

## کاهش آلاینده‌های زیست‌محیطی با جایگزینی برنرهای خطی در واحد بازیافت گوگرد

موسی بابایی\*<sup>۱</sup>، محمدرضا حاجی‌آبادی<sup>۲</sup>، رضا احمدی پویا<sup>۳</sup>  
<sup>۱</sup> نوبت‌کار ارشد اتاق کنترل واحد بازیافت گوگرد، شرکت ملی گاز ایران  
<sup>۲</sup> مسئول حقوق و دستمزد و وام و مزایا شرکت ملی گاز ایران  
<sup>۳</sup> مهندسی شیمی/فرآیند در پالایشگاه گاز شهید هاشمی نژاد (خانگیران)

نوع مقاله: ترویجی

دریافت: ۱۳۹۹/۰۵/۱۲ پذیرش: ۱۳۹۹/۱۱/۰۴

### چکیده

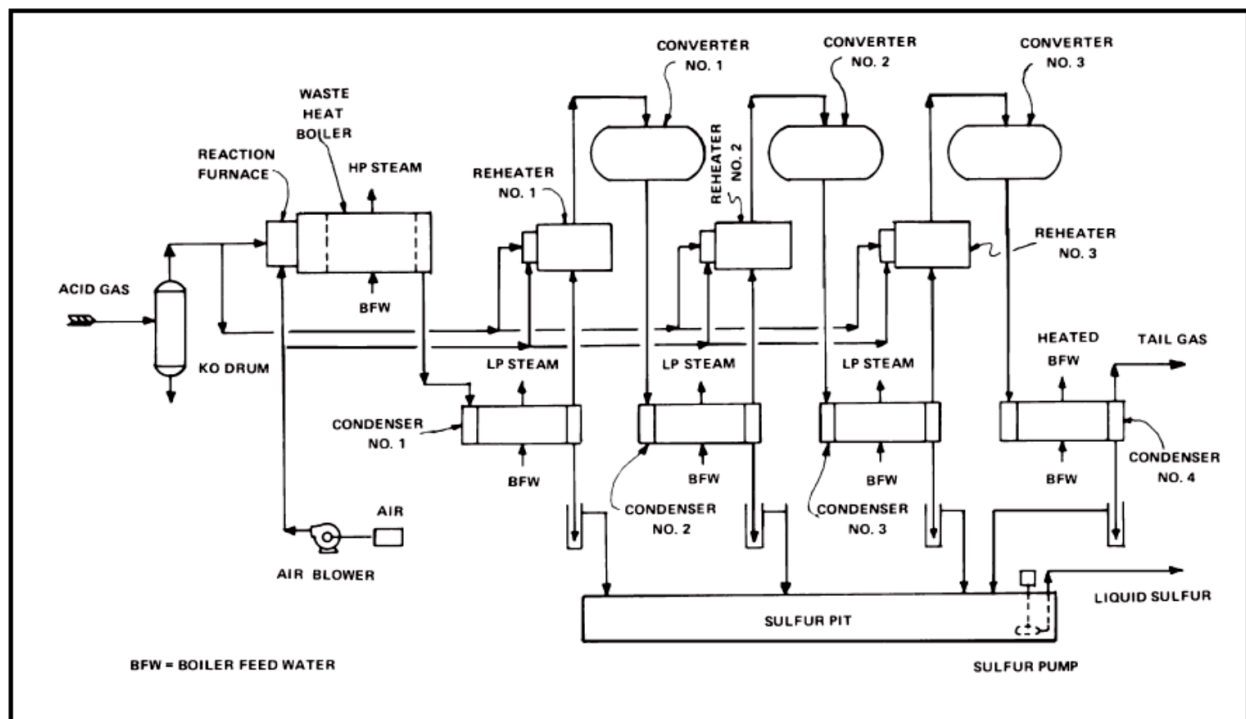
در گاز استحصال از منابع نفت و گاز و پتروشیمی مقدار زیادی سولفید هیدروژن وجود دارد. این ترکیب بسیار خورنده بوده و به تجهیزات خطوط انتقال آسیب می‌رساند. یکی از فرایندهای حذف سولفید هیدروژن موجود در گاز اسیدی، روش کلاوس اصلاح شده است. با استفاده از این روش، می‌توان به حداکثر این میزان تولید گوگرد عنصری دست یافت. به منظور حفظ راندمان کلی واحدهای بازیافت گوگرد (۹۸/۵-۹۶ درصد)، متداول‌ترین روش استفاده از روش‌های پیش‌گرمایش مستقیم (برنرهای خطی) و غیرمستقیم (مبدل‌های حرارتی گاز-گاز) جریان گاز ورودی به بسترهای کاتالیستی است. با توجه به مشکلات موجود در استفاده از روش پیش‌گرمایش مستقیم (اعم از افزایش مصرف گاز سوخت و غیرفعال شدن کاتالیست‌ها)، اصلاح روش‌های فرایندی موجود پیش‌ازپیش ضروری به نظر می‌رسد. بر این اساس در این مقاله با استفاده از داده‌های عملیاتی واحد بازیافت گوگرد پالایشگاه گاز شهید هاشمی نژاد، به اصلاح روش پیش‌گرمایش جریان گاز اسیدی ورودی به بسترهای کاتالیستی از طریق نرم‌افزار SLSIM پرداخته شده است. در پی اعمال تغییرات فوق، راندمان تبدیل و راندمان بازیافت به ترتیب به میزان  $138/4 \text{ kg/hr}$ ،  $81/7 \text{ kg/hr}$  افزایش و مصرف گاز سوخت نیز به میزان  $271/8 \text{ kmol/hr}$  کاهش یافت که این موضوع سبب کاهش چشم‌گیر آلاینده‌های زیست‌محیطی همچون  $\text{CO}_2$  و  $\text{SO}_2$  به ترتیب به میزان  $4/34 \text{ kmol/hr}$  و  $23 \text{ kmol/hr}$  گردید.

