



Газовая сера: проблемы и пути решения

Эта статья – седьмая в цикле статей, предлагаемых к публикации по этой теме. Задача статьи – анализ состояния производства серы методом Клауса на российских нефтегазовых предприятиях, выявление основных нерешенных проблем.

УДК 661.214.1

Анализ производства серы методом Клауса на нефтегазовых предприятиях России, нерешенные проблемы

И.А. ГОЛУБЕВА, д.х.н., проф. кафедры газохимии

Г.Р. ХАЙРУЛЛИНА, студент кафедры газохимии

А.Ю. СТАРЫНИН, аспирант кафедры газохимии

Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина (Россия, 119991, Москва, Ленинский пр., 65, корп. 1). E-mail: golubevaia@gmail.com

КАРАТУН О.Н., д.т.н., проф., главный технолог, начальник технологического отдела Астраханского ГПЗ

ООО «Газпром добыча Астрахань» (Россия, 414000, г. Астрахань, ул. Ленина, д. 30). E-mail: karatunon@mail.ru

Проведен анализ основных проблем производства газовой серы в России, включая сероочистку природного газа и выделение кислых газов. Проанализированы основные проблемы производства серы методом Клауса, которые требуют решения на российских нефтегазовых предприятиях. Рассмотрены также вопросы повышения эффективности термической и каталитической стадий установки Клауса, которые являются главными задачами оптимизации производства серы. Предложены эффективные методы повышения выхода серы: увеличение содержания в кислых газах сероводорода за счет оптимизации состава применяемого хемосорбента при очистке природных газов; обогащение воздуха, используемого на термической ступени для окисления сероводорода кислородом; увеличение конверсии CO и CS₂ в каталитических реакторах регулированием температурных режимов их работы; применение более эффективного катализатора и сохранение его активности на высоком уровне.

Ключевые слова: сера, Астраханский ГПЗ, процесс Клауса, оптимизация состава кислых газов, доочистка, оптимизации производства серы.

В настоящее время основными производителями серы являются газоперерабатывающие заводы (ГПЗ), нефтеперерабатывающие заводы (НПЗ) и нефтегазохимические комплексы (НГХК). Сера на этих предприятиях производится из кислых газов, образующихся при аминовой очистке высокосернистого углеводородного сырья. Подавляющее количество газовой серы выпускается по известному методу Клауса. Этот процесс, основанный на окислении сероводорода до серы, назван по имени известного английского химика Карла Фридриха Клауса, который запатентовал его в 1883 году. Для производства серы используются различные модификации процесса Клауса [1].

Всего за 2016 год в России было произведено 841,3 тыс. т серы из нефтяного сырья и 5213,2 тыс. т из газового. Доля

серы, произведенной на ГПЗ, составляет 87–93%, на НПЗ и НГХК – 6–12%, природной серы – 1–2% [2].

Перечень российских ГПЗ, НПЗ и НГХК, производящих серу, с указанием товарных форм выпускаемой серы и наличия на них методов доочистки отходящих газов представлены в табл. 1–3.

Крупнейшими производителями серы на территории Российской Федерации являются предприятия ПАО «Газпром» – Астраханский и Оренбургский ГПЗ, чья доля составляет около 89%. Оставшиеся 11% распределены между ПАО «НК «Роснефть», ПАО «ЛУКОЙЛ», ОАО «Сургутнефтегаз» и другими компаниями.

Из данных, представленных в табл. 1–3, видно, какие виды товарной серы выпускают сегодня российские предприятия, производящие серу. Астраханский и Оренбургский ГПЗ – основные производители серы в России значительно сократили производство

комовой серы, которая в течение многих лет была единственной товарной формой серы этих предприятий, планируется выпуск молотой и модифицированной (СМВ) серы. На других ГПЗ, за исключением Миннибаевского (выпускает гранулированную серу), производят комовую серу. Следует отметить, что эти заводы, входящие в состав ПАО «НК «Роснефть», имеют установки Клауса низкой производительности.

Другая картина наблюдается для российских нефтеперерабатывающих заводов: 7 из 16 НПЗ выпускают гранулированную и жидкую серу наряду с небольшим количеством комовой или без нее, 4 – только гранулированную, 5 – только комовую. И эти различия никак не связаны с производительностью установок Клауса.

Таблица 1
Газоперерабатывающие заводы России, производящие серу

Название предприятия (компания)	Процесс Клауса, пр-во серы, тыс. тонн/год	Процесс доочистки	Товарные формы серы
1. Астраханский ГПЗ (ПАО «Газпром»)	3800	Sulfreen	Жидкая, комовая, гранулированная
2. Миннибаевский ГПЗ (ПАО «Татнефть»)	10	Отсутствует	Гранулированная
3. Нефтегорский ГПЗ (ПАО «НК «Роснефть»)	4,185	Отсутствует	Комовая
4. Оренбургский ГПЗ (ПАО «Газпром»)	500	Sulfreen	Жидкая, комовая, гранулированная
5. Отраденский ГПЗ (ПАО «НК «Роснефть»)	0,6	Отсутствует	Комовая
6. Туймазинское ГПП (ПАО «НК «Роснефть»)	н/д*	Отсутствует	Комовая

* Нет данных.

