	650°C	650°C
Размер, форма	12 мм цветок	9 мм цветок
Область применения	В лобовом слое первой полки для повышения эксплуатационной гибкости	На последней полке аппаратов ВСА-ДК для достижения высоких показателей контактирования

Рис.2.17. Характеристика катализаторов

2.7.11. Размер и форма гранул катализатора, его загрузка

25 мм цветок

Для катализаторных слоёв, для которых отмечается быстрый рост перепада давления под влиянием содержащейся в исходном рабочем газе пыли, загрузка «лобового» слоя катализатора Топсе в форме 25 мм цветка может стать эффективным и недорогим решением проблемы. Дополнительный свободный объём при уменьшении удельной внешней поверхности обеспечивают

существенный прирост в пылеемкости катализатора, так что распределение пыли происходит в большем объеме слоя катализатора. В результате снижается скорость прироста перепада давления, что обеспечивает снижение энергопотребления и увеличение интервалов работы катализатора без остановок на просеивание.

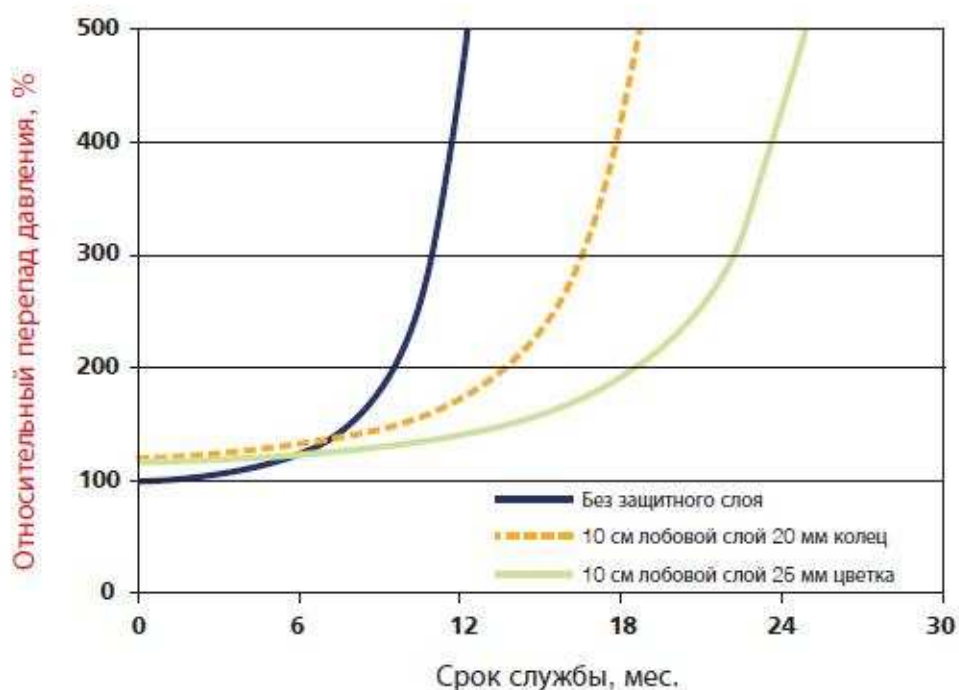


Рис. 2.18. Зависимость срока службы катализатора при различных перепадах давления для различных «лобовых» слоёв.

Рост перепада давления для различных загрузок катализатора при работе на газе с высокой запылённостью. Загрузка «лобового» слоя катализатора в форме 25 мм цветка толщиной 10–15 см обеспечит увеличение периода непрерывной эксплуатации на 30–35% по сравнению с катализатором, защищённым слоем 20 мм колец, или удвоит срок работы без остановки, если сравнивать со слоем, загруженным только гранулами в форме 12 мм цветка. Катализатор имеет в своём активе большую долю незанятого объёма для повышения пылеемкости и меньшую удельную граничную поверхность для более эффективного распределения пыли. Результатом станет снижение времени и затрат на остановки аппарата для просеивания катализатора, а также

значительное сокращение энергопотребления газодувкой благодаря снижению перепада давления. В катализаторе с формой 25 мм цветка удалось сохранить неизменными каталитическую активность и механическую прочность, которые имел ставший уже традиционным катализатор в форме 20 мм колец - при снижении, однако, начального перепада давления на 25-30%.

Преимущества

- увеличение периода непрерывной эксплуатации на 30–50% по сравнению с традиционными кольцевыми катализаторами для защиты от пыли
- двукратное увеличение периода непрерывной эксплуатации по сравнению с катализатором в форме 12 мм цветка
- экономия ремонтных средств из-за уменьшения частоты просеивания катализатора
- сбережение энергии за счёт снижения общего перепада давления по установке
- рост производительности аппарата в результате продления эксплуатации на максимальной нагрузке до перехода в режим снижения нагрузки вследствие ограничений по перепаду давления.

12 мм цветок

Начиная с 1984 г., когда компания Топсе впервые представила на рынок катализатор в форме 12 мм цветка, эта форма гранул постепенно превратилась в наиболее широко используемую в промышленности. Благодаря высокой доле занятого объёма такой катализатор обеспечивает уменьшение энергопотребления в период эксплуатации при снижении исходного перепада давления и увеличении пылеемкости. При этом катализаторы Топсе в форме 12 мм цветка зарекомендовали себя как весьма прочные, и потери при их просеивании, по имеющимся данным, обычно существенно ниже 10%.

Преимущества

- низкий начальный перепад давления
- высокая пылеемкость, гарантирующая низкую скорость роста перепада давления
- высокая активность
- низкие потери при просеивании

9 мм мини-цветок

Катализатор VK69 имеет уникальную форму 9 мм мини-цветка. В среде газа с низким содержанием SO_2 , в условиях за башней промежуточной абсорбции, катализатор, имеющий гранулы с такой комбинацией размера (9 мм) и формы (цветка), оказывается на 30% более эффективным, чем катализатор в форме 12 мм цветка, в частности, за счёт большей поверхности контакта. С другой стороны, эта форма цветка обеспечивает необычайно низкое сопротивление слоя.

Катализаторы загружаются в контактный аппарат в зависимости от особенностей сырья и установки. На рисунке 2.19 представлены варианты загрузки катализатора.



Рис. 2.19. Загрузка катализатора в контактный аппарат.

На рисунке 2.20 представлена фотография типичной каркасной структуры диатомита, сделанная с помощью сканирующего электронного микроскопа. Специально подобранные диатомитовые земли используются как ключевой исходный материал для получения носителя сернокислотного катализатора, и являются компонентом, определяющим качество получаемого катализатора.

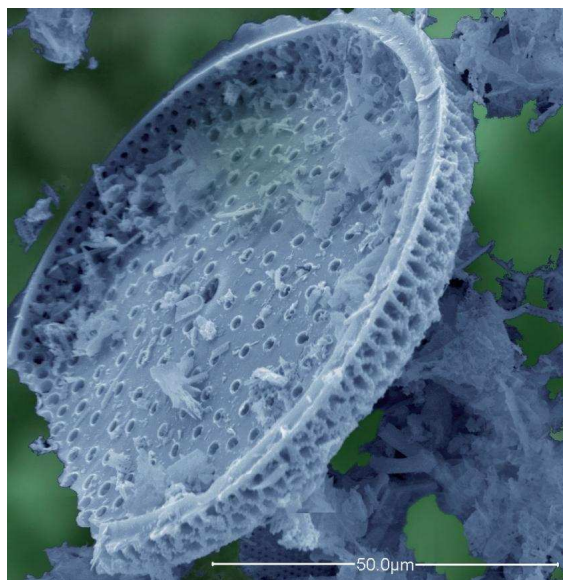


Рис.2.20. Структуры диатомита.

3. Экспериментальная часть

3.1. Установка WSA для сжигания сероводорода

3.1.1. Принципиальная технологическая схема

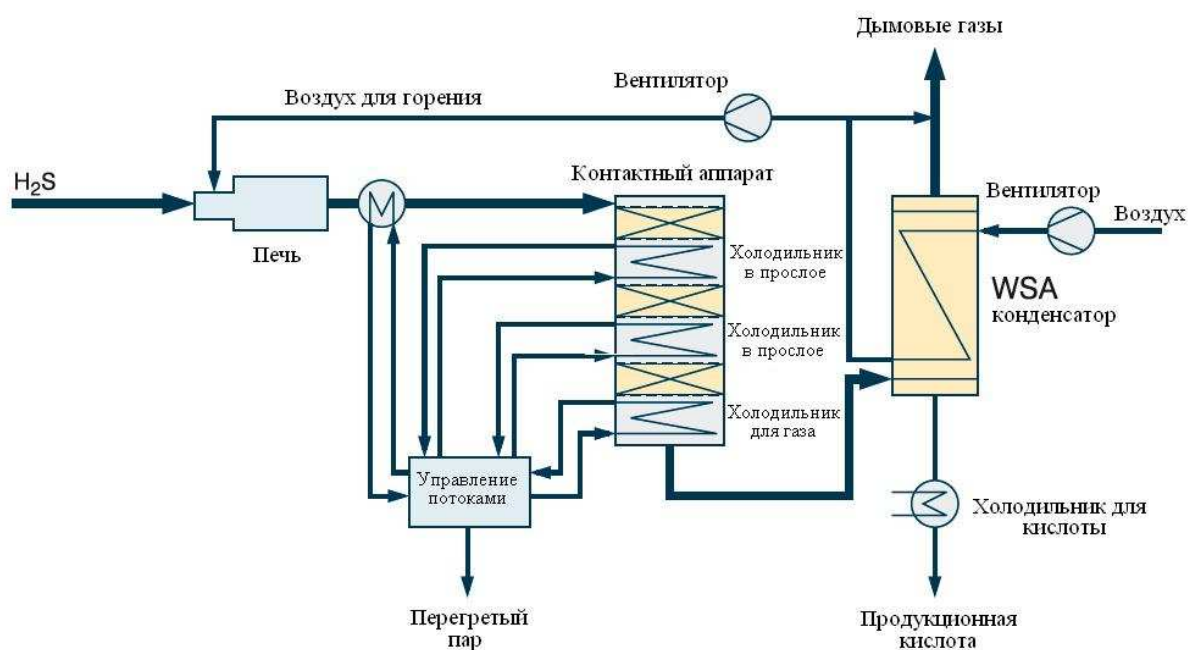


Рис.3.1. Схема процесса утилизации сероводорода по технологии WSA.

Газ сжигается до диоксида серы в горелке котла-утилизатора. Если подаваемый газ не содержит примеси горючих газов, необходима поддержка горения, если подаваемый газ содержит меньше 25 % H_2S . Образуется газ, содержащий, как правило, 5-6 % SO_2 и всю воду от сгорания H_2S и других горючих веществ. Газ выходит из котла-утилизатора при температуре около 400 °С. После этого газ поступает на контактирование в SO_2 -реактор, в котором есть 2 или 3 полки с катализатором, в зависимости от реальных условий процесса и желаемой степени конверсии. Т.к. реакция экзотермическая, газ охлаждается между полками катализатора по линии оптимальных температур. После последнего этапа превращения газ охлаждается, большая часть SO_3 реагирует с парами воды, образуется газообразная серная кислота. Затем газ

направляется в ВСА-конденсатор, где происходит окончательная гидратация и конденсация кислоты. ВСА-конденсатор имеет трубчатую конструкцию, где трубки изготовлены из специального боросиликатного стекла, устойчивого к перепадам температур и кислоте. Газ движется по трубкам, которые охлаждаются снаружи встречным течением воздуха. Серная кислота концентрируется в потоке горячим процесс-газом. Содержащий пары серной кислоты газ проходит внутри труб и охлаждается до 100°C за счет теплообмена с воздухом температуры окружающей среды. Кислота конденсируется, концентрируется и охлаждается перед перекачкой в хранилища. Охлаждающий воздух покидает конденсатор при температуре 200°C и может быть в дальнейшем использован как окисляющий агент при производстве пара низкого давления или для других целей. Очищенный выбрасываемый газ выпускается в дымовую трубу и содержит менее 10 ppm триоксида серы (кислотный туман). Концентрация товарной серной кислоты не сильно зависит от содержания паров воды в газе. Она, как правило, составляет 96-98%, и концентрация свыше 90% достигается даже в том случае, когда газ содержит 30 об.% паров воды.

Охлаждающий газ выходит из конденсатора при температуре 200-250 $^{\circ}\text{C}$. Часть горячего воздуха используется как воздух для горения сероводорода, а оставшаяся часть может быть использована для предварительного подогрева котлов. Избыток тепла реакции может быть использован для производства пара.

Насыщенный пар, взятый из парового барабана, затем используется для охлаждения полок SO_2 -реактора и выходит как перегретый пар, его температура обычно более 400°C , или ему могут быть приданы желаемые свойства. Необходимое давление пара определяется содержанием SO_3 и воды в процесс-газе таким образом, чтобы температура всей поверхности значительно выше кислотной точки росы.

