

ОСОБЕННОСТИ ПРОИЗВОДСТВА СЕРЫ ИЗ КИСЛЫХ ГАЗОВ МОНОЭТАНОЛАМИНОВОЙ СЕРООЧИСТКИ КОКСОВОГО ГАЗА МЕТОДОМ КЛАУСА НА ПАО "ЕВРАЗ ДНЕПРОДЗЕРЖИНСКИЙ КХЗ"

© А.А. Шульга<sup>1</sup>, Е.Е. Дзун<sup>2</sup>, О.В. Жарова<sup>3</sup>

ПАО "ЕВРАЗ Днепродзержинский КХЗ", 51901, г. Днепродзержинск, ул. Колесовская, 1, Украина

Л.П. Банников<sup>4</sup>, А.В. Смирнова<sup>5</sup>

Государственное предприятие «Украинский государственный научно-исследовательский углехимический институт (УХИИ)» 61023, г. Харьков, ул. Веснина, 7, Украина

<sup>1</sup> Шульга Александр Александрович, зам.главного инженера по технологии-начальник технического отдела, e-mail: a.shulga@dkhz.com.ua

<sup>2</sup> Дзун Евгений Евгеньевич, нач. цеха по очистке коксового газа от сероводорода, e-mail: e.dzun@dkhz.com.ua

<sup>3</sup> Жарова Ольга Владимировна, начальник ЦЗЛ, e-mail: o.zharova@dkhz.com.ua

<sup>4</sup> Банников Леонид Петрович, канд. техн. наук, заведующий химическим отделом, e-mail: ukhinbannikov@gmail.com

<sup>5</sup> Смирнова Анна Владимировна, научный сотрудник, e-mail: pokhylko.anna.v@gmail.com

*В статье анализируется сложившаяся на предприятии ситуация с ресурсами сероводорода в очищаемом коксовом газе, поступающем в новый цех сероочистки. Для проверки возможности достижения температуры, обеспечивающей стабильное горение сероводорода, выполнены материальный и тепловой балансы термической стадии процесса Клауса. Показана необходимость подачи определенного объема коксового газа для достижения температуры стабильного горения и требуемой степени конверсии сероводорода в серу на уровне 62 %.*

Ключевые слова: коксовый газ, моноэтаноламиновая установка, процесс Клауса, константа равновесия.

\*\*\*\*\*

Реализация наиболее весомого мероприятия по снижению выбросов загрязняющих веществ в атмосферу предусматривает пуск цеха сероочистки моноэтаноламиновым способом с производством серы высокого качества. Проектные решения предусматривают очистку коксового газа объемом до 70 тыс.  $\text{нм}^3/\text{ч}$  с исходным содержанием сероводорода  $15 \text{ г}/\text{м}^3$  до остаточного содержания менее  $0,5 \text{ г}/\text{м}^3$ .

Фактически, на момент пуска сложившаяся на предприятии сырьевая база коксования существенно повлияла на концентрацию и ресурсы кислых компонентов коксового газа (сероводорода, диоксида углерода, цианистого водорода и пр.). Данная ситуация предполагает коренной пересмотр условий очистки коксового газа, и особенно – получения конечного продукта (серы технической).

В связи с существенным изменением запроектированного количества поступающего сероводорода в цех сероочистки возникла задача определить параметры технологического режима установки получения серы методом Клауса. Общая степень конверсии сероводорода в серу, концентрации реагирующих компонентов на каталитической стадии процесса, объем процессного газа, температурный режим реакторов во многом определяется режимом термической стадии процесса. При использовании низкоконцентрированного по сероводороду кислого газа существенным ограничением на данной стадии является минимальная температура пламени (около  $980 \text{ }^\circ\text{C}$ ), ниже которой горение сероводорода нестабильно.