Таблица 2
Нефтеперерабатывающие заводы России, производящие серу

Название предприятия (компания)	Процесс Клауса, пр-во серы, тыс. т/год	Процессы доочистки	Товарные формы серы
1. Антипинский НПЗ (Группа компаний «Новый поток» – New Stream Group)	13,2	Аминовая доочистка	Гранулированная
2. Афицкий НПЗ (ООО «НефтеГазИндустрия»)	10	СуперКлаус	Жидкая, комовая, гранулированная
3. Ачинский НПЗ (ПАО «НК «Роснефть»)	7	Аминовая доочистка (45% МДЭА)	Гранулированная
4. Волгоградский НПЗ (ПАО «ЛУКОЙЛ»)	44	Аминовая доочистка	Жидкая, комовая, гранулированная
5. Комсомольский НПЗ (ПАО «НК «Роснефть»)	13	Отсутствует	Жидкая, гранулированная
6. Куйбышевский НПЗ (ПАО «НК «Роснефть»)	н/д	Отсутствует	Гранулированная
7. Московский НПЗ (ПАО «Газпром»)	94	SCOT	Жидкая, комовая, гранулированная
8. Ново-Уфимский НПЗ (ПАО «НК «Роснефть»)	н/д	Блок прямого окисления	Жидкая, комовая, гранулированная
9. Новокуйбышевский НПЗ (ПАО «НК «Роснефть»)	н/д	Beavon+SCOT	Жидкая, комовая, гранулированная
10. Омский НПЗ (ПАО «Газпром»)	н/д	Аминовая доочистка	Жидкая, комовая, гранулированная
11. Рязанская н/п компания (ПАО «НК «Роснефть»)	110	LT-SCOT	Комовая, серная кислота
12. Саратовский НПЗ (ПАО «НК «Роснефть»)	70	Отсутствует	Комовая
13. Сызранский НПЗ (ПАО «НК «Роснефть»)	90	Аминовая доочистка	Комовая
14. Туапсинский НПЗ (ПАО «НК «Роснефть»)	н/д	Отсутствует	Гранулированная
15. Уфимский НПЗ (ПАО «НК «Роснефть»)	н/д	Аминовая доочистка	Комовая
16. Ухтинский НПЗ (ПАО «ЛУКОЙЛ»)	н/д	Аминовая доочистка	Комовая

Среди нефтегазохимических предприятий нет ни одного, выпускающего только комовую серу, на 5 предприятиях наряду с комовой серой производятся жидкая и гранулированная сера, на 6 предприятиях – только гранулированная или жидкая сера. На некоторых предприятиях производят и другие серосодержащие продукты – серную кислоту или сульфит натрия.

Экспорт серы из РФ в 2016 г. составил 3,7 млн т. Основные страны – потребители серы — Марокко, Тунис, Китай. Рынок серы России по прогнозам до 2020 года будет иметь устойчивую тенденцию превышения производства серы над ее сбытом, что наблюдается уже сегодня. Россия из года в год сталкивается с проблемой перепроизводства серы, профицит приводит к росту складских запасов. Необходимо искать реальные альтернативные способы применения серы (в первую очередь в строительной индустрии) и разрабатывать новые технологии использования серной кислоты.

Мировое производство серы в 2015 году составило 56 млн т. К 2018 году ожидается увеличение показателя до 71 млн т. К числу наиболее крупных производителей серы относятся Китай, США, Россия, Канада. На долю перечисленных стран в 2015 году пришлось 48% мирового производства серы. Большое количество серы вырабатывают предприятия Германии, Японии, Саудовской Аравии, Индии, Казахстана. При этом начиная с 2011 года, Китай занимает позицию ключевого мирового производителя серы.



Таблица 3

Нефтегазохимические комплексы России, производящие серу

Название предприятия (компания)	Процесс Клауса, пр-во серы, тыс. т/год	Процессы доочистки	Товарные формы серы
1. Ангарская НХК (ПАО НК «Роснефть»)	н/д	Отсутствует	Гранулированная
2. ООО «Кинеф» ОАО «Сургутнефтегаз»	75	Отсутствует	Жидкая, комовая, гранулированная
3. ООО «ЛУКОЙЛ – Нижегороднефтеоргсинтез» (ПАО «ЛУКОЙЛ»)	130	Отсутствует	Гранулированная, Серная кислота
4. ООО «ЛУКОЙЛ – Пермьнефтеоргсинтез» (ПАО «ЛУКОЙЛ»)	38	SCOT	Гранулированная, Серная кислота
5. Нижнекамскнефтехим (ОАО «ТАИФ-НК»)	16,2	Аминовая доочистка	Гранулированная
6. Орскнефтеоргсинтез (АО «ФортеИнвест»)	60	СуперКлаус	Гранулированная
7. АО «ТАНЕКО»	100	Аминовая доочистка	Жидкая, комовая, гранулированная
8. Уфанефтехим (ПАО «НК «Роснефть»)	н/д	Аминовая доочистка	Жидкая, комовая, гранулированная
9. «ЯрославНОС» (ПАО НК «Роснефть», ПАО «Газпром»)	н/д	Отсутствует	Жидкая
10. Салаватнефтеоргсинтез (ПАО «Газпром»)	60	Аминовая доочистка	Жидкая, комовая, гранулированная, сульфат натрия

Структура мирового производства серы за последние годы несколько изменилась. Так, доля США сократилась с 15% в 2005 году до 13% в 2015-м, Канады – с 14 до 8,6%. В то же время постепенно растет доля Китая (с 12% в 2005 г. до 15,7% в 2015-м), Саудовской Аравии (с 3,4 до 4,7%). Появился еще один крупный производитель – Индия, доля которого в суммарном производстве серы в 2015 году достигла 4%. Увеличивается выпуск серы также в странах Ближнего Востока (ОАЭ, Иран, Катар, Кувейт), суммарная доля которых в 2015 году составляла около 13%.

Качественная структура производства серы также постепенно изменяется: добыча природной серы сокращается, объемы попутной (регенерированной) серы и побочной серной кислоты (получаемой из отходящих газов металлургических производств) увеличиваются. Низкокачественная комовая сера уступает место высококачественным сортам товарной серы – жидкой и гранулированной.

Основные объемы газовой и нефтяной серы производят американские компании Exxon Mobil, Conoco Phillips, Chevron и Valero Energy, один из крупнейших переработчиков нефти в США – британская BP, англо-голландская Shell, CITGO Petroleum – дочерняя структура Petroleos de Venezuela и российская – ПАО «Газпром».