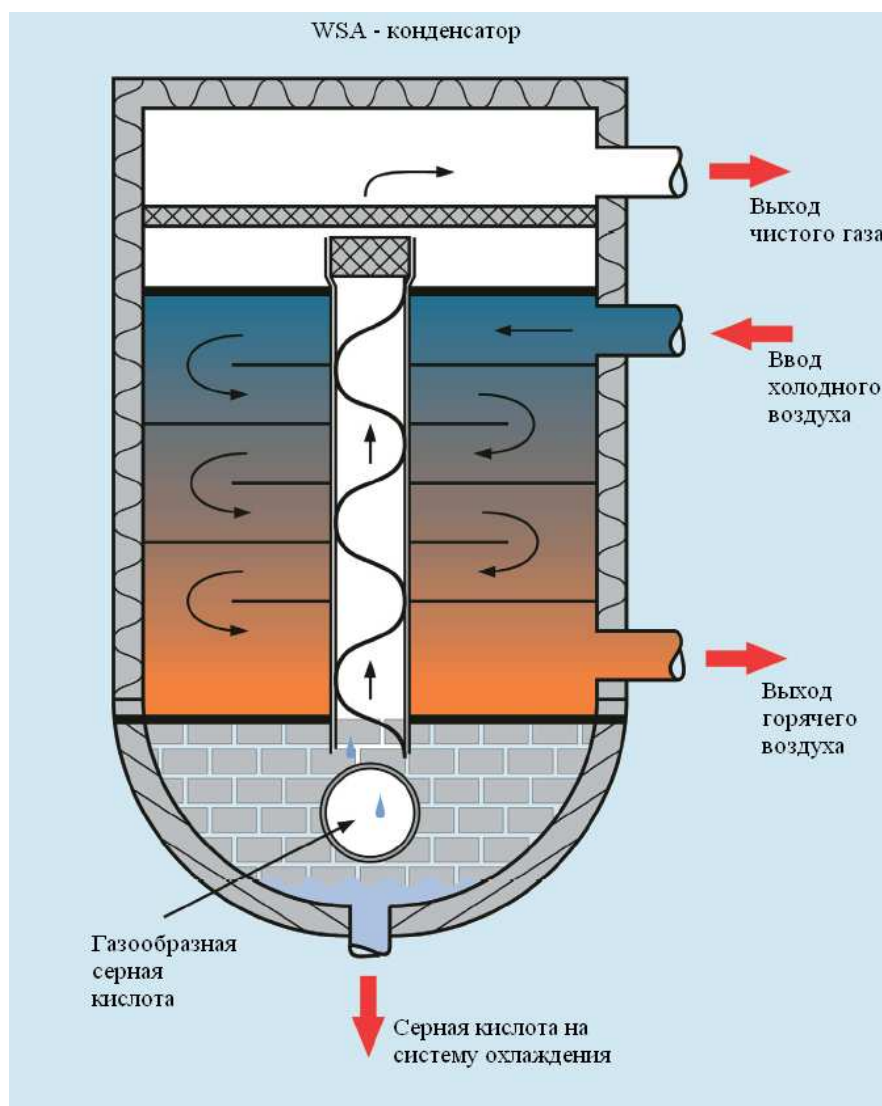


Рис.3.2. Конденсатор-концентратор (конденсатор WSA).

3.1.2. Схема отделения утилизации серосодержащих газовых выбросов на ЗАО «РНПК»

Количество сероводорода, газа БОКВ и отработанного воздуха, подаваемого в печь котла-утилизатора, устанавливается исходя из того, что концентрация SO_2 в технологическом газе на выходе из печи горения (Н 100 А) не должна превышать 4,6 %. Дальнейший технологический процесс включает в себя очистку технологического газа от оксидов азота и получение водяного пара энергетических параметров.

Здесь реализована энергосберегающая технология. Особенность рассматриваемой схемы состоит в максимально экономически выгодном варианте использования тепла реакции и тепла образующегося технологического газа. За счет использования тепла вторичных ресурсов получают водяной пар. Этот пар направляют в пароперегреватель ПП, в котором сжигают дополнительное количество топлива для получения пара энерготехнологических параметров (ПЭП).

Энергетический пар имеет следующие параметры: давление 45-46 кгс/см², температура 400-435 °С. Пар направляют на турбину для выработки электроэнергии. При таком варианте оформления технологической схемы процесс очистки отходящих газов и последующего производства серной кислоты становится энергетически независимым, полностью обеспечивает себя электроэнергией, а излишки её поставляет в энергосистему завода.

Утилизация тепла и выработка первичного пара происходит в котлоагрегате КУ-1, который состоит из печи-реактора сжигания газов Н 100 А, парообразователя ПБ-1 и деаэрационной колонки, которая на рисунке не показана.

Тепловые элементы котла-утилизатора КУ-1 расположены в печи в зоне реакции. Печь Н 100 А и барабан ПБ-1 образуют замкнутый контур, в котором циркулирует теплоноситель. Тепло нагретого теплоносителя используют в паробарабане ПБ-1 для выработки пара. Образовавшийся пар высокого давления (пар ВД) направляют в паропровод, а затем в пароперегреватель ПП.

Для получения пара используют химически очищенную воду, которая поступает из цеха ХВО в деаэратор (на схеме не показан). Котёл питается обессоленной водой. Очищенная вода поступает в агрегат ПБ-1. Уровень воды регулируется прибором, который связан с клапаном подачи питьевой воды от насоса. Давление в паровом барабане 44-47 кгс/см².

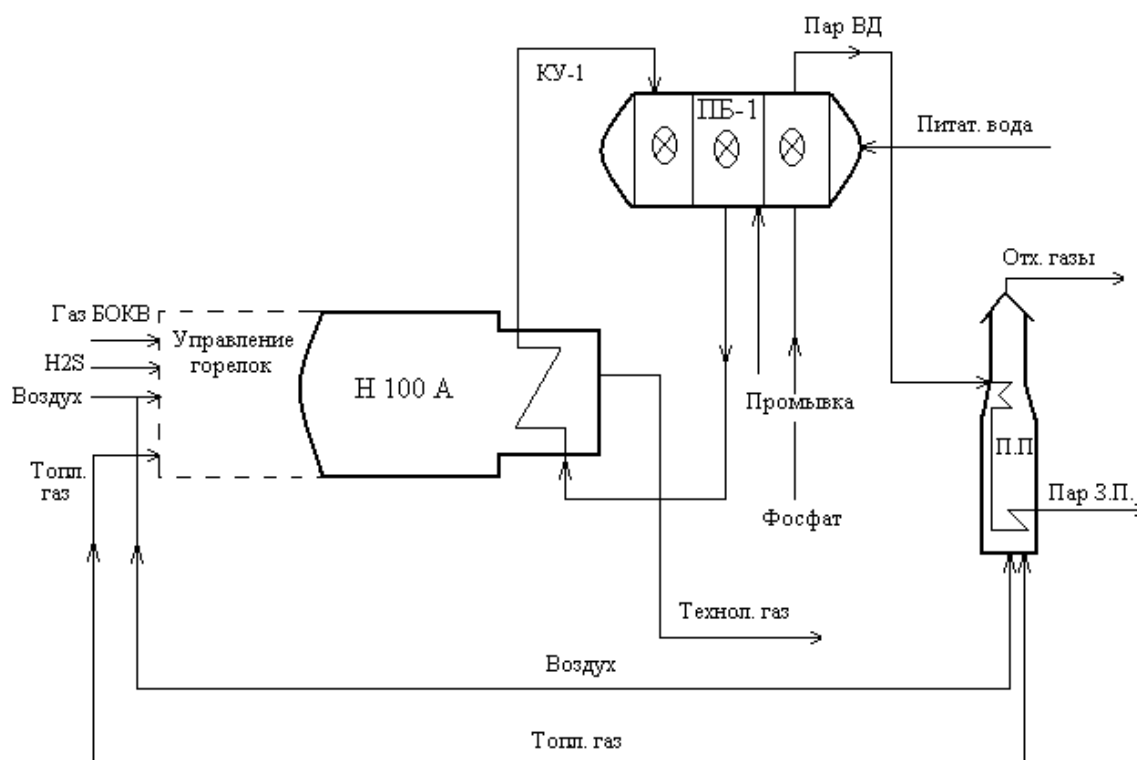


Рис.3.3. Энерготехнологическая схема отделения утилизации серосодержащих газовых выбросов нефтеперерабатывающего завода и получения пара энергетических параметров: КУ-1 – котёл-утилизатор, Н 100 – печь-реактор для сжигания сероводорода, ПБ – барабан – пароперегреватель, ПП – пароперегреватель.

Для защиты паровых систем предусмотрен ввод 35%-ого фосфатного раствора в паровые котлы. На схеме также показана линия ввода воды для периодической промывки системы. Полученный в паровых барабанах пар под давлением 44-47 кгс/см² и температурой 255-260 °С направляют в пароперегреватель ПП. Пароперегреватель является пламенным нагревателем и использует топливный газ для питания. Он имеет три основные горелки и три пилотные горелки для розжига. Горелки могут работать автономно и оборудованы датчиками погасания пламени. Топливный газ подаётся в

пароперегреватель из сети двумя потоками. Один поток служит для подачи газа к основным горелкам, другой – к пилотным горелкам.

Температура пара после пароперегревателя задаётся оператором. Приборы, контролирующие температуру, имеют аварийную сигнализацию высокой температуры (460 °C) и предохранительную блокировку по высокой температуре (470 °C). Расход топливного газа регулируют, основываясь на количестве и температуре получаемого пара. Из пароперегревателя пар с давлением 45-46 кгс/см² и температурой 435 °C поступает в трубопровод высокого давления и используется как энергетический пар для автономной работы системы.

Технологический газ после охлаждения до температуры ок.400 °C направляют на очистку от оксидов азота и далее в контактный аппарат.

Реактор горения представляет собой аппарат, который состоит из зоны сжигания сероводорода и зоны охлаждения технологического газа и нагревания воды. Оптимальный и безопасный режим горения сероводорода обеспечивается точным соблюдением технологических параметров с полной автоматизацией ведения процесса.

Оптимальный температурный режим обеспечивается за счёт применения горелки особой конструкции и создания оптимального режима процесса горения. Горелка представляет распылитель с вращающейся воронкой и обеспечивает превосходные характеристики. Вращающаяся с высокой скоростью воронка обеспечивает хорошее перемешивание и распыление. Система регулируемых направляющих лопаток придаёт тангенциальный компонент движению газа в печи имеет спиральную форму. Это не только эффективно способствует удержанию пламени в центре, но одновременно позволяет предотвращать столкновение отдельных порций не прореагировавшего газа со стенками печи.

Технологический режим контролируется и определяется с помощью вычислительного комплекса.

Блок управления горелками представляет собой вычислительный комплекс, в задачу которого входит определение и регулирование оптимального состава газа, направляемых в топку. Все данные о параметрах потоков поступают в вычислительный блок управления. В зависимости от полученных данных с помощью клапана, установленного на линии подачи воздуха, регулируется расход воздуха. Корректировку расходы воздуха на сжигание осуществляет вычислительный блок на основе измерения содержания H_2S в отходящих газах.

Температура в камере сгорания энерготехнологического котла измеряется и регулируется посредством подачи топливного газа в камеру сгорания.

Количество сероводорода и воздуха, подаваемого в печь котла-утилизатора, устанавливается исходя из того, что концентрация SO_2 в технологическом газе на выходе из печи горения не должна превышать 4,6 %. Такая концентрация SO_2 является оптимальной для проведения последующих стадий процесса.

3.1.3. Состав поступающих газов

В качестве примера процесса утилизации сероводорода по технологии WSA компании «Haldor Topsoe» рассмотрим установку на нефтеперерабатывающем заводе «ТНК-ВР» в г. Рязань. Технология WSA известна на европейском рынке с 1987 г и является единственной в России, которая обеспечивает комплексную переработку различных серосодержащих отходов, имеющих многокомпонентный состав. В России лицензия на эту технологию была закуплена ОАО «ВНИПИнефть» в 2004 г. В России «Haldor Topsoe» активно работает с ОАО "Московский НПЗ", ТНК-ВР "Рязанский НПЗ", ОАО "Славнефть-Ярославнефтеоргсинтез", ОАО "НК "Роснефть" и другими НПЗ.

Компания «ТНК-ВР» (ЗАО «Рязанский нефтеперерабатывающий комбинат») приняла решение в будущем использовать процесс WSA для

восстановления серы всего месторождения, в том числе газа от отпарки кислых вод. Это решение основано на 8-ми годах успешного опыта работы двух ВСА-установок на этом месторождении. Две отдельных ВСА-установки были построены в 2005 и 2006 годах, соответственно. Первая установка для сероводорода и газа отпарки кислых стоков, включает SCR-реактор. Вторая для отработанной серной кислоты и сероводорода. Таблица 3.1 показывает ключевые параметры этих двух установок.