На основании анализа ряда зарубежных источников [1-4] выработан подход к расчету состава процессного газа после печи Клауса, количества воздуха, подаваемого на сгорание кислого газа, требуемой температуры конверсии термической стадии, необходимости подачи топливного газа для поддержания температуры топки, а также к расчету подачи воздуха на сгорание топливного газа и т.д. Для решения поставленной задачи необходимо определение материальных и тепловых потоков с учетом зависимости константы реакции Клауса от температуры, на основании которой рассчитывается степень превращения сероводорода.

В отличие от процесса сжигания сероводорода для производства серной кислоты, для получения серы сжигание  $H_2S$  происходит в строгом соответствии со стехиометрией реакций. Ключевым моментом является поддержание соотношения  $H_2S/SO_2$  как можно ближе к отношению 2/1. В практике эксплуатации установок содержание кислорода в процессном газе должно составлять примерно 1 %, причем большее количество кислорода интенсифицирует нежелательное образование серной кислоты и портит катализатор, а меньшее количество  $O_2$  сопровождается образованием отложившейся сажи (особенно на первом реакторе).

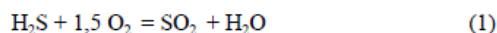
Ниже приведен материальный и тепловой расчет термической стадии процесса Клауса для фактических условий предприятия ПАО «ЕВРАЗ Днепродзержинский КХЗ».

1. Определяем состав кислых газов. Так как объем очищаемого коксового газа составляет 35 тыс.  $m^3/ч$ , а содержание сероводорода в неочищенном газе  $\sim 6 \text{ г}/m^3$ , то в установку Клауса поступает 210  $кг/ч$  сероводорода или 197,64  $кг/ч$  серы. В табл. 1 представлен объемный состав кислых газов (при  $t = 40^\circ C$ ,  $P = 143 \text{ кПа}$ ), поступающих в печь при условии полного извлечения сероводорода и  $CO_2$ .

Таблица 1

Компонент	Количество			
	кг/ч	$m^3/ч$	кмоль/ч	% по объему
$H_2S$	210	138,4	6,2	20
$CO_2$	1087,1	553,4	24,7	80
$H_2O$			0,30	

2. Для сжигания 1/3  $H_2S$  необходимо поступление кислорода согласно реакции:



в количестве:

$$6,2 \times (1/3) \times (3/2) = 3,09 \text{ кмоль/ч} \quad (2)$$

3. На основании последовательных расчетов, приведенных ниже, установили, что при заданных условиях необходимо сжигать 95  $m^3/ч$  коксового газа (содержание водяных паров – 20  $г}/m^3$ ). Балансовое количество коксового газа приведено в табл. 2.

Таблица 2

Компонент	Количество			
	% по объему	$m^3/ч$	кг/ч	кмоль/ч
$H_2$	59,5	56,48	5,04	2,5
$CH_4$	24,4	23,22	16,58	1,0
$CO$	7,9	7,48	9,35	0,3
$C_2H_4$	2,2	2,11	2,64	0,1
$CO_2$	2,0	1,88	3,69	0,1
$O_2$	0,8	0,77	1,10	0,0
$N_2$	3,2	3,07	3,84	0,1
$H_2O$		2,4	1,9	0,1
всего		97,4	44,14	4,3

4. Объем кислорода, необходимого для сгорания 95  $m^3/ч$  коксового газа данного состава, рассчитывается по стехиометрии реакций горения:

$$95 \times (H_2 \times 0,5 + 2 \times CH_4 + 0,5 \times CO + 3 \times C_2H_4 - O_2) / 100 = 83,97 \text{ м}^3/ч \quad (3)$$

5. Соответствующее количество воздуха, необходимого для сгорания коксового газа, представлено в табл. 3.

Таблица 3

Компоненты	Количество	
	$m^3/ч$	кмоль/ч
$N_2$	316	14,1
$O_2$	83,97	3,75
$H_2O$ (20 $г}/m^3$ )	2,36	0,106
Всего	400	2,36

6. Состав продуктов горения коксового газа рассчитывается по стехиометрии реакций горения компонентов:  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ,  $CO$ . Результаты представлены в табл. 4.