Общим фактором увеличения выпуска серы из газа, нефти, угля, в металлургии является усиление природоохранных мероприятий, в частности, ужесточение нормативов по выбросам сернистых соединений (прежде всего SO₂) в атмосферу на промышленных и других производствах. Лидируют в осуществлении экологических программ США, страны ЕС и Япония. Активизируется природоохранная деятельность и в ряде других стран – в России, Чили и Перу [2].

Рассмотрим основные проблемы производства серы методом Клауса, которые требуют решения на российских нефтегазовых предприятиях. В первую очередь это относится к Астраханскому и Оренбургскому ГПЗ – круп-

нейшим производителям газовой серы в нашей стране. Проблемы имеют место:

- при получении кислого газа – сырья для процесса Клауса, состав которого во многом определяет эффективность процесса Клауса;
- при производстве серы – на термической и каталитических ступенях процесса Клауса, определяющих выход целевого продукта;
- при использовании дополнительных узлов установки Клауса – доочистки отходящих газов и дегазации серы, ответственных за экологичность процесса Клауса, дающих возможность получить дополнительное количество серы;
- при выпуске товарных форм серы, выборе условий долгосрочного хранения серы.

Очистка природных газов от кислых примесей с получением кислых газов – сырья для производства серы методом Клауса

Оптимизация состава кислых газов – важный фактор повышения эффективности процесса Клауса. Кислый газ получают при очистке природных газов, технологических газов предприятий нефтегазовой отрасли и металлургической промышленности, а также пластовой смеси газоконденсатных месторождений от кислых компонентов. На Астраханском ГПЗ для очистки используют диэтанолламин (ДЭА), на Оренбургском ГПЗ – композицию его с метилдиэтанолламином (МДЭА).

Нами были проведены расчеты аминовой очистки с использованием смесей МДЭА–ДЭА при различных соотношениях аминов с помощью универсальной системы моделирования Aspen HYSYS [3]. Результаты проведенных расчетов позволили найти оптимальное соотношение аминов в композиции, при котором получается кислый газ с высоким содержанием сероводорода и минимально возможным содержанием диоксида углерода (большое

содержание углекислого газа в кислом газе отрицательно влияет на процесс окисления сероводорода с получением серы в процессе Клауса). Применение смешанного абсорбента позволяет также в 1,5–2 раза снизить удельное орошение, использовать в процессе менее коррозионно-активный МДЭА, что значительно улучшает технико-экономические показатели процесса.

В результате моделирования и расчета хемосорбционной очистки углеводородного газа, содержащего кислые компоненты для Астраханского ГПЗ, установлено, что целесообразно для очистки углеводородного газа на этом предприятии применять процесс ADIP-X, в котором используется водный раствор третичного амина (метилдиэтанолamina) с активатором – пиперазином (диэтилендиамин – алифатический циклический амин с общей формулой $C_4H_{10}N_2$). Результаты проведенного моделирования позволили определить оптимальный состав хемосорбента в водном растворе: МДЭА + активатор пиперазин с массовой концентрацией 40 и 2% соответственно.

Этот регенеративный процесс алканоламиновой очистки хорошо подходит для очистки газовых потоков от CO_2 и глубиной от H_2S . С его помощью можно также удалять некоторое количество COS и меркаптанов из углеводородного газа. Установки, работающие по данной технологии, отличаются большей удельной мощностью и меньшими размерами оборудования в сравнении с установками обычной очистки водными растворами алканоламинов.

Процесс характеризуется низкой коррозией и управляемой склонностью растворителя к вспениванию. При использовании этой композиции мы имеем минимальное содержание H_2S и CO_2 в очищенном газе, наименьший расход циркулирующего хемосорбента, минимальный расход воды на подпитку хемосорбента.

Пенообразование в абсорбере – отрицательное явление при проведении аминовой очистки, оно нарушает технологический процесс, увеличивает потери реагентов, понижает производительность установки. Поэтому важной задачей является совершенствование технологии пеногашения. Для уменьшения пенообразования применяют физические, механические, технологические и химические способы разрушения пены. Эффективность антивспенивателей зависит от их физико-химической природы, концентрации, способа введения в пену, от свойств пенообразующего раствора и многих других факторов [4].

Для предотвращения пенообразования на установках сероочистки Астраханского ГПЗ принимали различные меры: понижение производительности установок, повышение температуры в абсорбере, подача антивспенивателей. Использовались импортные антивспениватели: Пронал SE-30, Родорсил 411, DB-31 и DB-310. Встал вопрос об их замене на отечественные. По результатам испытаний была определена самая эффективная для условий Астраханского ГПЗ технология пеногашения аминового раствора с использованием антивспенивателя Силоктрим КППГ-200AB и пеногасителя Силоктрим КППГ-200 [5].

Таким образом, путем замены применяемого пеногасителя на эффективную композицию пеногасителя и антивспенивателя может быть решена проблема пенообразования в абсорбере при проведении аминовой очистки. Установлены высокая эффективность антивспенивателя и пеногасителя, их небольшой расход, экономическая целесообразность их применения, отработана технология пеногашения.

Кроме основных задач, рассмотренных нами и требующих решения при аминовой очистке от кислых примесей, есть и другие аспекты, исследование которых позволит

усовершенствовать процесс аминовой очистки, улучшить его технико-экономические показатели: влияние увеличения концентрации продуктов деструкции аминовых растворов на степень очистки углеводородных газов от кислых компонентов, способы удаления загрязняющих веществ из аминовых растворов, применение менее энергозатратных методов для регенерации аминовых растворов, применение различных способов утилизации отработанных аминовых растворов.

Повышение эффективности термической и каталитической стадий установки Клауса – главные задачи оптимизации производства серы.

Обогащение кислородом воздуха, используемого на термической ступени для окисления сероводорода, – один из способов повышения производительности установок Клауса с одновременным увеличением степени извлечения серы. Это приводит также к повышению температуры сжигания газа в термическом реакторе и уменьшению объема продуктов сгорания. Следует, однако, иметь в виду, что подъем температуры в печи приводит к необходимости использования огнеупорных материалов. Другие факторы, ограничивающие обогащение кислородом: способность самой горелки выдерживать высокие температуры, нагрузка на котел-утилизатор, аппараты охлаждения, применение высокоэффективных горелочных устройств [3].