Таблица 3.1. Параметры ВСА – установок компании «ТНК-ВР», г.Рязань

	Установка 1	Установка 2
Отработанная кислота		
H ₂ O, % масс	4	-
H ₂ SO ₄ , % масс	90	-
Углеводороды, % масс	6	-
Кислый газ		
H ₂ S, % об.	91	91
Газ от отпарки кислых стоков		
NH ₃ , % об.	-	53
H ₂ S, % об.	-	47
Нормальная производительность		
Переработанная кислота, т/сут	100	-
Продукционная кислота, т/сут	330	400
Концентрация кислоты, % об.	98	98
Поток продукции, т/час	25	45
Поступление холодной воды, м ³ /час	125	195

На сегодняшний день ЗАО «РНПК» предоставляет следующие данные: установка производства серной кислоты (состоит из двух блоков — WSA-1 и WSA-2) предназначена для утилизации сероводородсодержащего газа с блока регенерации аминового раствора и блока отпарки кислых стоков с превращением его в серную кислоту как товарный продукт, и как катализатор для установки сернокислотного алкилирования, а также для регенерации

отработанного катализатора установки сернокислотного алкилирования. Мощность установок по 100% серной кислоте составляет: для WSA-1 — 140,496 тыс. т/год; WSA-2 — 121,448 тыс. т/год. Получаемая серная кислота востребована в металлургии, производстве минеральных удобрений, деревообрабатывающей промышленности и других отраслях.

Средний состав отработанных сероводородных газов НПЗ г. Рязань приведён в таблице 3.2.

Таблица 3.2. Состав отработанных сероводородных газов (масс.%).

Показатель	H ₂ S	NH ₃	CO ₂	H ₂ O
Газ с блока регенерации аминов	≥86,2		≤10,7	≤3,1
Газ с блока отпарки кислых вод (БОКВ)	≥52,7	≤29,7	≤0,1	≤17,4
Газ с заводского коллектора	≤98			

Кроме того, в процессе могут использовать воздух, получаемый со стадии отпарки кислых вод.

Его состав:

- Содержание O₂, % об – 13,1
- Содержание H₂S, % об – 0,004
- Содержание CO₂, мг/м³ – 120
- Содержание углеводородов, мг/м³ – не более 2000

Наиболее важным и уязвимым участком технологической схемы является печь, она же котёл-утилизатор для сероводорода. Отходящие газы, имеющие следы моноэтаноламина, и газ с коллектора предварительно смешивают и направляют в котёл-утилизатор по одному трубопроводу. Газ с БОКВ (блок отпарки кислых вод) с установки гидроочистки вакуумного газойля направляется непосредственно на сжигание в энерготехнологический котёл. Его расход измеряется, и результат подаётся на блок вычисления. Газы с блока отпарки кислых вод и топливный газ через блок управления горелками поступают в печь-реактор двумя потоками. Одновременно через блок управления в реактор подают кислород.

Топливный газ со следами конденсата из сети комплекса ВГО поступает в сепаратор для отделения следов конденсата. По мере набора конденсата в сепараторе до уровня не выше 950 мм его перепускают в дренажную ёмкость. В сепараторе должна остаться часть конденсата до уровня не ниже 100 мм. Из сепаратора топливный газ подают в корпус теплообменника, где он подогревается до температуры 120 °С. Подогрев регулируется подачей пара низкого давления. Из подогревателя топливный газ направляется к котлу как пусковой газ. Расход топливного газа измеряется и регулируется. Сигнал направляется в блок вычисления.

Для сжигания газа в топку энерготехнологического котла подаётся воздух из воздухоудовки. Камера сгорания котла работает при ≈ 15 % избытке воздуха. Расход воздуха регулируется клапаном, установленным на линии подачи воздуха. Корректировку регулирования расхода воздуха на сжигание осуществляет вычислительный блок на основе измерения расходов сероводорода и отходящих газов.

Температура в камере сгорания энерготехнологического котла измеряется и регулируется посредством подачи топливного газа в камеру сгорания. Все данные о составе газовых потоков поступают в **вычислительный блок управления.**

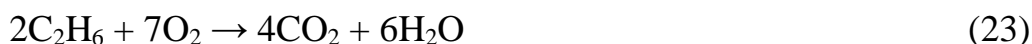
В печи происходит реакция окисления сероводорода при температуре 1565 °С. Процесс высокотемпературной обработки промышленных отходов полностью автоматизирован. Автоматически замеряют расход сероводорода и топливного газа. Сигнал направляется в блок вычислений. В зависимости от полученных данных регулируется расход воздуха. Блоки контроля и регулирования определяют:

- Необходимый расход воздуха на сжигание
- Содержание O₂ в технологическом газе
- Расход отходящих газов из печи и котла
- Необходимый расход воздуха на разбавление отходящего из котла газа.

3.2. Химизм процесса

3.2.1. Химизм процесса получения серной кислоты из сероводорода

1. Сжигание газа



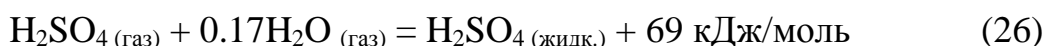
2. Окисление



3. Гидратация

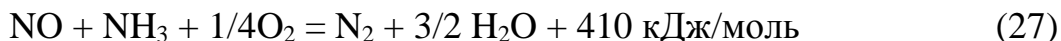


4. Конденсация



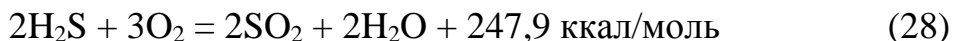
5. DeNO_x – процесс

При сжигании отходящих газов ЗАО «РНПК» образуются оксид азота (II) по реакции (22). Т.к. оксиды азота влияют на качество получаемой серной кислоты, требуется их удаление из технологического газа.



Рассмотрим более подробно стадию сжигания сероводорода. Независимо от вида конечного продукта первой стадией переработки H₂S является процесс его высокотемпературного окисления кислородом воздуха. В промышленном оформлении эта стадия достаточно сложна. Российские и европейские компании предлагают разные конструктивные решения и оформления процесса.

Горение сероводорода протекает по реакции:

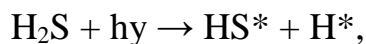


Температура воспламенения сероводорода составляет 220-235 °С в смеси с воздухом - 345-380 °С. Максимальная скорость горения сероводорода равна 40 см/с. При горении он выделяет большое количество тепла и его рассматривают как альтернативный вид топлива. В промышленности процесс проводят при 1000-1600 °С. При горении 1 м³ сероводорода выделяется 23400 кДж теплоты, и возникает проблема рационального использования вторичных энергетических ресурсов. В основе выбора оптимальных параметров и рациональной конструкции аппаратов лежат сведения о механизме протекающих реакций. Реакция горения сероводорода была исследована ранее академиками Н.Н. Семеновым и Н.М. Эмануэлем, и отнесена к разряду цепных реакций. Процессы горения смеси газов, в состав которых входят H₂S и другие компоненты, требует дополнительного осмысления.

3.2.2. Механизм процесса высокотемпературного окисления сероводорода

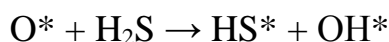
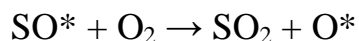
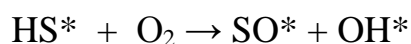
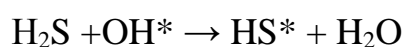
Рассмотрим реакции, протекающие при высокотемпературной переработке промышленных сероводородсодержащих газов. Механизм процесса горения сероводорода может быть описан следующими реакциями:

Стадия инициирования:

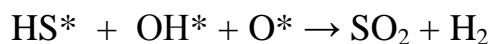
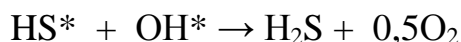


где $h\nu$ - квант излучения, ν -длина волны, h - постоянная Планка.

Стадия развития цепи:

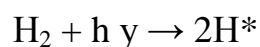


Стадия обрыва цепи:

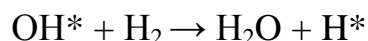
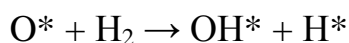
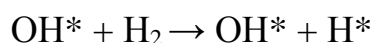
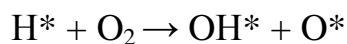


В промышленной газовой смеси всегда присутствует водород. Его участие в цепных реакциях можно описать рядом реакций.

Стадия инициирования:

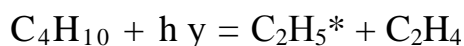


Стадия разветвления:

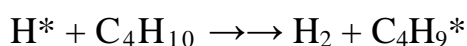
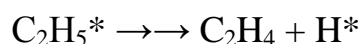


Наряду с активными центрами H^* и OH^* , обеспечивающими развитие цепи, образуется атом кислорода. Формально он обладает двумя свободными валентностями и способен легко реагировать с молекулой водорода, что приводит к дополнительному образованию радикалов H^* и OH^* .

Насыщенные углеводороды, которые присутствуют в газах, при высокой температуре подвергаются расщеплению. Эти реакции также протекают по цепному механизму. На примере бутана их можно описать следующим образом. Стадия инициирования:



Стадия разветвления:



Радикалы, которые образуются при распаде трех продуктов, могут вступать в реакции между собой, что значительно усложняет процесс. Применительно к рассматриваемой системе следует сделать заключение о том, что выбор оптимальных параметров процесса горения промышленных сероводородных газов будет определяться присутствием в них примесей углеводородов и воды. У различных категорий промышленных газов, содержащих H_2S , оптимальные условия процесса будут отличаться. Следовательно, для выбора оптимальных условий проведения процесса необходимы сведения о виде цепной реакции и кинетики её осуществления. Различают неразветвленные цепные реакции, открытые разветвленные цепные процессы и реакции с вырожденным разветвлением.

Неразветвленные цепные реакции.

Отличительной особенностью реакций такого типа является быстрое установление стационарной скорости и стабильное, спокойное течение процесса. В начальный момент времени концентрация переносчиков цепи в реагирующей химической системе равна нулю. При введении в систему инициаторов образования активных частиц или при энергетическом воздействии на систему начинает протекать первая стадия цепного процесса - реакция инициирования со скоростью w_i . Реакции продолжения цепи протекают обычно с небольшой скоростью, являются безактивационными и не влияют на общую скорость процесса. Число переносчиков цепи в единице объема в каждый момент времени выражается уравнением:

$$dn/dt = w_i - gn,$$

$$\text{откуда } n = (w_i/g)(1 - e^{-gt}),$$

где w_i - скорость инициирования цепного процесса, g - фактор обрыва цепи (гибели радикалов), n - число активных единиц, t - время.

Интегральная скорость неразветвленного цепного процесса будет выражаться уравнением:

$$w = k_{пр} [A] w_i/k_0,$$

где $[A]$ - концентрация реагента, подвергающегося превращениям по цепному механизму, k_0 - константа скорости обрыва цепи. Различают два режима протекания процесса: нестационарный, соответствующий периоду роста скорости w , и стационарный, при котором скорость процесса имеет постоянное значение. Наиболее часто значения k_0 составляют десятки с^{-1} , поэтому период нестационарности характеризуется долями секунды, стационарный режим процесса устанавливать быстро и может осуществляться достаточно долго.

Разветвленные цепные реакции.

Разветвленные цепные реакции были открыты акад. Н.Н. Семеновым. Особенность этих реакций заключается в том, что они имеют тенденцию к самоускорению и взрыву. Оказалось, что небольшое изменение параметров (концентрации, температуры, введение посторонних веществ, изменение размеров реакционного аппарата) приводит к резкому скачкообразному росту скорости. Термин «разветвление» означает стадию размножения активных центров. Для реакций такого типа при описании кинетики процесса вводят фактор разветвления цепи f . Изменения концентрации активных частиц в этом случае будет выражаться уравнением:

$$dn/dt = w_i - (g - f) n = w_i + \phi t,$$

где $\phi = f - g$. Выражение для скорости цепных разветвленных реакций носит название уравнения Семенова и имеет вид: $w = A \exp(\phi t)$. Концентрация активных частиц не принимает стационарного значения, а непрерывно нарастает. Соответственно, растет и скорость процесса, что приводит к

самовоспламенению и взрыву (рис.3.4, кривая 2). Самоускорение разветвленных цепных реакций обусловлено переходом энергии экзотермических реакций в химическую энергию активных частиц. Другая вероятность - переход энергии экзотермической химической реакции в кинетическую энергию частиц и рост температуры в случае, если скорость разогрева смеси превышает скорость отвода тепла от реактора. Повышение температуры приводит к ускорению реакции, повышению интенсивности тепловыделения, дальнейшему росту температуры и скорости реакции. Как следствие этих действий наблюдается тепловой взрыв. Для всех разветвленных цепных реакций характерно наличие нижнего и верхнего пределов самовоспламенения. Их происхождение определяется переходами через граничное условие $f = g$. В случае газозфазных реакций при низком давлении диффузия переносчиков цепи и их гибель обуславливает неравенство $g \geq f$, и реакция практически не наблюдается. При переходе через граничное условие $f = g$ происходит самоускорение реакции и самовоспламенение смеси. С ростом температуры область самовоспламенения расширяется, т.к. фактор f , характеризующий энергоемкую реакцию разветвления, с ростом температуры возрастает значительно, а фактор g от температуры зависит слабо. Разветвлено-цепные реакции могут протекать стационарно, если $f \geq g$. Разность этих значений такова, что вся реакция протекает за доли секунды.