Таблица 4

Компоненты	Количество	
	$m^3/ч$	кмоль/ч
$CO_2$	36,8	1,64
$H_2O$	111,9	4,99
$N_2$	319	14,24
Всего	467,6	20,88

7. Общий поток продуктов горения коксового газа и 1/3 доли сероводородного газа приведен в табл. 5.

Таблица 5

Компоненты	Количество, кмоль/ч
H <sub>2</sub> S	4,12
CO <sub>2</sub>	26,35
H <sub>2</sub> O	7,55
SO <sub>2</sub>	2,06
N <sub>2</sub>	25,86
Всего	65,93

8. Определяем количество тепла, поступающего с коксовым газом в топку печи Клауса с помощью табличных значений энтальпий компонентов газа [5], табл. 6.

Таблица 6

Компоненты	Количество, кмоль/ч	Теплосодержание	
		кДж/кмоль	кДж/ч
H <sub>2</sub>	2,5	850	2143
CH <sub>4</sub>	1,0	1063	1102
CO	0,3	796	266
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,1	1621	153
CO <sub>2</sub>	0,1	1072	90
O <sub>2</sub>	0,0	880	30
N <sub>2</sub>	0,1	881	121
H <sub>2</sub> O	0,1	1014	107
Всего			4012

9. Аналогичным образом определяем количество тепла, поступающего с кислым газом ( $t = 40$  °С, табл. 7) и с воздухом ( $t = 82,2$  °С, табл. 8) в топку печи Клауса.

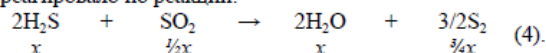
Таблица 7

Компоненты	Количество, кмоль/ч	Теплосодержание	
		кДж/кмоль	кДж/ч
H <sub>2</sub> S	6,18	1283	7924
CO <sub>2</sub>	24,71	1391	34366
H <sub>2</sub> O	0,30	1268	380
Всего	31,18		42671

Таблица 8

Компоненты	Количество, кмоль/ч	Теплосодержание	
		кДж/кмоль	кДж/ч
O <sub>2</sub>	6,84	2425,9	16586
N <sub>2</sub>	25,72	2396,6	61640
H <sub>2</sub> O	0,31	2770,5	847
Всего	32,86		79072

10. Примем  $x$  - количество кмоль H<sub>2</sub>S, которое прореагировало по реакции:



Константа равновесия реакции (4) записывается в виде:

$$K_p = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2 [\text{S}_2]^{3/2}}{[\text{H}_2\text{S}]^2 [\text{SO}_2]} \times \left[ \frac{p}{\Sigma m} \right]^{3-5} \quad (5)$$

где H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, S<sub>2</sub> - количество молей веществ, кмоль/ч;  $p$  - давление, атм;  $\Sigma m$  - сумма молей веществ, участвующих в реакции, кмоль/ч.

В условиях равновесия, концентрации реагентов выражения (5) примут следующие значения (с учетом данных табл. 5):

H <sub>2</sub> O	S <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	SO <sub>2</sub>	$\Sigma m$
7,55+x	(3/4)x	4,12-x	2,06-(1/2)x	65,93+(1/4)x

11. По уравнению (5) задаваясь  $x$  - количеством H<sub>2</sub>S (кмоль/ч), которое прореагировало по реакции (4) рассчитываем значения константы равновесия K<sub>p</sub>:

$x$	K <sub>p</sub>
2,48	16
2,58	21
2,68	28

Шаг изменения  $x$  задается произвольно, на основании серии расчетов с последовательным приближением к желаемому результату.