Применение специальных горелочных устройств на термической ступени процесса Клауса позволяет полностью утилизировать тяжелые углеводороды, аммиак и другие примеси в исходном кислом газе, обеспечить интенсификацию процесса горения за счет предварительного перемешивания воздуха с кислыми газами перед горелкой, а также достичь более полного использования кислорода при субстехиометрическом сжигании

Предложены и другие пути интенсификации смешения газовых потоков, например дробление газового потока с помощью рассекателей разных конструкций, этот принцип использовали при реконструкции реакционных печей на Астраханском ГПЗ [6]. Предложена конструкция реакционной печи, в которой O_2 и H_2S реагируют в режиме идеального смешения, а реакция протекает в режиме идеального вытеснения. Для создания зоны интенсивного перемешивания две горелки были расположены друг против друга и перпендикулярно оси реактора: вращающиеся в разные стороны вихри пламени горелок гасят друг друга, в этой зоне протекает реакция образования SO_2 . Термическая ступень с печью такой конструкции была пущена в 1992 году на одной из установок Оренбургского ГПЗ [7–8]. Оба варианта реконструкции успешно решают задачу повышения конверсии сероводорода на термической стадии: во всех случаях получен практически максимальный выход серы (более 90% от теоретического выхода по термодинамическому равновесию) [9].

Повышение конверсии COS и CS_2 – один из показателей уровня эффективного функционирования установок Клауса. Решения этой проблемы можно добиться за счет уменьшения содержания CO_2 в кислом газе и повышения концентрации сероводорода от 60 до 90 мол. %, что позволит снизить потери серы с COS и CS_2 в пять раз [10]. Достигнуть этого можно, как уже отмечалось, с помощью использования при очистке газа МДЭА – высокоселективного хемосорбента по отношению к H_2S . Это является важным направлением совершенствования процесса Клауса.

Проблема может быть решена также повышением температуры в первом по ходу технологических газов каталитическом реакторе до 350–400°C и снижением темпе-



ратуры на входе реактора II до минимально допустимой. При использовании этого усовершенствования на Оренбургском ГПЗ в первом реакторе достигается полное превращение CS_2 и практически 90%-е превращение COS . Оставшийся COS полностью превращается во втором реакторе. Близкие результаты получены и на Астраханском ГПЗ.

Катализатор процесса Клауса играет важную роль в повышении конверсии и селективности действующих установок Клауса. В настоящее время в России на установках Клауса используются алюмооксидные катализаторы. Однако в период эксплуатации протекает дезактивация катализатора, которую связывают с двумя основными причинами – снижением удельной поверхности за счет термической и гидротермальной деструкции и сульфатацией.

Широко применяются катализаторы на основе диоксида титана, обладающие значительно большей стабильностью каталитической активности в гидролизе CS_2 и COS , чем оксид алюминия. Однако сомнения в преимуществе TiO_2 -катализатора перед Al_2O_3 катализатором были высказаны еще в 1985 году после сравнительных испытаний на установках газоперерабатывающего завода в Рэм Ривер (Канада). Практическое исследование, проведенное на АГПЗ, подтвердило, что загрузка в реакторы титанооксидного катализатора не решает проблему конверсии CS_2 и COS .

Выбор и совершенствование метода доочистки отходящих газов с установки Клауса

Согласно требованиям большинства стран, отходящие газы установок Клауса не отвечают нормативам предельно допустимых выбросов. Низкая степень извлечения сернистых соединений – это потери серы как ценного сырья для различных индустрий и выбросы вредных сернистых соединений в атмосферу, поэтому остающиеся в отходящих газах соединения серы приходится удалять с помощью установок доочистки хвостовых газов. Существует более 20 различных процессов доочистки отходящих газов установки Клауса, которые можно сгруппировать по основным принципам действия следующим образом: продолжение реакции Клауса – реакции прямого превращения H_2S и SO_2 в элементарную серу (CBA, Clinsulf, MCRC, Sulfreen); каталитическая гидрогенизация серосодержащих соединений в сероводород с дальнейшим его извлечением (SCOT, Beavon); окисление всех сернистых соединений до SO_2 или до элементарной серы с последующим их извлечением (Wellman Lord, ATS) [11].

Используемый на установках получения серы методом Клауса узел доочистки отходящих газов способствует увеличению выхода серы и снижению выбросов сернистых соединений в атмосферу. Известно, что отходящие газы установок Клауса на ГПЗ обычно содержат 1–2% H_2S , 1% SO_2 , 0,4% COS ; 0,3% CS_2 ; 15–25% CO_2 ; 30% паров H_2O , а также N_2 и H_2 [1].

Эффективность установок производства серы из кислых газов обычно оценивают по общей степени конверсии сероводорода. Однако с точки зрения воздействия на окружающую среду важно общее количество диоксида серы, выбрасываемое через дымовую трубу в атмосферу, которое включает как непрореагировавший SO_2 , так и образующийся при сжигании различных сернистых соединений, содержащихся в отходящем газе.

В результате проведенного нами анализа наличия процесса доочистки отходящих газов установок Клауса на российских предприятиях, производящих серу, было

установлено, что, несмотря на ужесточение экологических требований к выбросам сернистых соединений в атмосферу, установки доочистки имеются лишь на 2 из 6 ГПЗ, производящих газовую серу, на 11 из 16 НПЗ и на 4 из 11 нефтегазохимических комплексов (рис. 1). Как правило, методов доочистки нет на предприятиях с низкой производительностью установок Клауса.