Реакции с вырожденным разветвлением.

Отличительной особенностью реакций такого типа является длительное во времени нарастание скорости реакции с последующим выходом на стационарный режим. Скорость реакций описывается уравнением Н.Н. Семенова, но значение ϕ имеет малую величину. Для таких реакций не наблюдается переход в режим самовоспламенения или взрыва.

Диаграмма изменения скорости процессов с вырожденным разветвлением цепи (1) и разветвленного цепного (2)

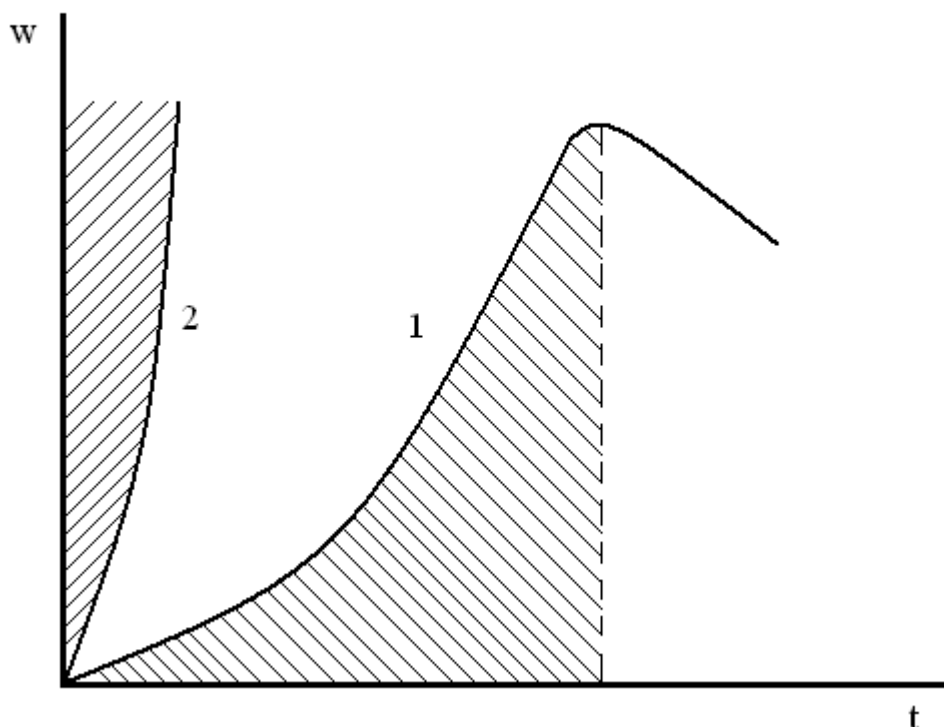


Рис.3.4. Диаграмма изменения скорости процессов с вырожденным разветвлением цепи (1) и разветвленного цепного (2) для сероводорода. Заштрихованные площади - количество реагентов, прореагировавших к моменту времени t .

Скорость реакции с вырожденным разветвлением первоначально возрастает, затем достигает максимума, и незначительно падает. В таком режиме процесс может протекать достаточно долго. Механизм реакции с вырожденным разветвлением наблюдается в тех случаях, когда в результате инициирования реакции образуется промежуточная активная частица, которая может участвовать в двух процессах - развития цепи и образования побочного стабильного продукта. По истечению начального времени, когда произошло накопление промежуточного радикала, скорость его участия в образовании побочного продукта возрастает, и реакция цепного процесса падает. Этому механизму отвечает ниспадающая часть кривой на рис 3.4.

Газы, содержащие сероводород, являются сложными системами. Характер протекания процесса будет определяться составом смеси. Цепная реакция горения водорода протекает по типу разветвленных реакций. Самовоспламенение смеси $H_2 + O_2$ происходит в интервале концентрации водорода, равной 4-94% (вес). Для системы $H_2S + O_2$ самовоспламенение возможно в интервале концентраций H_2S , равной 4,3-45,5%.

В работах академиков Н.Н.Семенова, и Н.М.Эмануэля было показано, что реакция горения сероводорода может протекать по различным механизмам в зависимости от условий её осуществления. При температурах 250 - 300 °С она протекает как вырожденно - разветвленная цепная реакция и самовоспламенение смеси не происходит ни при каких концентрациях H_2S . При температурах 350 - 400°С и выше наблюдаются нижний и верхний пределы самовоспламенения. В этом случае механизм процесса характеризуется как разветвленная цепная реакция.

Сероводород является высококоррозионным газом. При горении он негативно воздействует на металл реактора, что приводит к интенсивной коррозии и разрушению. Помимо термического воздействия на металл возникают дополнительно два вида разрушения, вызываемые водородной и серной коррозией. Водородная коррозия вызывает хрупкость металла. В условиях повышенной температуры водород, который образуется при диссоциации H_2S , на поверхности металла котла диффундирует в решетку металла и растворяется в нем. Происходит химическое взаимодействие водорода с карбидной составляющей стали. При снижении температуры из-за уменьшения растворимости водород стремится перейти в газообразное состояние внутри металла. В этом случае в металле возникают большие напряжения, приводящие к необратимой хрупкости. Сернистый ангидрид (SO_2) и сероводород (H_2S) являются агрессивными веществами. Наиболее активным компонентом при высокотемпературной газовой коррозии является сероводород. В результате коррозии черных металлов в сернистом газе при температурах 300 °С и выше образуется слоистая окалина, состоящая из FeS , FeO и Fe_3O_4 . Особую опасность

представляет совместное присутствие сернистых соединений и водорода. Такая смесь образуется при переработке нефти и при сжигании сероводорода. При температуре 300 °С сероводород начинается растворяться в металле, что приводит к сероводородному растрескиванию. При остановке котла сероводород начинает диффундировать из верхних слоев металла. При этом в металле возникают разрушительные - до 20 МПа напряжения. Особенно интенсивно разрушаются сварные соединения. В котлах-реакторах отдельные части агрегата соприкасаются с серосодержащими газами, нагретыми до температуры 800-1200 °С. Металл покрывается язвами, паутина трещин от сварных швов идет в обечайку барабана. Начинается активное выпадение жидких сернокислых соединений и коррозия, из-за чего полностью разрушаются части котла.

3.4. Реконструкция установки WSA на ЗАО «РНПК»

Негативное воздействие сероводородных и сернистых газов на металл котла, особенно в рабочей его части, серьезно влияет на срок и объем ремонта котла – фактор снижения межремонтного пробега достигает 30-50%. Даже незначительные отклонения от норм технологического режима могут привести к условиям, когда агрегат придет в аварийное состояние за несколько дней. Попросту говоря, сероводород, и продукты его горения «разъедают» котел, вплоть до полного разрушения. При этих условиях параллельно развиваются процессы наводороживания металла, что и вызывает охрупчивание и образование очагов разрушения конструкции. В настоящее время российские специалисты работают над созданием конструкций печей-реакторов отечественного производства.

Существующие серийно выпускаемые котлы для сжигания сероводорода на производствах серной кислоты – это в основном двухбарабанные котлы. Связано это с тем, что специально для процесса сжигания сероводорода котлов не проектировалось, а приспособлялись уже существующие газомазутные. Исследование факельного сжигания сероводорода показало: хорошего

дожигания можно добиться, если обеспечить хорошее предварительное перемешивание с осушенным, подогретым воздухом, достаточную длину факела и высокую температуру в его корне. В конструкции котла обеспечивается полное окисление газов H_2S за счет подачи строго фиксированного избытка воздуха $\alpha=1,2-1,3$. Воздух, подаваемый в горелку необходимо подогревать - это условие выполняется за счет внешнего кожуха котла – подаваемый воздух подогревается от корпуса.

Наиболее современной российской разработкой считается котёл ПКС-15-4,0. Данный котел разработан для Рязанского НПК, взамен демонтируемого котла производства ОАО «Белэнергомаш». В таблице 6 представлены его основные технические характеристики.

Таблица 3.3. Основные характеристики котла сжигания ПКС-15-4,0 для сероводорода.

№	Наименование параметра	Разм.	Величина
1	Максимальный расход основного топлива H_2S	нм ³ /ч	2000
2	Диапазон изменения расхода основного топлива	%	30-100
3	Температура уходящих газов на выходе из котла	°C	(400-420)
4	Максимальный расход топливного газа РНПК при минимальной нагрузке H_2S (30%)	нм ³ /ч	660
5	Избыток топлива в топке		1,2
6	Давление насыщенного пара	МПа	4,5
7	Температура пара	°C	257
8	Номинальная паропроизводительность	т/ч	12,5
9	Температура питательной воды после деаэратора	°C	104
10	Аэродинамическое сопротивление котла	Па	920
11	Вес металла под давлением	т	27,5
12	Вес металла котла	т	30
13	Габариты котла с площадками обслуживания: Длина Ширина Высота	м	13,710 6,230 6,550

Топочная часть состоит из 48 D-образных радиационных контуров. Испарительная часть – из 18 пакетов и 6 ширм в каждом, аналогичной формы. Для обеспечения полного сжигания сероводорода и предотвращения сероводородного растрескивания материала котла топка на 1 м от горелки покрыта футеровкой. Недогоревший сероводород на раскалённой футеровке окисляется до оксидов серы. В котле нет слабонаклонных или горизонтальных

участков, на которых возможны циркуляционные аварии из-за расслоения потока.

Общий вид котла ПКС-15 для
сжигания сероводородных газов

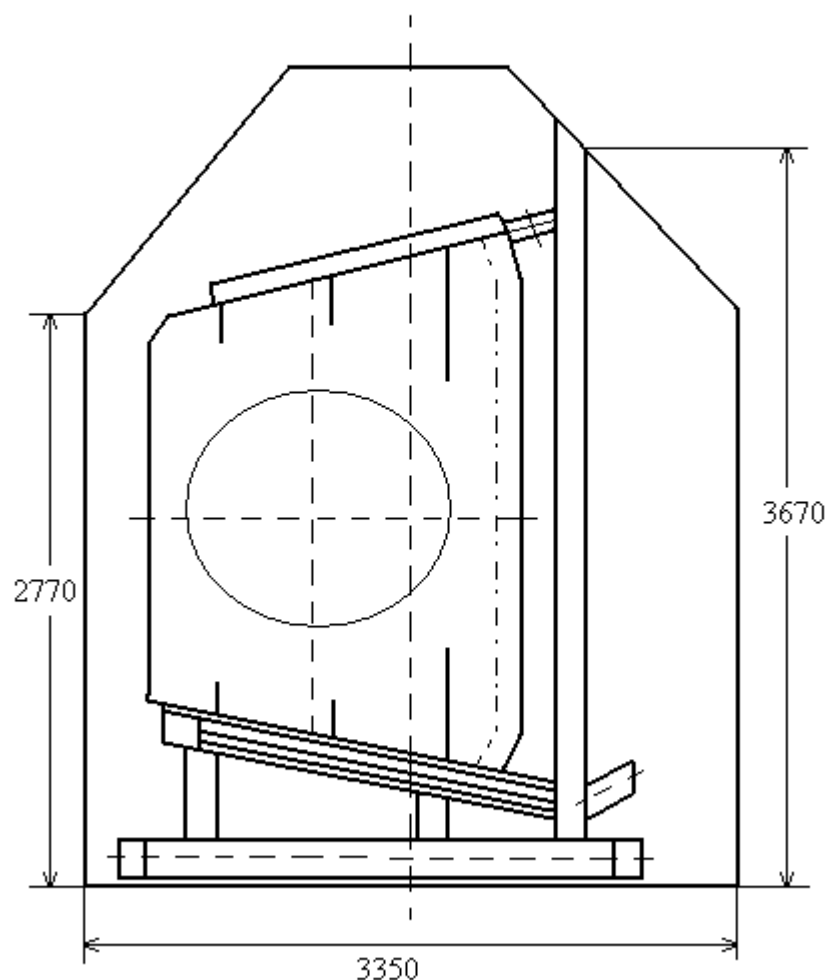


Рис.3.5. Общий вид котла ПКС-15 для сжигания сероводородных газов.