12. Определяем значения температур, которые соответствуют рассчитанным величинам константы равновесия, пользуясь данными [4]. На их основании получаем регрессионное уравнение, удовлетворительно описывающее зависимость K<sub>p</sub> от температуры в области 1000-1300 °С:

$$t = 843,14 \times e^{0,0106 K_p} \quad (6)$$

Результаты расчета температуры по формуле (6) приведены ниже:

K <sub>p</sub>	t, °С
16	1002
21	1056
28	1136

13. Определяем температуру пламени путем расчета теплового баланса для каждого значения  $x$ . При  $x = 2,48$  кмоль/ч задаемся температурным интервалом 980-1058 °С, и рассчитываем тепловой баланс для этих двух граничных температур. Энтальпия веществ определяется по справочным таблицам в зависимости от температуры. Для удобства расчета выведены квадратичные уравнения регрессии, которые можно использовать для расчета значений энтальпий газа в выбранной области температур (табл. 9). Состав и теплосодержание продуктов горения представлены в табл. 9.

Таблица 9

Компоненты	Формула расчета энтальпии, Н, кДж/кмоль
CO <sub>2</sub>	$0,0034 \times t^2 + 50,007 \times t - 3757,2$
H <sub>2</sub> O	$0,0048 \times t^2 + 34,559 \times t - 807,23$
SO <sub>2</sub>	$0,0018 \times t^2 + 51,711 \times t - 3204,7$
N <sub>2</sub>	$0,0014 \times t^2 + 31,472 \times t - 1526,9$
S <sub>2</sub>	$0,0004 \times t^2 + 36,402 \times t - 877,39$

Таблица 10

Компоненты	Количество, кмоль/ч	Теплосодержание при температуре, °С			
		980		1058	
		кДж/кмоль	кДж/ч	кДж/кмоль	кДж/ч
H <sub>2</sub> S	1,637	40542	66392,77	44346	72623,88
CO <sub>2</sub>	26,348	48515	1278299	52956	1395314
H <sub>2</sub> O	10,0322	37671	377920,9	41129	412618,8
SO <sub>2</sub>	0,819	49201	40286,77	53520	43823,76
N <sub>2</sub>	25,86	30660	792770	33338	861997,6
S <sub>2</sub>	1,86	35181	65436,16	38084	70835,63
Всего	66,55		2621106		2857213

14. В печь Клауса поступает тепло от потоков и сгорания кислых газов и коксового газа. Задаваясь количеством H<sub>2</sub>S ( $x = 2,48$  кмоль), которое прореагировало по

реакции (4) с учетом теплового эффекта реакции Клауса, получаем приход тепла в печь (табл. 11).

Таблица 11

Статьи прихода тепла	Расчет	Приход тепла, Q <sub>вход</sub> , кДж/ч
Коксовый газ	по данным табл. 6	4012
Кислый газ	по данным табл. 7	42671
Воздух	по данным табл. 8	79072
Сгорание коксового газа	$95 \times 17801$	1691082
Сгорание сероводорода	$(6,2/3) \times 518822$	1068163
Реакция Клауса	$-(2,48/2) \times 47387$	-58759,9
Всего, $\Sigma Q_{\text{вход}}$		2826239

где: 17801 – теплота сгорания коксового газа заданного состава, кДж/м<sup>3</sup>; 518822 – теплота сгорания сероводорода, кДж/кмоль; 47387 – тепловой эффект реакции Клауса, кДж/кмоль.

15. При граничной температуре 980 °С температура t<sub>1</sub> составляет:

$$t_1 = \Sigma Q_{\text{вход}} \times 980 / \Sigma Q$$

$$\text{ПГ} = 2826239 \times 980 / 2621106 = 1056,7 \text{ } ^\circ\text{C} \quad (7).$$

При граничной температуре 1058 °С температура t<sub>2</sub> составляет

$$t_2 = \Sigma Q_{\text{вход}} \times 1058 / \Sigma Q$$

$$\text{ПГ} = 2826239 \times 1058 / 2857213 = 1046,5 \text{ } ^\circ\text{C} \quad (8).$$

Средняя температура пламени составляет  $\frac{t_1 + t_2}{2} = 1051,6 \text{ } ^\circ\text{C}$ .