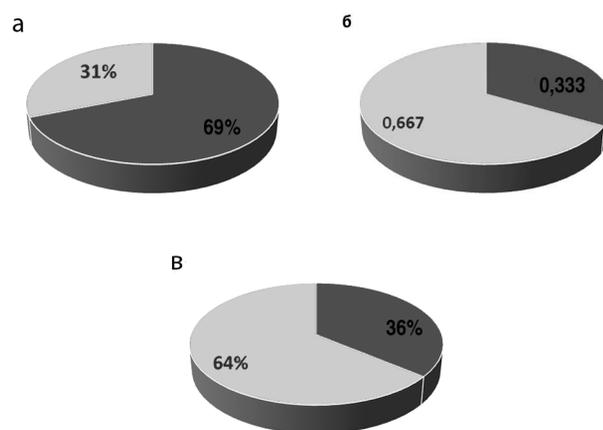
Наиболее распространенным методом доочистки отходящих газов установки Клауса на НПЗ и НГХК России является SCOT или его более простое исполнение в виде блоков гидрирования и аминовой очистки. Процесс SCOT (Shell Claus Offgas Treating) разработан фирмой Shell Development (Нидерланды). Отходящие газы установки Клауса смешиваются с продуктами неполного сгорания метана ($H_2 + CO$) и с температурой $300^\circ C$ поступают в реактор гидрирования, заполненный алюмокобальтмолибденовым катализатором. Продукты гидрирования охлаждаются, от них отделяется конденсационная вода. Далее из газов хемосорбцией алканолaminaми извлекается H_2S , который рециркулирует на установку Клауса [12,13]. В очищенном газе остается 0,001–0,050% сероводорода, что соответствует суммарной степени извлечения H_2S 99,8–99,9 %. В России процесс SCOT представлен на Московском НПЗ, Новокуйбышевском НПЗ, на предприятии Рязанской нефтеперерабатывающей компании и на нефтегазохимическом комплексе ООО «Лукойл–Пермьнефтеоргсинтез».

На ГПЗ в России наибольшее распространение получил процесс Sulfreen, он применяется на Астраханском и Оренбургском ГПЗ и представляет собой дополнительную каталитическую ступень процесса Клауса. Широкое распространение этого метода доочистки обусловлено высокой степенью извлечения сернистых соединений и низкими капитальными затратами, хотя данный процесс имеет ряд технологических недостатков: необходимость выдерживания соотношения концентраций сероводорода к диоксиду серы, близким к стехиометрическому (то есть 2,0), отсутствие превращения COS и CS_2 , необходимость регулярного проведения десульфатации катализатора дозировкой в газ регенерации газа с высоким содержанием сероводорода (до 10% об.) при температуре около $300^\circ C$ [1].

Помимо таких распространенных процессов доочистки как SCOT и Sulfreen, на Новокуйбышевском НПЗ (Роснефть) используется процесс Beavon – нагретую газовую

Рис. 1

Установки Клауса на российских предприятиях, производящих газовую серу: а) ГПЗ, б) НПЗ, в) НГХК, % с доочисткой без доочистки



смесь пропускают через слой алюмокобальтмолибденового катализатора, где протекают реакции гидрирования. Затем газовый поток с целью извлечения из него образовавшегося сероводорода направляют на окисление до элементарной серы путем контактирования его с раствором Стретфорда (водный раствор, содержащий натриевые соли антрахинонсульфоновых кислот с активатором – метаванадатом натрия).

При выборе процесса доочистки необходимо учитывать правила регламентирования по загрязнению, первоначальные вложения, долгосрочные эксплуатационные расходы, эксплуатационные преимущества и недостатки каждого технологического процесса.

Для сравнения, на 192 из 204 газоперерабатывающих заводов, действующих в мире и производящих серу, единственным или основным процессом преобразования H_2S в серу является процесс Клауса, большинство остальных процессов представляют собой различные его варианты [14]. Их общая фактическая производительность составляет более $20 \cdot 10^6$ т серы в год. При таких объемах производства степень утилизации сернистых соединений в серу имеет большое значение. Если утилизация SO_2 будет составлять, например, 95%, это означает, что в год будет потеряно $1 \cdot 10^6$ т серы. За рубежом для доочистки отходящих газов широко применяют процесс SCOT (например, на крупном газовом комплексе Хабшан и Баб в ОАЭ), а также другие методы доочистки: процесс СВА (ГПЗ Пугуан в Китае и на заводе Вест Пембина в Канаде), процесс СуперКлаус (канадский завод Вотертон), узлы доочистки Sulfreen и SCOT – на Мубарекском ГПЗ в Узбекистане.

Следует отметить, что эффективность извлечения сернистых соединений в процессе Sulfreen на современных нефтегазоперерабатывающих предприятиях России недостаточно высокая: после доочистки в газах остаются: SO_2 – 0,07%; CO_2 – 10,11%; CO – 0,38% и более, что приводит к загрязнению атмосферы [4]. Улучшить эти показатели можно:

1) совершенствованием процесса – разработкой научно обоснованных технологических решений по снижению потерь серы и выбросов загрязняющих веществ в атмосферу в процессе доочистки на узле Sulfreen установок Клауса;

2) заменой процесса Sulfreen процессом SCOT, что позволяет перевести все сернистые соединения, оставшиеся в отходящих газах, в сероводород, который затем извлекается из газа хемосорбцией алканолaminaми.

Но из-за чрезвычайной сложности и дороговизны (капитальные и эксплуатационные затраты) процесс SCOT может быть альтернативой процессу Sulfreen только в крайних случаях, например когда установка Клауса находится в густонаселенном районе, приходится платить огромные штрафы за выбросы, по нормам ПДВ требуется обязательное снижение выбросов сернистых соединений.

Поэтому на сегодняшний день первоочередной задачей является повышение эффективности наиболее широко используемого на газоперерабатывающих предприятиях России процесса Sulfreen. Для улучшения показателей работы установки Sulfreen на Астраханском ГПЗ предложено увеличить продолжительность цикла регенерации катализатора и снизить температуру газа регенерации для конденсации паров серы на протяжении всего цикла.