Конструкция котла прошла заводские испытания и рекомендована для замены датских агрегатов при проведении ремонта оборудования. Технологическое требование поддержания температуры дымовых газов за котлом в пределах 400-420 °С, осуществляется подтопкой природным или попутным газом. От применения газового байпаса отказались, т.к. при открытом байпасе дымовые газы в конвективной части захлаживаются и

начинается реакция с выделением серы, осаждающейся на трубках конвективного пучка и вызывающей их интенсивную коррозию. Сжигание топлив, имеющих столь различные теплотворные способности, объемы воздуха, необходимых для горения и колебания самого состава топлива требует специальной модифицированной горелки и топки. Тщательная проработка данного вопроса с зарубежными партнерами холдинга позволила им сконструировать специально горелку, топка котла выполнена с частичной футеровкой. Пол топки закрыт огнеупорным кирпичом. Котел для сжигания сероводородсодержащих газов создан для ЗАО «РНПК» взамен аварийно разрушенного.

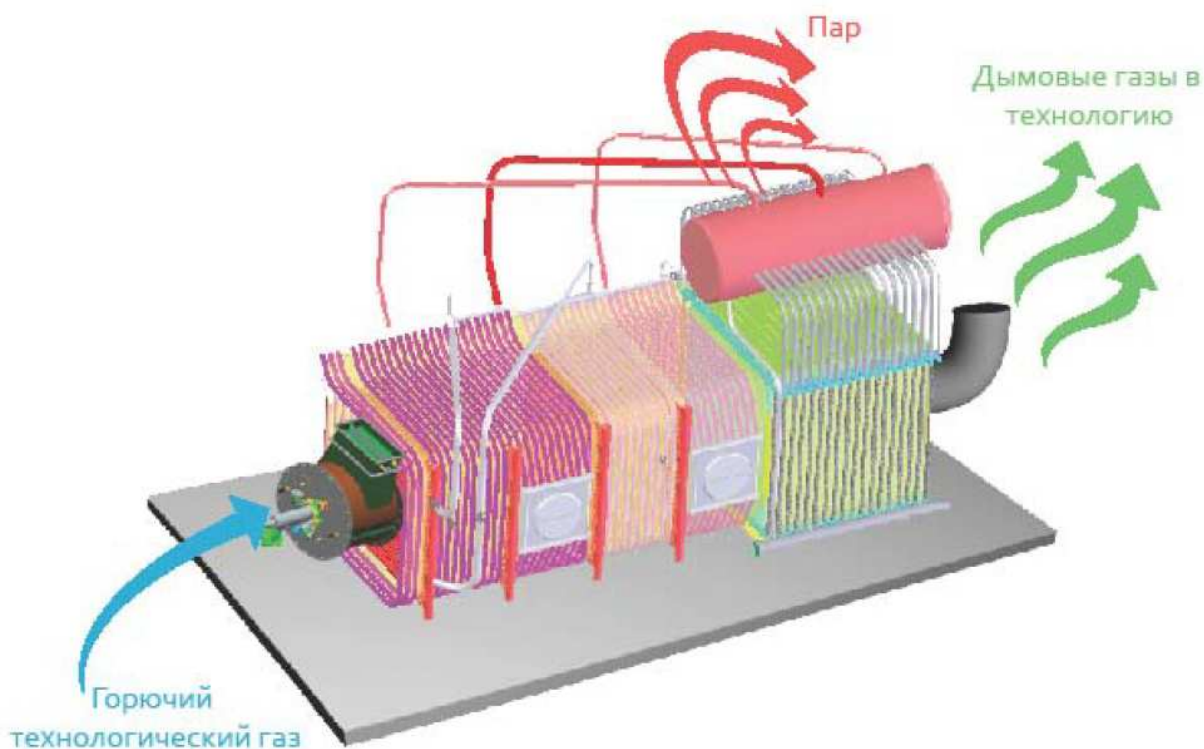


Рис.3.6. Котел ПКС-15-4.0 конструкции ООО «Энергетические машины».

Котел ПКС-15 пролетного типа. Насыщенный пар из барабана котла поступает в центральный пароперегреватель, где догревается до требуемой температуры. Все поверхности нагрева набираются из D- образных контуров. Для исключения протечек продуктов горения котел снаружи закрыт наружной

обшивкой, под которую подается воздух на горение. Это позволяет достигнуть максимального сжигания сероводорода и общего КПД котла.

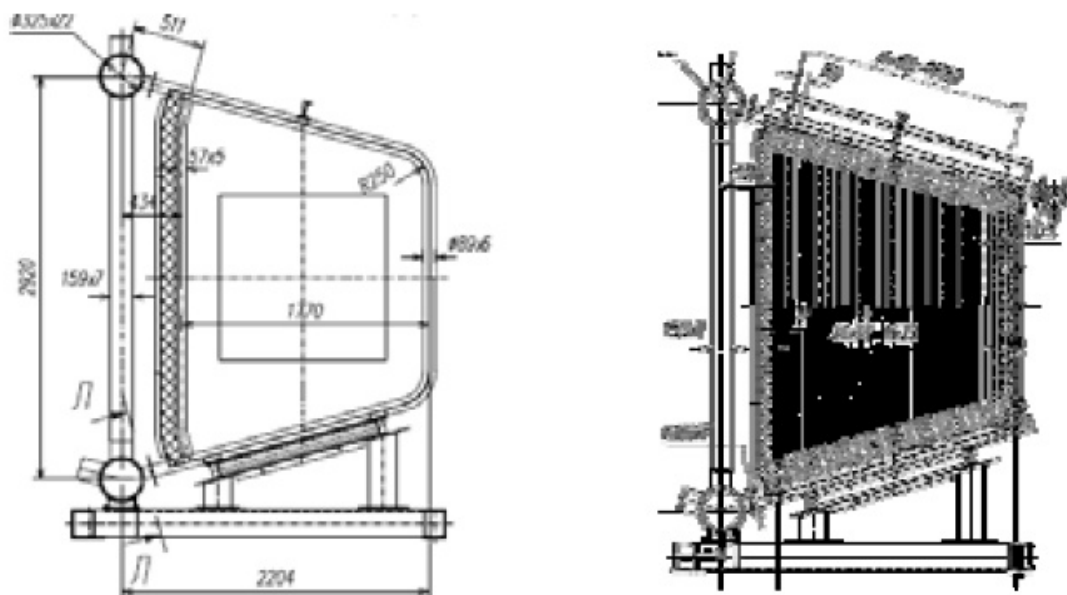


Рис.3.7. D-образные контур и топочная ширма котла ПКС-15-4.0

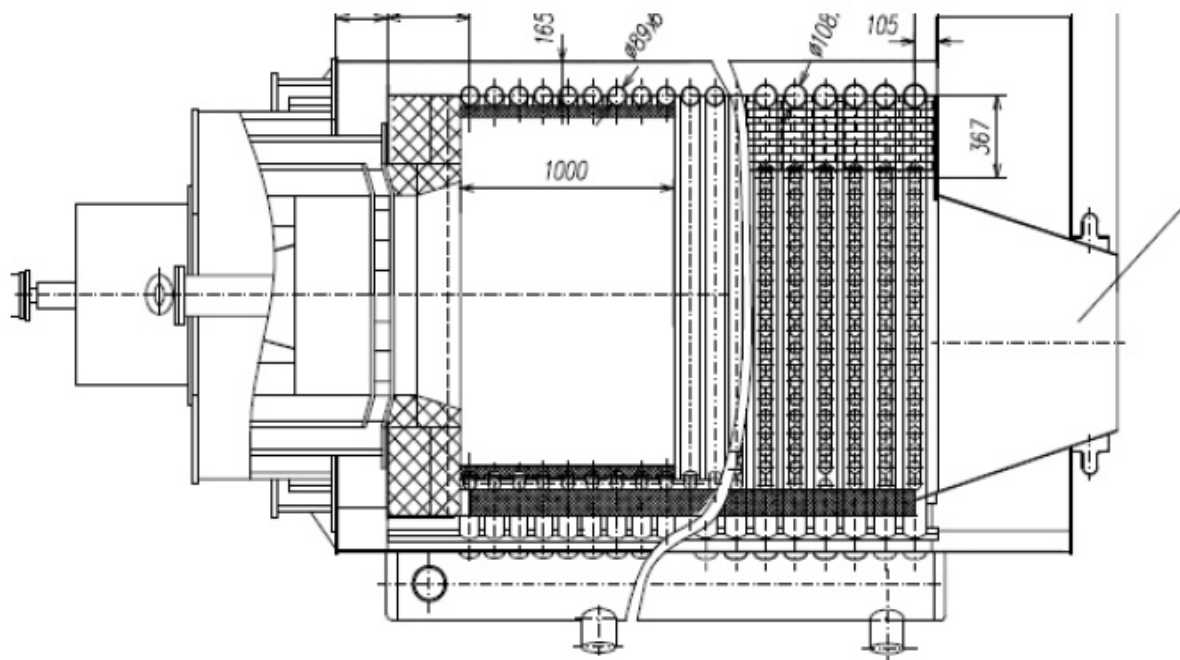


Рис.3.8. Частично футерованная топка котла.

3.5. Расчёт ВСА-установки НПЗ компании ТНК-ВР, г.Рязань

3.5.1. Исходные данные

Цель: произвести материальный и тепловой расчёты сжигания сероводородсодержащего газа сложного состава на установке WSA компании «Haldor Topsoe» с условием применения котла сжигания ПКС-15-4,0 конструкции ООО «Энергетические машины». Основные характеристики котла приведены в таблице 6. Характеристики поступающего на сжигание газа приведены в таблицах 4, 5. Для расчета принимаем среднюю концентрацию газов, поступающих с разных блоков.

Табл.3.4. Исходный состав газа.

Компонент	Количество, об. %
Сероводород	80
Аммиак	8
Углекислый газ	4,47
Углеводороды (в расчёте принимается как этан C_2H_6)	0,5
Вода	7,03

Газ поступает в количестве $2500 \text{ м}^3/\text{час}$ при температуре $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Температуру горения сероводорода принимаем за $1565 \text{ }^\circ\text{C}$, что обеспечивается избытком воздуха $\alpha=1,3$, с последующей проверкой температуры по данным теплового баланса. На сжигание подаётся воздух с температурой $25 \text{ }^\circ\text{C}$ при относительной влажности $\phi=70 \text{ \%}$.

При расчёте материального и теплового балансов печи буквенные обозначения снабжены индексами. Верхние левые цифровые индексы обозначают:

1 – поступающий газ,

- 2 – воздух,
- 3 – горение,
- 4 – образовавшийся газ,
- 5 – потери тепла в окружающую среду.

Нижние правые индексы показывают, какая из составных частей рассматривается. Отсутствие индекса означает, что рассматривается вся совокупность, определяемая левым верхним индексом.

3.5.2. Материальный расчёт

1) Количество газов, поступающих на сжигание.

Количество сероводорода:

$${}^1V_{H_2S} = {}^1V * {}^1C_{H_2S} = \frac{2500 * 80}{100} = 2000 \text{ нм}^3/\text{ч}$$

Или

$${}^1V_{H_2S} = 2000 * 1,539 = 3078 \text{ кг/ч},$$

Где 1,539 – плотность сероводорода, кг/нм³.

Количество аммиака:

$${}^1V_{NH_3} = {}^1V * {}^1C_{NH_3} = \frac{2500 * 8}{100} = 200 \text{ нм}^3/\text{ч}$$

Или

$${}^1V_{NH_3} = 200 * 0,7723 = 154,46 \text{ кг/нм}^3$$

Где 0,7723 – плотность аммиака, кг/нм³.

Количество углекислого газа:

$${}^1V_{CO_2} = {}^1V * {}^1C_{CO_2} = \frac{2500 * 4,47}{100} = 111,75 \text{ нм}^3/\text{ч}$$

Или

$${}^1V_{CO_2} = 111,75 * 1,9769 = 220,91 \text{ кг/нм}^3$$

Где 1,9769 – плотность углекислого газа, кг/нм³.

Количество углеводородов:

$$^1V_{C_2H_6} = ^1V * ^1C_{C_2H_6} = \frac{2500 * 0,5}{100} = 12,5 \text{ нм}^3/\text{ч}$$

Или

$$^1V_{C_2H_6} = 12,5 * 1,342 = 16,78 \text{ кг/нм}^3$$

Где 1,342 – плотность этана, кг/нм³.

Количество паров воды:

$$^1V_{H_2O} = ^1V * ^1C_{H_2O} = \frac{2500 * 7,03}{100} = 175,75 \text{ нм}^3/\text{ч}$$

Или

$$^1V_{H_2O} = 175,75 * 0,9948 = 174,84 \text{ кг/нм}^3,$$

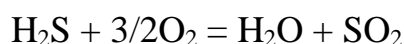
где 0,9948 – плотность воды, кг/нм³.