16. Аналогичным образом рассчитывается средняя температура пламени для  $x = 2,58$  кмоль/ч (1050,8 °С) и  $x = 2,68$  кмоль/ч (1049,9 °С).

17. Результаты расчета температур в зависимости от  $x$  сводим в табл. 12.



Таблица 12

Прореагировало сероводорода, $x$ , кмоль/ч	Температура реакции по константе равновесия, °С	Температура пламени по тепловому балансу, °С
2,48	1002	1052
2,58	1056	1050,8
2,68	1136	1049,9

18. По данным табл. 12 строим график зависимостей температуры реакции от  $x$  и температуры пламени от  $x$ . Пересечение кривых дает искомую температуру топки печи Клауса для заданных условий.



График определения температуры топки печи Клауса

Таким образом, при дополнительной подаче  $95 \text{ м}^3/\text{ч}$  коксового газа в топке Клауса поддерживается температура  $1051 \text{ }^\circ\text{C}$  и происходит превращение  $2,57$  из  $4,12$  кмоль/ч сероводорода в серу сероводорода. Т.е. степень конверсии в топке печи составляет  $62 \%$ , что согласуется с литературными данными.

#### Выводы

1. Изменившаяся сырьевая база коксования является причиной уменьшения объема кислых газов и снижения содержания в нем содержания сероводорода. В

таких условиях температура горения в топке печи Клауса будет ниже значения, необходимого для стабильного горения.

2. Выполненный расчет показал необходимость подачи в топку печи определенного объема коксового газа для достижения температуры  $1051 \text{ }^\circ\text{C}$  и требуемой степени конверсии сероводорода в серу на уровне  $62 \%$ .

#### Библиографический список

1. Kohl L. *Gas Purification* [5th ed.] // L. Kohl, R. Nielsen. — Houston, Texas: Gulf Publishing Company, 1997. — 1376 p.
2. Грунвальд В.Р. *Технология газовой серы* / В.Р. Грунвальд. — М.: Химия. — 1992. — 272 с.
3. Сериков Т.П. *Новые установки Атырауского НПЗ: Установка производства серы. Учебное пособие* / Т.П. Сериков, Б.Б. Оразбаев. — Алматы: Эверо, 2008. — 142 с.
4. *Gas Processors Association Data Book, 10<sup>th</sup> Edition, Volume II, Section 22*; Published by: 6526 E. 60<sup>th</sup> St., Tulsa, Oklahoma / [Электронный ресурс]. — Режим доступа: [www.gasprocessors.org](http://www.gasprocessors.org).
5. Taggart G.W. *Optimize Claus Control* // *Hydrocarbon Processing* / G.W. Taggart. — 1980. — V.59. — № 4. — P. 135-137.

Рукопись поступила в редакцию 05.10.2015

#### FEATURES OF THE PRODUCTION OF SULFUR FROM ACID GAS OF MONOETHANOLAMINE DESULFURIZATION UNIT BY CLAUS PROCESS AT COKE PLANTS PJSC "EVRAZ DNIPRODZERZHYSKY COKE-CHEMICAL PLANT"

© Shulga A.A., Dzun E.E., Morozova O.V. (PJSC "EVRAZ Dniprodzerzhynsky Coke-Chemical Plant"), Bannikov L.P., PhD in technical sciences, Smirnova A.V. (SP «UKHIN»)

*The article analyzes the situation at the enterprise regarding to hydrogen sulfide content in the coke oven gas entering the new desulfurization unit. Material and thermal balance of the Claus thermal stage was simulated to verify reaching a temperature ensuring stable combustion of hydrogen sulfide. It was proved the necessity of supplying a certain volume of the coke oven gas to achieve a stable combustion temperature and the desired degree of conversion of hydrogen sulfide to sulfur of 62%.*

Keywords: coke oven gas, monoethanolamine plant, the Claus process, the equilibrium constant.