Проведенные нами расчеты показали эффективность следующих направлений совершенствования процесса Sulfreen:

– частичное гидрирование сернистых соединений перед установкой Sulfreen для создания требуемого при доочистке мольного соотношения SO_2 и H_2S ;

– снижение температуры разогрева катализатора реакторов Sulfreen до 300–320 °С с последующим охлаждением (повышает срок службы катализатора реакторов Sulfreen в 1,3–1,5 раза);

– уменьшение длительности цикла адсорбции на 10% увеличивает суммарную степень извлечения сернистых соединений с 98,97 до 99,91%;

– увеличение длительности регенерации катализаторов на 2,3% повышает суммарную степень извлечения сернистых соединений с 98,97 до 99,79%, однако дальнейшее увеличение длительности цикла регенерации в реакторах Sulfreen ведет к значительному увеличению количества адсорбированной серы и, как следствие, к уменьшению суммарной степени извлечения сернистых соединений.

Возможны и другие направления совершенствования процесса Sulfreen:

– снижение температуры газа регенерации в конденсаторе серы – на выходе из коагулятора температура не должна превышать 128–132 °С; это позволит уменьшить потери серы, в том числе с дымовыми газами;

– предварительные превращения SO_2 , CO , CS_2 в H_2S в присутствии $Co-Mo/Al_2O_3$ катализаторов. В результате образуется газ, содержащий только H_2S , CO_2 и H_2O .

– тонкое регулирование соотношения подаваемых в печь Клауса потоков кислый газ/воздух;

– применение более активных катализаторов при доочистке.

Совершенствование процесса дегазации жидкой серы

Получаемая на установках Клауса сера содержит растворенный сероводород (до 200–300 ppm по массе) в виде свободного сероводорода и химически связанного полисульфида водорода. При перемешивании и понижении температуры полисульфиды, содержащиеся в жидкой сере, разлагаются с выделением сероводорода. Такое самопроизвольное выделение сероводорода из жидкой серы создает опасные ситуации в связи с его токсичностью и взрывоопасностью. Кроме того, недегазированная сера более коррозионно-активна. Поэтому возникла необходимость проводить дегазацию серы.

Процесс дегазации серы может быть ускорен применением катализаторов, таких как аммиак, соли аммония (например, тиосульфат аммония), органические соединения азота (например, алкаламины), мочевины и другие азотсодержащие соединения. Наиболее широко применяемым катализатором является аммиак, его применяют для дегазации серы на Астраханском и Оренбургском ГПЗ, однако образующиеся полисульфиды аммония, и особенно четырехсернистый азот, отрицательно влияют на качество серы.

Было установлено, что осуществление процесса дегазации на существующих мощностях российских ГПЗ возможно без подачи аммиака [15].

В настоящее время в производстве газовой серы все более широко используется процесс дегазации жидкой серы путем ее продувки воздухом. Воздушная дегазация жидкой серы имеет важные преимущества перед широко применяемым на отечественных заводах методом дегазации с использованием аммиака: исключается загрязнение серы твердыми солями аммония, исчезает потребность в использовании химических реагентов, упрощается и удешевляется оборудование, в резервуаре дегазации может поддерживаться избыточное давление вплоть до 0,8 МПа. За счет сжигания газов дегазации в топке головного котла-утилизатора



установки получения серы в масштабах, например, Астраханского ГПЗ выбросы в атмосферу H_2S могут уменьшиться ориентировочно на 1,4 тыс. т, а SO_2 – приблизительно на 3,7 тыс. т в год. Процесс воздушной дегазации может проводиться как в периодическом, так и в непрерывном режиме в ямах дегазации объемом до 1000 м³. Кстати, на Московском НПЗ в настоящее время используется воздушная дегазация жидкой серы без использования аммиачного катализатора.

Подводя итоги рассмотрения материала, посвященного состоянию производства газовой серы методом Клауса, можно выделить следующие основные проблемы производства серы и обозначить пути их решения.

Оптимизация технологии очистки углеводородных газов от кислых компонентов

Снижение затрат на очистку газа. Основные пути – правильный выбор абсорбентов, оптимизация технологических схем путем моделирования, использование эффективных добавок или смесей хемосорбентов, снижение потерь химреагентов за счет минимизации пенообразования, термического разложения при десорбции, побочных реакций и др.

Повышение селективности извлечения из газа H_2S в присутствии CO_2 . При очистке газа от H_2S в присутствии CO_2 первичными и вторичными аминами происходит глубокая очистка от обеих примесей, что приводит к ухудшению состава кислых газов, направляемых на получение серы методом Клауса. Целесообразно подавить высокую скорость абсорбции CO_2 . Это может быть достигнуто за счет оптимизации технологического режима и состава хемосорбентов с использованием в первую очередь метилдиэтанолamina.

Ужесточение нормативных требований к содержанию серы в продуктах газопереработки. Для соблюдения новых нормативных требований необходимо провести анализ методик и фактического распределения сернистых соединений в сырьевых и продуктовых потоках ГПЗ, а также разработать решения по обеспечению нормативных требований по показателям содержания серы и сернистых соединений в продукции ГПЗ.

Повышение эффективности процесса Клауса – конверсии и селективности процесса

Важнейшие направления при производстве серы методом Клауса: разработка способов повышения степени конверсии сероводорода на термической ступени установки Клауса, подбор эффективных каталитических систем для повышения степени конверсии установок получения элементарной серы.

Основные задачи, которые следует решать для повышения эффективности процесса Клауса: обогащение кислородом воздуха, используемого на термической ступени для окисления сероводорода, применение дополнительной ступени, рециркуляции, модернизации оборудования. Изменение температурного режима каталитической ступени, увеличение количества реакторов и их модернизация, разработка новых или совершенствование применяемых катализаторов. Целесообразно предусмотреть использование обогащенного кислородом дутья при работе на сырье переменного состава (например, на НПЗ, куда поставляются разные партии сырья).