Таблица 3.5. Состав влажного газа, поступающего на сжигание.

Компонент	Объём, нм ³ /ч	Масса, кг/ч	% по объёму	% по массе
Сероводород	2000	3078	80	84,44
Аммиак	200	154,46	8	4,24
Углекислый газ	111,75	220,91	4,47	6,06
Этан	12,5	16,78	0,5	0,46
Пары воды	175,75	174,84	7,03	4,8
Итого	2500	6345	100	100

2) Масса кислорода, необходимая для сжигания газа, и массы образующихся продуктов сгорания по реакциям

Сероводород

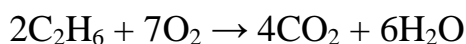


$$^3m_{O_2} = \frac{m_{H_2S} * 3/2M_{O_2}}{M_{H_2S}} = \frac{3078 * 3/2 * 32}{34,09} = 4333,94 \text{ кг/ч}$$

$$^3m_{SO_2}^1 = \frac{m_{H_2S} * 3/2 M_{SO_2}}{M_{H_2S}} = \frac{3078 * 64.07}{34.09} = 5784,91 \text{ кг/ч}$$

$$^3m_{H_2O}^1 = \frac{m_{H_2S} * M_{H_2O}}{M_{H_2S}} = \frac{3078 * 18.02}{34.09} = 1627,03 \text{ кг/ч}$$

Углеводороды (этан)

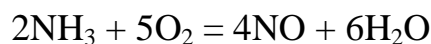


$$^3m_{O_2}^1 = \frac{m_{C_2H_6} * 7 * M_{O_2}}{2 * M_{C_2H_6}} = \frac{16,78 * 7 * 32}{2 * 30.07} = 68,36 \text{ кг/ч}$$

$$^3m_{CO_2}^1 = \frac{m_{C_2H_6} * 4 * M_{CO_2}}{2 * M_{C_2H_6}} = \frac{16,78 * 4 * 44.01}{2 * 30.07} = 49,12 \text{ кг/ч}$$

$$^3m_{H_2O}^1 = \frac{m_{C_2H_6} * 6 * M_{H_2O}}{2 * M_{C_2H_6}} = \frac{16,78 * 6 * 18.02}{2 * 30.07} = 30,17 \text{ кг/ч}$$

Аммиак



$$^3m_{O_2}^1 = \frac{m_{NH_3} * 5 * M_{O_2}}{4 * M_{NH_3}} = \frac{154,46 * 5 * 32}{4 * 17.03} = 362,8 \text{ кг/ч}$$

$$^3m_{NO}^1 = \frac{m_{NH_3} * 4 * M_{NO}}{4 * M_{NH_3}} = \frac{154,46 * 4 * 30.01}{4 * 17.03} = 272,19 \text{ кг/ч}$$

$$^3m_{H_2O}^1 = \frac{m_{NH_3} * 6 * M_{H_2O}}{4 * M_{NH_3}} = \frac{154,46 * 6 * 18.02}{4 * 17.03} = 245,16 \text{ кг/ч}$$

Таблица 3.6. Масса получающихся продуктов.

Сгоревший компонент	Получено, кг/ч			
	SO ₂	H ₂ O	CO ₂	NO
Сероводород	5784,91	1627,03	-	-
Этан	-	30,17	49,12	-
Аммиак	-	245,19	-	272,19
Итого	5784,91	1902,39	49,12	272,19

Таблица 3.7. Расход кислорода на сжигание компонентов.

Наименование компонента	Расход кислорода, кг/ч
Сероводород	4333,94
Этан	68,36
Аммиак	362,8
Итого	4765,1

3) Кислород, подаваемый для сжигания газов

$$^2m_{O_2} = \alpha \sum^3 m_{O_2} = 1,3 * 4765,1 = 6194,63 \text{ кг/ч}$$

Масса сухого воздуха, поступающего в печь

$$^2m_{\text{сух}2} = \frac{m_{O_2} * 100}{C_{O_2}} = \frac{6194,63 * 100}{23.2} = 26700,99 \text{ кг/ч}$$

Где $^2C_{O_2}$ – концентрация кислорода в воздухе, % по массе.

Объём кислорода, поступающего в печь

$$^2v_{O_2} = ^2m_{O_2}/\rho_{O_2} = 6194,63/1,429 = 4334,94 \text{ нм}^3/\text{ч},$$

Где 1,429 кг/м³ – плотность кислорода

4) Количество паров воды в воздухе

$$^2m_{H_2O} = ^2m_{\text{сух}} * d_{\text{возд}} = 26700,99 * 0,00756 = 201,86 \text{ кг/ч}$$

$$^2v_{H_2O} = 186,33/0,803 = 251,38 \text{ нм}^3/\text{ч}$$

5) Азот воздуха

$$^2m_{N_2} = ^2m_{\text{сух}} * 76,8/100 = 26700,99 * 76,8/100 = 20506,36 \text{ кг/ч},$$

Где 76,8 – доля азота в воздухе (принимаем упрощённый состав воздуха без дополнительных примесей)

$$^2v_{N_2} = ^2m_{N_2}/\rho_{N_2} = 20506,36/1,251 = 16392 \text{ нм}^3/\text{ч},$$

Где 1,251 кг/м³ – плотность азота

Таблица 3.8. Сводный материальный баланс печи для сжигания сероводородсодержащей газовой смеси.

Приход			Расход		
статья	кг/ч	нм ³ /ч	статья	кг/ч	нм ³ /ч
Сероводородный газ			Сернистый газ		
H ₂ S	3078	2000	SO ₂	5784,91	1976,4
CO ₂	220,91	111,75	CO ₂	270,03	136,59
C ₂ H ₆	16,78	12,5	O ₂	4765,1	3334,57
H ₂ O	174,84	175,75	H ₂ O	1902,3	1912,35

NH ₃	154,46	200	NO	272,19	203,13
Итого	6345	2500	N ₂	20506,36	16392
Воздух			Всего	33500,89	23955,04
O ₂	6194,63	4334,94			
N ₂	20506,36	16392			
H ₂ O	201,86	251,38			
Итого	26902,85	20978,32			
Всего	33247,85	23478,32	Погрешность 0,76 %		

3.5.3. Тепловой расчёт

Приход тепла.

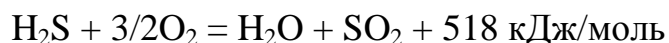
1) Тепло поступающего газа

$${}^1Q = ({}^1m_{\text{H}_2\text{S}} \cdot {}^1c_{\text{H}_2\text{S}} + {}^1m_{\text{CO}_2} \cdot {}^1c_{\text{CO}_2} + {}^1m_{\text{C}_2\text{H}_6} \cdot {}^1c_{\text{C}_2\text{H}_6} + {}^1m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot {}^1c_{\text{H}_2\text{O}} + {}^1m_{\text{NH}_3} \cdot {}^1c_{\text{NH}_3}) \cdot t = (3078 \cdot 1.006 + 220,91 \cdot 0.838 + 16,78 \cdot 1.663 + 174,84 \cdot 4.2 + 154,46 \cdot 2.24) \cdot 25 = 109745,5 \text{ кДж/ч}$$

2) Тепло воздуха

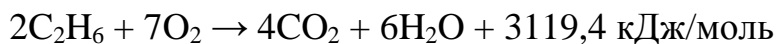
$${}^2Q = {}^2m_{\text{возд}} \cdot I_{\text{возд}} = 26902,85 \cdot 34.12 = 917925 \text{ кДж/ч}$$

3) Теплота сгорания сероводорода

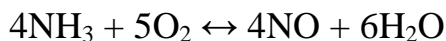


$${}^3Q_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{S}} \cdot 1000 \cdot q_{\text{ст}}}{M_{\text{H}_2\text{S}}} = \frac{3078 \cdot 1000 \cdot 518}{34.09} = 46770431 \text{ кДж/ч}$$

4) Теплота сгорания остальных газов



$$^3Q_{\text{C}_2\text{H}_6} = \frac{m_{\text{C}_2\text{H}_6} * 1000 * q_{\text{т}}}{M_{\text{C}_2\text{H}_6}} = \frac{16,78 * 1000 * 3119,4}{33,07} = 1582334 \text{ кДж/ч}$$



$$^3Q_{\text{NH}_3} = \frac{m_{\text{NH}_3} * 1000 * q_{\text{т}}}{M_{\text{NH}_3}} = \frac{154,46 * 1000 * 1530,28}{17,03} = 13879451 \text{ кДж/ч}$$

$$^3Q = 46770431 + 1582334 + 13879451 = 62232216 \text{ кДж/ч}$$

Общий приход тепла

$$Q_{\text{пр}} = ^1Q + ^2Q + ^3Q = 109745,5 + 917925 + 62232216 = 63259886,5 \text{ кДж/ч}$$

Расход тепла.

1) Тепло, уносимое с технологическим газом

$$^4Q = (^4m_{\text{SO}_2} * ^4c_{\text{SO}_2} + ^4m_{\text{O}_2} * ^4c_{\text{O}_2} + ^4m_{\text{CO}_2} * ^4c_{\text{CO}_2} + ^4m_{\text{NO}} * ^4c_{\text{NO}} + ^4m_{\text{N}_2} * ^4c_{\text{N}_2}) * ^4t + ^4m_{\text{H}_2\text{O}} * ^4i_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$^4Q = (5784,91 * 0,724 + 4765,1 * 0,977 + 270,03 * 1,013 + 272,19 * 1,028 + 20506,36 * 1,068) * 410 + 1902,39 * 4648 = 21674452 \text{ кДж/ч}$$

2) Потери тепла в окружающую среду

По заводским данным потери тепла составляют 15 % от общего количества тепла.

$$^5Q = Q_{\text{пр}} * 15/100 = 63259886,5 * 15/100 = 9488983 \text{ кДж/ч}$$

3) Тепло на нагрев пара.

Количество пара, подаваемого на нагрев, неизвестно.

$$Q_{\text{пар}} = 63259886,5 - 21674452 - 9488983 = 32096451,5 \text{ кДж/ч}$$

Потери тепла при циркуляции при образовании пара по заводским данным составляют 2 % от общего количество теплоты на нагрев пара.

$$Q_{\text{п2}} = 2 * 32096451,5 / 100 = 641929 \text{ кДж/ч}$$

Следовательно, количество теплоты пара вычисляем по разнице.

$$Q_{\text{пар2}} = 32096451,5 - 641929 = 31454522,5 \text{ кДж/ч}$$

Количество пара на нагрев определяем по формуле

$$Q_{\text{пар}} = c_{\text{в}} m_{\text{в}} (t_{\text{в}}^2 - t_{\text{в}}^1) + L m_{\text{в}} + c_{\text{п}} m_{\text{п}} (t_{\text{п}}^2 - t_{\text{п}}^1)$$

Масса воды равна массе пара, т.к. система замкнута.

$$m = \frac{31454522,5}{4,183(100 - 40) + 2260 + 3,935(257 - 100)} = 10053,4 \text{ кг/ч}$$

Где $c_{\text{п}}$ – удельная теплоёмкость водяного пара при давлении 4,5 МПа, $c_{\text{п}} = 3,935 \text{ кДж/кг*К}$, $c_{\text{в}} = 4,183 \text{ кДж/кг*К}$ – удельная теплоёмкость воды, $L = 2260 \text{ кДж/кг}$ – удельная теплота парообразования.

Таблица 3.9. Сводный тепловой баланс.

Приход			Расход		
статья	кДж/ч	%	статья	кДж/ч	%
С газом	109745,5	0,17	С отходящими газами	21674452	34,26
С воздухом	917925	1,45	Потери тепла	9488983	15
От сгорания газа	62232216	98,38	Нагрев пара	31454522,5	49,72
			Потери тепла при циркуляции при образовании пара	641929	1,02
всего	63259886,5	100	всего	63259886,5	100

4. Безопасность и экологичность производства

4.1. Выбор и краткое описание объекта анализа

В качестве объекта анализа выбран установка WSA по получению серной кислоты из серосодержащего отходящего газа, которая действует на ЗАО «Нефтеперерабатывающий завод» компании ТНК-ВР в г. Рязань. Установка состоит из следующих основных элементов: печь для сжигания газа, контактный аппарат, конденсатор, ёмкости для хранения товарной серной кислоты.

4.2. Анализ потенциальной опасности установки WSA для персонала и окружающей среды

4.2.1. Анализ потенциально опасных и вредных производственных факторов

Производство серной кислоты из сероводородсодержащего газа является вредным производством. Согласно ГОСТ 12.0.003-74 опасные и вредные производственные факторы делятся на четыре группы: физические, химические, биологические и психофизические.