Совершенствование системы доочистки отходящих газов установки Клауса

Методы доочистки направлены на улучшение экологии и значительно удорожают процесс производства серы. Поэтому решение о выборе процесса доочистки должно

приниматься с учетом объемов выбросов от всех источников и на основании имеющихся законодательных или нормативных документов. Из-за дороговизны процесс SCOT может быть альтернативой Sulfreen только в крайних случаях. На сегодняшний день первоочередной задачей является усовершенствование процесса Sulfreen для повышения степени конверсии сероводорода: путем гидрирования сераорганических соединений перед установкой Sulfreen; тонким регулированием соотношения подаваемых в печь Клауса потоков кислый газ/воздух; оптимизацией режима адсорбции и применения более активных катализаторов при доочистке. Важной задачей остается разработка и использование современных процессов доочистки хвостовых газов процесса Клауса с целью снижения вредных выбросов в атмосферу.

Совершенствование узла дегазации серы

Основная задача – отказ от применения аммиачного катализатора, способствующего образованию полисульфидов аммония и четырехсернистого азота, отрицательно влияющих на качество серы, необходимо сократить время дегазации при одновременном повышении качества серы и минимальных затратах на реконструкцию узла дегазации. Важно выбрать лучший из известных различных вариантов процесса дегазации серы: на установках непрерывного или периодического действия, исключая аммиак как катализатор, с различными видами и методами подачи продувочных газов, не требующий серьезной реконструкции действующих установок или основанный на имеющемся оборудовании. Разработка и внедрение современных (безаммиачных) способов дегазации жидкой серы с целью снижения концентрации растворенного сероводорода – одна из важнейших задач, требующих решения для российских нефтегазовых предприятий, производящих серу.

Улучшение ассортимента и повышение качества товарных форм серы

Основные задачи: разработать и реализовать программу выпуска оптимального ассортимента товарных форм серы – увеличения объемов производства гранулированной и жидкой серы, снижения объемов производства комовой серы (которая уже не удовлетворяет требованиям потребителей); следует наладить выпуск на ГПЗ молотой серы, усовершенствовать технологию производства гранулированной серы с целью снижения ее себестоимости и повышения качества.

Разработка технологии долгосрочного хранения серы в рамках решения экологических проблем

С учетом длительных сроков реализации технических решений по утилизации серы необходимо рассмотреть целесообразность применения бессрочного хранения серы, например в хранилищах курганного типа или заглубленных хранилищах, исследовать другие направления решения проблем утилизации кислых газов и снижения выбросов сернистых соединений, выбрать оптимальную схему хранения для конкретного предприятия.

Таким образом, анализ производства серы на нефтегазовых предприятиях России позволяет рекомендовать эффективные методы повышения выхода серы: увеличение содержания в кислых газах сероводорода за счет оптимизации состава применяемого хемосорбента при очистке природных газов; обогащение воздуха, исполь-



зуемого на термической ступени для окисления сероводорода, кислородом, увеличение конверсии COS и CS₂ в каталитических реакторах регулированием температурных режимов их работы; применение более эффективного катализатора и сохранение его активности на высоком уровне. Воздушная дегазация жидкой серы взамен применяемой на российской ГПЗ каталитической с аммиака приводит не только к улучшению качества серы, но и к получению дополнительного ее количества. Дополни-

тельное количество серы получается и при доочистке отходящих газов процесса Клауса, поэтому необходимо совершенствовать процесс доочистки Sulfreen с целью повышения его эффективности путем гидрирования сераорганических соединений перед установкой Sulfreen, тонкого регулирования соотношения подаваемых в печь Клауса потоков кислый газ/воздух, оптимизации режима адсорбции и применения более активных катализаторов при доочистке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лapidус А.Л., Голубева И.А., Жагфаров Ф.Г. Газохимия: учеб. М.: Изд-во РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. 2013. 402 с.
2. Пост-релиз итогов международной конференции «Сера и серная кислота 2015». URL: <http://www.creonenergy.ru/news> (дата обращения: 02.04.2017)
3. Голубева И.А., Морозкин Ф.С. Основные направления повышения эффективности процесса Клауса // *НефтеГазохимия*. 2015. № 3. С. 77–84.
4. Голубева И.А., Маренкова О.С., Ключев В.М. Моделирование и совершенствование технологии аминной очистки природных газов на Астраханском ГПЗ // *НефтеГазохимия*. 2014. № 2. С. 15–18
5. Чудиевич Д.А. Совершенствование технологии пеногашения на установках аминной сероочистки углеводородных газов: дис. к.т.н. // Астраханский ГТУ, Астрахань, 2000. 164 с.
6. Пат. РФ № 2171776 МКИ5 С 01 В 17/00, С 01 В 17/04 Реактор термической ступени процесса Клауса / Белинский Б.И., Прохоров Е.М., Приходько В.П., Сидоров В.П. Оpubл. 10.08.2001.
7. Теснер П.А., Немировский М.С., Мотыль Д.Н. Расчет реактора термической ступени процесса Клауса // *Физика горения и взрыва*, 1990. № 5. С. 85–87.
8. Теснер П.А., Немировский М.С. Загадка термического реактора процесса Клауса // *Наука и технология углеводородов*. 2000. № 5. С. 48–50.
9. Крашениников С.В. Система комплексной оценки вклада технологической и каталитической составляющих в эффективность установок получения серы: дис. к.т.н М.: ВНИИГАЗ. 2008. 122 с.
10. Grancer P. Advances in Claus technology // *Hydrocar. Process.* 1978. V.57, July. P.154–160.
11. Голубева И.А. Газовая сера: учеб. пособ. М.: Изд-во РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2015. С. 16–21, 100–142
12. SCOT [Электронныйресурс] // Shell Global Solutions. 2016. URL: <http://www.shell.com/business-customers/global-solutions/gas-processing-licensing/gas-processing-technologies> (дата обращения: 02.04.2017)
13. Claus tail gas treating – SCOT process [Электронныйресурс] // Sulphur Removal and Recovery. 2015 URL: http://www.digitalrefining.com/literature/1000584,Claus_tail_gas_treating___SCOT (дата обращения: 02.04.2017)
14. Кидни А.Дж., Парриш У.Р., Маккартни Д. Основы переработки природного газа / Пер. с англ. под ред. О.П. Лыкова, И.А. Голубевой СПб.: ЦОП «Профессия», 2014. С. 565–578.
15. Голубева И.А., Коваль А.А. Анализ и совершенствование процесса дегазации серы на установках Клауса // *Нефтепереработка и нефтехимия*. 2014. № 8. С. 23–31.

THE PRODUCTION ANALYSIS OF SULFUR USING THE CLAUS METHOD AT OIL AND GAS INDUSTRY OF RUSSIA, UNSOLVED PROBLEMS

GOLUBEVA I.A., Dr. Sci. (Chem.), Prof. of the Department of Gaschemistry

KHAYRULLINA G.R., Student of the Department of Gaschemistry

STARYNIN A.YU., Graduate Student of the Department of Gaschemistry

Russian State University by I.M. Gubkin (65, Corp. 1, Leninskiy Ave., 119991, Moscow, Russia). E-mail: golubevaia@gmail.com

KARATUN O.N., Dr. Sci. (Tech.), Prof., Chief Technologist, Head of Technological Department of Astrakhan Gas Processing Plant

LLC Gazprom Dobycha Astrakhan (30, Lenina St., 414000, Astrakhan, Russia).

E-mail: karatunon@mail.ru.

ABSTRACT

The analysis of the main problems of manufacture of sulfur in Russia is carried out, including the desulfurization of natural gas and the release of acidic gases. It is analysed the basic problems of production of sulfur by Claus method, which require solutions in the Russian oil and gas companies. We also consider the questions of increase of efficiency of the thermal and catalytic stages of the Claus installation, which are the main problems of optimization of sulphur production. Effective methods to increase the yield of sulfur are suggested: increase of the content of acidic gases of hydrogen sulfide due to the optimization of the composition of the chemical adsorbent used in the purification of natural gas; enrichment of the air used for the thermal steps for the oxidation of hydrogen sulfide with oxygen; an increase in the conversion of COS and CS₂ in the catalytic reactors, the regulation of temperature modes of their work; the use of more efficient catalyst and maintaining its activity at a high level.

Keywords: sulfur, Astrakhan gas processing plant, the Claus process, optimization of the acid gases, purification, optimization of sulfur production.

REFERENCES

1. Lapidus A.L., Golubeva I.A., Zhagfarov F.G. *Gazokhimiya* [Gas chemistry]. Moscow, RGU нефти i gaza im. I.M. Gubkina Publ., 2013. 402 p.
2. Post-release of the results of the international conference "Sulfur and sulfuric acid 2015". Available at: <http://www.creonenergy.ru/news> (accessed 2 April 2017).
3. Golubeva I.A., Morozkin F.S. The main directions of increasing the efficiency of the Claus process. *NefteGazokhimiya*, 2015, no. 3, pp. 77–84 (In Russian).
4. Golubeva I.A., Marenkova O.S., Klyuyev V.M. Modeling and improvement of amine purification technology for natural gases at the Astrakhan Gas Processing Plant. *NefteGazokhimiya*, 2014, no. 2, pp. 15–18 (In Russian)
5. Chudiyevich D.A. *Sovershenstvovaniye tekhnologii penogasheniya na ustanovkakh aminovoy seroochistki uglevodorodnykh gazov. Diss. kand. tekhn. nauk* [Improvement of the technology of defoaming at the plants of amine desulfurization of hydrocarbon gases. Cand. tech. sci. diss.]. Astrakhan, 2000, 164 p.
6. Belinskiy B.I., Prokhorov Ye.M., Prikhod'ko V.P., Sidorov V.P. *Reaktor termicheskoy stupeni protsesssa Klavsa* [Reactor of the thermal stage of the Claus process]. Patent RF, no. 2171776, 2001.
7. Tesner P.A., Nemirovskiy M.S., Motyl' D.N. Calculation of the reactor of the thermal stage of the Claus process. *Fizika goreniya i vzryva*, 1990, no. 5, pp. 85–87 (In Russian).
8. Tesner P.A., Nemirovskiy M.S. Riddle of the thermal reactor of the Claus process. *Nauka i tekhnologiya uglevodorodov*, 2000, no. 5, pp. 48–50 (In Russian).
9. Krashennikov S.V. *Sistema kompleksnoy otsenki vklada tekhnologicheskoy i kataliticheskoy sostavlyayushchikh v effektivnost' ustanovok polucheniya sery. Diss. kand. tekhn. nauk* [System of integrated assessment of the contribution of technological and catalytic components to the efficiency of sulfur production facilities. Cand. tech. sci. diss.]. Moscow, 2008. 122 p.
10. Grancer P. Advances in Claus technology. *Hydrocar. Process.*, 1978, vol. 57, pp. 154–160.
11. Golubeva I.A. *Gazovaya sera* [Gas sulfur]. Moscow, RGU нефти i gaza im. I.M. Gubkina Publ., 2015, pp. 16–21, 100–142
12. SCOT. *Shell Global Solutions*. Available at: <http://www.shell.com/business-customers/global-solutions/gas-processing-licensing/gas-processing-technologies> (accessed 2 April 2017)
13. *Claus tail gas treating – SCOT process. Sulphur Removal and Recovery Available at: http://www.digitalrefining.com/literature/1000584,Claus_tail_gas_treating___SCOT* (accessed 2 April 2017)
14. Kidni A.Dzh., Parrish U.R., Makkartni D. *Osnovy pererabotki prirodnogo gaza* [Fundamentals of natural gas processing] TSOP «Professiya» Publ., 2014, pp. 565–578.
15. Golubeva I.A., Koval' A.A. Analysis and improvement of the process of sulfur depletion at the Claus plants. *Neftepererabotka i neftekhimiya*, 2014, no. 8, pp. 23–31 (In Russian).