Опасные физические факторы возникают при работе оборудования. В данном производстве такими факторами могут быть повышенная температура воздуха и рабочих поверхностей (печь, контактный аппарат, пароперегреватель), повышенный уровень шума (трубопровод, насосы, компрессоры, печь), повышенные значения напряжения электрического тока (насосы, компрессоры).

Опасные химические факторы обусловлены применением вредных химических веществ.

Таблица 4.1. Опасные химические факторы.

Наименование вещества	Класс опасности	ПДК в воздухе рабочей зоны	Характер токсичного действия
Серная кислота	2	1,0 мг/м ³	Серная кислота и олеум — очень едкие вещества. Они поражают кожу, слизистые оболочки, дыхательные пути (вызывают химические ожоги). При вдыхании паров этих веществ они вызывают затруднение дыхания, кашель, нередко — ларингит, трахеит, бронхит.
Сероводород	2	10 мг/м ³	Очень токсичен. Вдыхание воздуха с небольшим содержанием сероводорода вызывает головокружение, головную боль, тошноту, а со значительной концентрацией приводит к коме, судорогам, отёку лёгких и даже к летальному исходу. При высокой концентрации однократное вдыхание может вызвать мгновенную смерть.
Сероводород в смеси с углеводородами	1	3 мг/м ³	Сероводород в смеси углеводородами (C ₁ -C ₅) имеет ПДК 3 мг/м ³ . Известно большое число тяжелых и молниеносных отравлений этими газовыми смесями.
Природный газ	4		Нетоксичен и неопасен для здоровья человека. Взрывоопасен при концентрации в воздухе от 4,4 % до 17 %. Наиболее взрывоопасная концентрация 9,5 %. Является наркотиком; действие ослабляется ничтожной растворимостью в воде и крови.
Аммиак	4	20 мг/м ³	Он высоко токсичен для организма, в организме большая часть аммиака в ходе орнитинового цикла конвертируется печенью в более безвредное и менее токсичное соединение — карбамид (мочевину). Мочевина затем выводится почками, причём часть мочевины может быть конвертирована печенью или почками обратно в аммиак.

Опасные биологические факторы не характерны для химических производств. К опасным психофизическим и вредным факторам относятся физические и нервно-психические перегрузки.

4.2.2. Анализ возможности возникновения чрезвычайных ситуаций

Установка WSA для получения серной кислоты установлена на заводе «ТНК-ВР», расположенного территориально в г. Рязань. Для Рязанской области характерны наиболее опасные природные явления:

- весенние паводки (при неблагоприятном протекании весеннего половодья возможно подтопление части территории 9 муниципальных районов области и территории областного центра;
- лесные и торфяные пожары - (при неблагоприятном протекании летнего пожароопасного периода наиболее опасными в пожарном отношении являются леса 11 северных и центральных районов области).

Причины возможных аварий и пожаров.

Смесь сероводорода с кислородом взрывоопасна. Сероводород – горючий газ с концентрационными пределами от 4,3-45,5%. Кроме того, как рассматривалось в разделе 3.3.2 возможно течение реакции горения сероводорода по вырожденно разветвлённому механизму, что приводит к резкому повышению температуры и возможным пожару и взрыву.

4.2.3. Анализ воздействия объекта на окружающую среду

Технология WSA компании Haldor Topsoe является экологически безопасной. В процессе производства отсутствуют сточные воды, отсутствуют побочные продукты. Отходящие газы содержат минимальное количество вредных для окружающей среды газов. Очищенный выбрасываемый газ выпускается в дымовую трубу и содержит менее 10 ppm триоксида серы. Также следует отметить эффективное использование тепла реакции как поток

перегретого пара, который применяется для выработки электроэнергии, что делает данную установку энергетически независимой.

4.3. Классификация производства

Таблица 4.2. Классификация производства.

Показатель	Значение показателя	Обоснование показателя	Нормативно-технический документ
Категория производства по взрывопожарной опасности	А	Горючие газы	НПБ 105-95
Степень огнестойкости зданий и сооружений	II	Железобетонные конструкции	СНиП 21.01-97
Класс взрыво- и пожароопасной зоны в помещении или у наружных установок	2	Не категоризируется	ПУЭ
Характеристика среды помещений		Химически активная среда	ГОСТ 12.1.011-78
Группа производственного процесса по санитарной характеристике	IIIа	При воздействии веществ 1-ого и 2-ого классов опасности	ПУЭ
Санитарный класс производства	1	Производство по переработке нефти, попутного нефтяного и природного газа. При переработке углеводородного сырья с содержанием соединений серы выше 1 % (весовых) санитарно-защитная зона должна быть обоснованно увеличена.	СанПиН 2.2.1./2.1.1.1031-01

4.4. Мероприятия по производственной санитарии

4.4.1. Микроклимат производственных помещений

Категория тяжести работ в данном цехе - Па. Согласно данной категории на основе СанПиНа 2.2.4.548-96 определяются допустимые параметры микроклимата.

Таблица 4.3. Микроклимат производственных помещений.

Период года	Температура, °С	Температура поверхности, °С	Относительная влажность, %	Скорость движения воздуха, м/сек
Холодный	17-23	16-24	15-75	0,1-0,3
Тёплый	18-27	17-28	15-75	0,1-0,4

4.4.2. Вентиляция и отопление

Для создания требуемых параметров микроклимата в производственном помещении применяют системы вентиляции и кондиционирования воздуха, а также различные отопительные устройства. Вентиляция представляет собой смену воздуха в помещении, предназначенную поддерживать в нем соответствующие метеорологические условия и чистоту воздушной среды. В данном цехе оптимальной является общеобменная приточно-вытяжная вентиляция. По отоплению требуемые параметры микроклимата поддерживает паровое отопление.

4.4.3. Производственное освещение

Безопасность труда в наибольшей степени зависит от правильно организованного естественного и искусственного освещения. На данном производстве разряд работ: IV, подразряд В (средней точности). Норма освещённости при искусственном освещении при системе общего освещения –

200 лк, коэффициент естественного освещения КЕО – 0,9 %. Искусственное освещение обеспечивают светильники дневного света, установленные рядами на потолке.

4.4.4. Защита от шума и вибрации

Предельно-допустимый уровень (ПДУ) шума в данном цехе – 80 дБ. Основные источники шума: котёл для сжигания газов, трубопровод, насосы, компрессоры, вентиляторы.

Защиту от шума строительно-акустическими методами проектируют на основании акустического расчета. Для снижения уровня шума применяются следующие средства:

- а) Звукоизоляция с помощью ограждающих конструкций; уплотнение по периметру притворов окон, ворот, дверей; устройство звукоизолированных кабин наблюдения и дистанционного управления;
- б) Звукопоглощающие конструкции и экраны;
- в) Глушители шума, н-р футеровка котла сжигания (печи).

4.4.5. Средства индивидуальной защиты

С целью обеспечения безопасности все работающие в данном цехе имеют следующую спецодежду.

Таблица 4.4. Средства индивидуальной защиты.

№ пп	Код продукции	Наименование продукции	ГОСТ, ТУ	Маркировка изделия по защитным свойствам в соответствии с ГОСТ 2.4.103-83	Назначение и защитные свойства изделия
1	2	3	4	5	6
1	8503110303	Куртки мужские на утеплённой подкладке	ГОСТ 12.4.084- 80 Тип В	тн	Предназначены в качестве одежды для работы в условиях пониженных температур

1	2	3	4	5	6
2	8503110303	Костюм мужской	ГОСТ 27652-88	кк	Для защиты от кислот и щелочей

3	8503110303	Костюм мужской	ГОСТ 3545-81	К 50	Для слесарей по ремонту оборудования
4	8503110303	Костюм женский	ГОСТ 27574-87	№ 1 и 3	Для защиты от общих загрязнений и механических воздействий
5	8503110303	Костюм мужской	ТУ 1708.122-80	Тр тн	Для электросварщиков
6	8503110303	Специальная обувь	ГОСТ 12.4.127-83	КК к 80 3	Для защиты от растворов кислот, щелочей, от общих производственных загрязнений
7	8503110303	СИЗ рук	ГОСТ 12.4.034-85	КК К 80 К 50	Для защиты рук от растворов кислот и щелочей
8	8503110303	Противогаз ПШ-1, ПШ-2	ГОСТ 124.034-85		Для проведения работ внутри ёмкостей
9	8503110303	Изолирующий противогаз	ГОСТ 124.034-85		Для проведения работ при наличии газа
10	8503110303	Респиратор «Лепесток»-40	ГОСТ 124.034-85		Для работы при наличии вредной пыли

4.4.6. Санитарно-бытовые помещения и устройства

В состав санитарно-бытовых помещений входят гардеробные, душевые, умывальни, санузлы, курительные, места для размещения полудушей, устройств питьевого водоснабжения, помещения для обогрева или охлаждения, обработки, хранения и выдачи спецодежды. В соответствии с ведомственными

нормативными документами допускается предусматривать в дополнение к указанным и другие санитарно-бытовые помещения и оборудование.

Производственный процесс получения серной кислоты по санитарной характеристике относится к группе Ша. В состав санитарно-бытовых помещений входят: гардеробные, душевые, умывальники, туалеты. Виды и количество санитарно-технических устройств, которыми оборудованы помещения приведены в таблице 16.

Таблица 4.5. Санитарно-бытовые помещения.

Вид устройства	Количество человек	Количество устройств
Шкафы в гардеробе	1	18
Унитазы в туалетах:		
-мужские	10	2
-женские	10	2
Душевые сетки в душевых:		
-мужские	5	4
-женские	5	4
Краны в умывальниках	15	2

4.5. Мероприятия и средства по обеспечению безопасности труда

У выбранного технологического процесса имеется ряд преимуществ по сравнению с обычными процессами. Процесс полностью автоматизирован, ручные операции сведены к минимуму. Оборудование полностью герметично, что защищает работающих от воздействия вредных испарений.

Оборудование сконструировано так, чтобы минимизировать его коррозию. Сероводородсодержащий газ является крайне коррозионно активным веществом. Конструкция узла сжигания газов предусматривает максимальную защиту от коррозии. Технология компании «Haldor Topsoe» предусматривает следующее: Камера сжигания сероводорода и котёл-

утилизатор защищены огнеупорной футеровкой. Части WSA-конденсатора, которые соприкасаются с конденсирующейся кислотой, защищаются фтор-полимерными прокладками, нижняя часть конденсатора обкладывается кислотостойким кирпичом. Холодильники для кислоты обычно изготавливают из сплава Hastelloy C (сплав на основе никеля, имеющий высокую стойкость к коррозии). Кислотный насос имеет облицовку и магнитную муфту.

Предусмотрены защитные устройства (оградительные, блокировочные, предохранительные) и знаки безопасности (согласно ГОСТ 12.4.026-76).

4.6. Мероприятия и средства по обеспечению безопасности в чрезвычайных ситуациях

4.6.1. Меры по предотвращению аварий на объекте

Наиболее вероятными чрезвычайными ситуациями на данном производстве являются пожары и взрывы. Смесь сероводорода и кислорода является взрывоопасной в определённом диапазоне концентраций. Технологией предусмотрен автоматический блок управления потоками поступающих газов на сжигание. Его задача поддерживать концентрацию газов за пределами опасной зоны. В разделе 3.2 рассмотрено течение реакции горения сероводорода. При определённых условиях реакция может пойти по механизму с вырожденным разветвлением цепи, что приводит к резкому повышению температуры и взрыву. По технологии «Haldor Topsoe» предотвратить подобное должен автоматический блок управления потоками. При использовании котла ПКС-15-4,0 конструкции ООО «Энергетические машины» такое течение реакции предотвращает сама конструкция котла.

4.6.2. Обеспечение пожарной безопасности

По взрывоопасности производство относится к категории А. Для обеспечения пожарной безопасности на данном производстве предусмотрено несколько уровней защиты. Предусмотрены средства пожарной автоматики, т.е. комплекс технических средств для предупреждения, тушения, локализации или

блокировки пожара внутри помещений. Установлены пожарные извещатели, контрольно-пожарные приборы, речевой пожарный оповещатель, система передачи извещений о пожаре. Установлена пожарная сигнализация.

При горении сероводорода для его тушения применяют порошковые или углекислотные огнетушители. Большие очаги возгорания тушить тонко распыляемой водой или воздушно-механической пеной с максимального удаления, что и предусмотрено на данном производстве.

Для тушения пожаров имеются следующие средства пожаротушения: пожарный водопровод, переносные и передвижные огнетушители (порошковые и углекислотные), пожарные краны, пожарный инвентарь, покрывала для изоляции очага возгорания. Для всего персонала предусмотрены средства индивидуальной защиты. Предусмотрены пути эвакуации для спасения людей от пожара.

4.6.3. Молниезащита объекта

Молниезащита данного цеха обеспечивается молниезащитой всего предприятия. Опасность в данном цехе представляет возникновение статического электричества. При перекачке газов и жидкостей по трубопроводам возникает заряд статического электричества методом контактного заряжения. Основная опасность, создаваемая электризацией различных материалов состоит в возможности искрового разряда как с диэлектрической, наэлектризованной поверхности, так и с изолированного проводящего объекта. Электростатическая искробезопасность объекта достигается при выполнении условия безопасности. Агрегаты, входящие в состав технологических линий, имеют между собой надежную электрическую связь, а линию в пределах цеха необходимо присоединяют к заземлителю не менее чем в двух местах. Также эффективным способом снижения электризации материалов и оборудования на производстве является применение нейтрализаторов статического электричества, создающих вблизи наэлектризованных поверхностей положительные и отрицательные ионы.

4.7. Мероприятия и средства по защите окружающей среды

Технология WSA компании «Haldor Topsoe» является высокотехнологичной и безотходной. Согласно ей утилизируется отходящий газ нефтеперерабатывающего завода. В процессе не образуются ни жидкие, ни твёрдые отходы. Концентрация вредных для атмосферы выбросов во много раз меньше разрешённых законодательно значений. Данная установка не несёт вреда окружающей среде, а только помогает сократить объёмы вредных выбросов от нефтеперерабатывающего завода.

5. Экономическое обоснование производства

5.1. Обоснование выбора метода очистки отходящего газа

Компанией «ТНК-ВП» для ЗАО «Рязанской нефтеперерабатывающей компании» для очистки отходящих газов был выбран метод очистки по технологии WSA по производству серной кислоты компании «Haldor Topsoe». Выбор способа очистки определяется многими факторами. Одним из наиболее важных критериев является количество выделяемой на установке серы, которое определяется расходом газа и концентрацией сероводорода. Известны номограммы для оценки целесообразности применения процессов очистки углеводородных газов в зависимости от количества выделяемой серы. Они несколько отличаются по абсолютным величинам, определяющим границы эффективного применения процессов, но логика разделения процессов по эффективным областям применения совпадает. В качестве примера можно привести номограмму компании «Le Gaz Integral» (Франция).

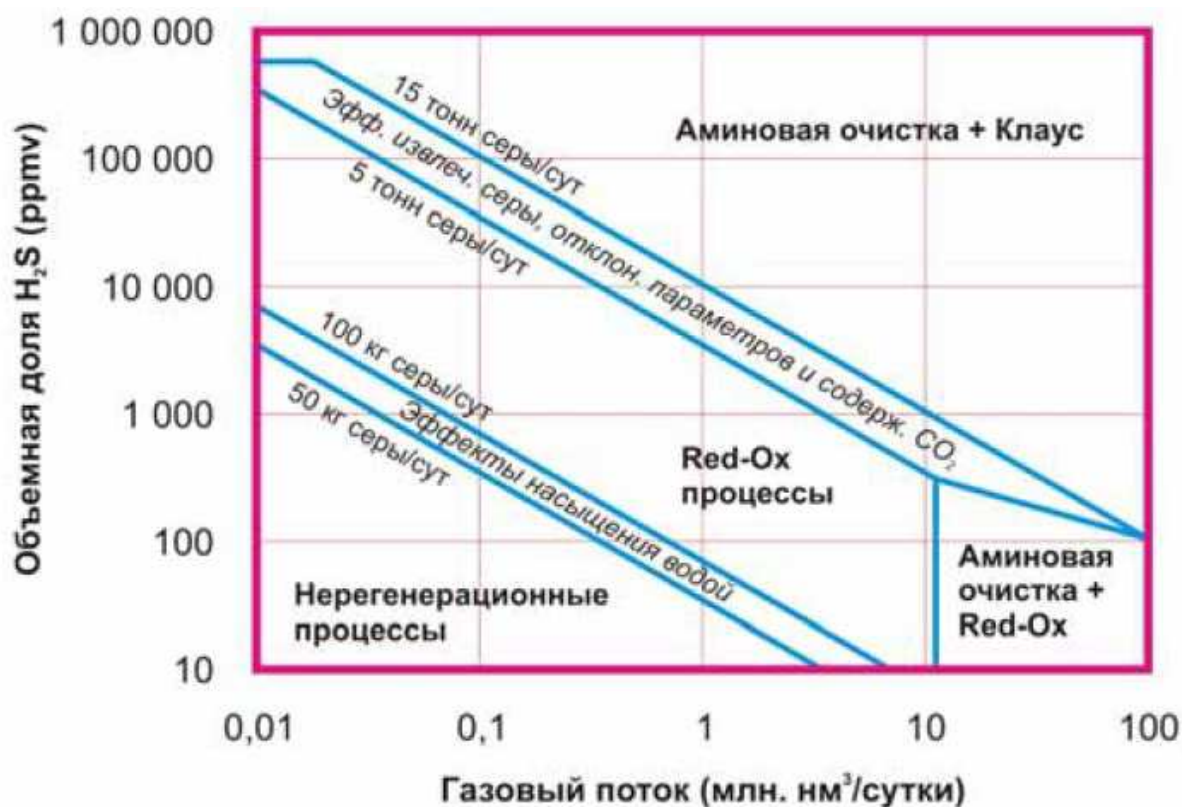


Рис.5.1. Эффективные области применения процессов удаления сероводорода в зависимости от его концентрации и расхода газа.

Видно, что при количестве серы до 50 кг/сутки эффективны нерегенерационные процессы, которые требуют минимума капитальных затрат, но постоянных и существенных расходов на реагенты. При количестве серы более 15 т/сутки вне конкуренции очистка растворами аминов с последующей утилизацией кислых газов на установке Клауса. Промежуточную область от 100 кг/сутки до 5 т/сутки занимают окислительные процессы. Для очистки синтез-газа, получаемого при газификации твердых бытовых и промышленных отходов, жидкостный редокс-процесс является оправданным до 40 т/сутки серы.

На данном производстве газовый поток составляет 0,6 млн.нм³/сут, объёмная доля сероводорода – от 1000 до 15000 ppmv. Следовательно, для данного производства экономически эффективными являются окислительно-восстановительные методы очистки, к которым и относится технология WSA.

5.2. Обоснование внедрения котла сжигания ПКС-15-4,0.

Котёл для сжигания газов ПКС-15-4,0 конструкции ООО «Энергетические машины» по основным технологическим характеристикам не отличается от котла сжигания сероводорода конструкции компании «Хальдор Топсе А/О».

По информации сайта компании ООО «Энергетические машины» котёл ПКС-15-4,0 более чем в 3 раза дешевле котла компании «Хальдор Топсе А/О».

Разница в стоимости $1 = 120000000 - 40000000 = 80000000$ руб.

Таблица 5.1. Сравнительная характеристика котлов сжигания сероводорода.

Наименование показателя	Котёл компании «Хальдор Топсе А/О»	Котёл ПКС-15-4,0 конструкции ООО «Энергетические машины»	Сравнение котлов
Максимальный газовый поток по сероводороду	До 4000 нм ³ /ч	До 2000 нм ³ /ч	2 шт *2000 = 4000
Температура пара (при давлении 4,5 МПа)	380-400 °С	255-260 °С	Оба котла одинаково эффективно выделяют тепловую энергию
Увеличение температуры при сжигании газа	0,1 °С/1 м ³ газа	0,1 °С/1 м ³ газа	
Безремонтный период	1 год	1,8 – 2 года	0,8 – 1,0 г.
Стоимость котла	120 млн.руб.	40 млн.руб.	80 млн.руб.

Из таблицы видно, что котёл ПКС-15-4,0 работает с меньшей производительностью, чем котёл компании «Хальдор Топсе А/О». Однако при установке двух котлов максимальный поток по сероводороду будет равен исходному, но значительная разница в стоимости сохранится.

Разница в стоимости $2 = 120000000 - 40000000 * 2 = 40000000$ руб.

Крайне важно в условиях высокой коррозионной активности сероводородсодержащего газа, что продолжительность безремонтного периода котла конструкции ООО «Энергетические машины» превышает безремонтный период котла компании «Хальдор Топсе А/О» в 1,8 – 2 раза. Следовательно

затраты на текущий ремонт снижаются. Также ниже стоимость капитального ремонта котла.

Увеличение температуры при сжигании газа одинаково для обоих котлов, следовательно, использование тепловой энергии как вторичного энергоресурса одинаково для обоих котлов, не зависит от температуры пара, зависит только от исходного количества переработанного сероводородсодержащего газа.

Вывод: внедрение котла сжигания ПКС-15-4,0 конструкции ООО «Энергетические машины» на установку WSA компании «Хальдор Топсе А/О» на ЗАО «РНПК» экономически обосновано и эффективно.

6. Выводы

Для утилизации серосодержащих отходящих газов на ЗАО «РНПК» функционирует установка WSA компании «Хальдор Топсе А/О» (Дания). Данная работа подтверждает эффективность установки по заданному составу отходящих газов. Установка WSA позволяет преобразовать опасные и токсичные отходящие газы в такой полезный продукт, как серная кислота, без образования дополнительных твёрдых либо жидких отходов. Кроме того, установка является энергосберегающей, т.к. позволяет эффективно использовать тепло реакции сгорания газов. То есть установка WSA по всем параметрам соответствует современным экологическим требованиям.

Также данная работа показывает, что реконструкция установки в виде внедрения котла сжигания сероводорода ПКС-15-4,0 российского производства (ООО «Энергетические машины») экономически и технологически эффективна. Данный котёл из-за своих конструктивных особенностей имеет более высокий безремонтный период службы, а также имеет существенно более низкую стоимость.

7. Список литературы

1. Губонина З.И., Семёнова И.В. Экология и инновации в технологии неорганических веществ: учеб.пособие.-М.:Изд-во МГОУ, 2011
2. Расчёты по технологии неорганических веществ. Под общей редакцией докт. техн.наук проф. П.В. Дыбиной
3. Промышленная экология: учеб.пособие для сугд.высш.учеб.заведений/ И.В,Семёнова.-М.:Издательский центр «Академия», 2009
4. Амелин А.Г. Технология серной кислоты.
5. Позин М.Е. Расчёты по технологии неорганических веществ. Л.: Химия, 1977
6. Чуракаев Анас Миргалеевич. Переработка нефтяных газов. М., - «Недра», 1983
7. Лapidус А.Л., Голубева И.А.. Жагфаров Ф.Г. Газохимия. Часть 1. Первичная переработка углеводородных газов. М., -2004
8. Вредные вещества в промышленности. Часть 2. Неорганические и элементарорганические соединения. Под ред. Н.В. Лазарева. Ленинград, «Государственное научно-техническое издательство химической литературы», 1963
9. Журнал «Большая химия». Июнь, 2012.
10. «Вестник Московского Государственного Открытого Университета», Москва. №2(8) апрель-июнь 2012
11. «Вестник Московского Государственного Открытого Университета», Москва. №1(7) январь-март 2012
12. Серосодержащие отходы как перспективное сырьё для хим.промышлен. Дзекунов В.П., Кудабеков Д.М.
13. Статья Жидкофазный окислительный процесс очистки газов от сероводорода (Институт ТатНИПИнефть ОАО«Татнефть»). Сахабутдинов Р. З.
14. Статья Сероочистка попутных нефтяных газов. Щелочной метод Sulfurex. (ООО «ПНГ сероочистка»)

15. Модернизация установок производства серы: Критерии выбора котлов сжигания сероводорода. (ООО "Энергетические машины")
16. ГОСТ 12.0.003-74. Опасные вредные и производственные факторы.
17. НПБ 105-95. Определение категорий помещений и зданий по взрывопожарной и пожарной опасности.
18. СНиП 21.01-97. Пожарная безопасность зданий и сооружений.
19. Правила устройства электроустановок ПУЭ.
20. ГОСТ 12.1.011-78. Смеси взрывоопасные.
21. СанПиН 2.2.1./2.1.1.1031-01. Санитарно-защитные зоны и санитарная классификация предприятий, сооружений и иных объектов.
22. СанПиН 2.2.4.548-01. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений.
23. ГОСТ 12.4.084-80. Костюмы мужские для защиты от пониженных температур.
24. ГОСТ 27652-88. Костюмы мужские для защиты от кислот.
25. ГОСТ 27574-87. Костюмы женские для защиты от общих производственных загрязнений и механических воздействий.
26. ГОСТ 12.4.127-83 Система стандартов безопасности труда. Обувь специальная.
27. ГОСТ 12.4.034-85 Система стандартов безопасности труда. Средства индивидуальной защиты органов дыхания. Классификация и маркировка.
28. ГОСТ 12.4.026-76 Система стандартов безопасности труда. Цвета сигнальные и знаки безопасности.
29. <http://www.topsoe.ru/>
30. <http://gterussia.com>
31. <http://ru.wikipedia.org>
32. <http://www.tulagiprochem.ru/>