**کلمات کلیدی:** بازیافت گوگرد، فرایند کلاوس اصلاح شده، روش‌های پیش‌گرمایش گاز اسیدی

\* musababaei131@yahoo.com

**مقدمه**

به‌طور کلی به فرایند حذف هیدروژن سولفید از گاز ترش، فرآوری یا شیرین سازی گاز ترش گفته می‌شود [۱ و ۲]. با توجه به محدودیت‌های زیست‌محیطی و عدم امکان سوزاندن هیدروژن سولفید، روش‌های مختلفی به‌منظور بازیابی گوگرد وجود دارد [۳]؛ که می‌توان به چهار دسته اصلی تقسیم‌بندی نمود: فرایندهای کلاوس اصلاح شده، فرایندهای اکسیداسیون مستقیم، فرایندهای مایع و فرایندهای زیستی [۴ و ۵]. یکی از رایج‌ترین روش‌های بازیافت گوگرد مبتنی بر روش کلاوس اصلاح شده است. در این مقاله از فرایند بازیابی گوگرد بر اساس روش کلاوس اصلاح شده استفاده شده است. همان‌طور که اشاره شد، هدف از عملیات بازیافت گوگرد، حذف ترکیب سولفید هیدروژن موجود در گاز اسیدی و کاهش میزان انتشار آلاینده‌های زیست‌محیطی (به‌طور عمده دی‌اکسید گوگرد) است [۶ و ۷]. این فرایند از کوره واکنش با دمای بالا و چند راکتور بستر کاتالیستی تشکیل شده است. البته با توجه به میزان ترکیب درصد  $H_2S$  در خوراک ورودی به پالایشگاه، آرایش‌های مختلفی از فراورش گاز اسیدی وجود دارد. در این روش  $1/3$  از کل گاز اسیدی با هوای استوکیومتریک سوزانده و تبدیل به  $SO_2$  می‌شود. سپس دی‌اکسید گوگرد تولیدی با  $2/3$  باقیمانده گاز اسیدی مخلوط و پس از آن وارد دیگ بازیافت دما می‌شود. عملیات تبدیل و بازیافت گوگرد با عبور گاز از مراحل کاتالیستی کامل می‌گردد و در نهایت باقی‌مانده گاز پسماند در زباله‌سوز واحد سوخته و از طریق دودکش به محیط منتقل می‌گردد [۸]. با توجه به محدودیت‌های عملیاتی حاکم بر خصوصاً دمای گاز اسیدی ورودی به بسترهای کاتالیستی، به‌منظور تأمین دمای لازم از برنرهای خطی در ورودی به بسترهای دوم و سوم استفاده می‌شود. خلاصه عملیات شرح داده شده را می‌توان در شکل ۱ مشاهده نمود [۹].



شکل ۱- خلاصه عملیات بازیافت گوگرد

## روش‌های پیش‌گرمایش گاز اسیدی

روش استفاده از پیش‌گرم‌کننده‌های مستقیم [۱۰-۱۱]:

روش‌های پیش‌گرمایش مستقیم گاز اسیدی عبارت‌اند از:

- روش کنار گذر نمودن گاز داغ: با مخلوط کردن جریان گاز فرایندی با گاز داغ، دمای جریان گاز افزایش می‌یابد. البته استفاده از این روش خصوصاً برای پیش‌گرمایش جریان ورودی به بسترهای کاتالیستی دوم و سوم معایب زیادی دارد. به طوری که راندمان بازیافت گوگرد را تحت تأثیر قرار می‌دهد. ورود اکسیژن به بسترهای کاتالیستی و عملیات نامناسب در آن‌ها از جمله مشکلات چشم‌گیر فرایندی پیش‌رو در این روش است.
- استفاده از مشعل‌های گاز سوخت: به طور معمول استفاده از این روش در مورد جریان‌های خوراک غنی از هیدروژن سولفور متداول و دارای راندمان کم‌تری است. مشکلاتی همچون فرار اکسیژن، امکان مسمومیت کاتالیست‌ها با هیدروکربن‌های موجود در گاز سوخت و تشکیل ترکیبات NO از جمله معایب استفاده از روش فوق است.
- استفاده از برنرهای خطی گاز اسیدی: یکی از روش‌های متداول، استفاده از برنرهای خطی<sup>۱</sup> است. در این روش امکان تنظیم دقیق اکسیژن و گاز سوخت و در نتیجه جلوگیری از سولفات‌شدن کاتالیست‌ها وجود دارد.

در شکل ۲ [۱۰ و ۱۱] خلاصه روش‌های فوق نشان داده شده‌اند.

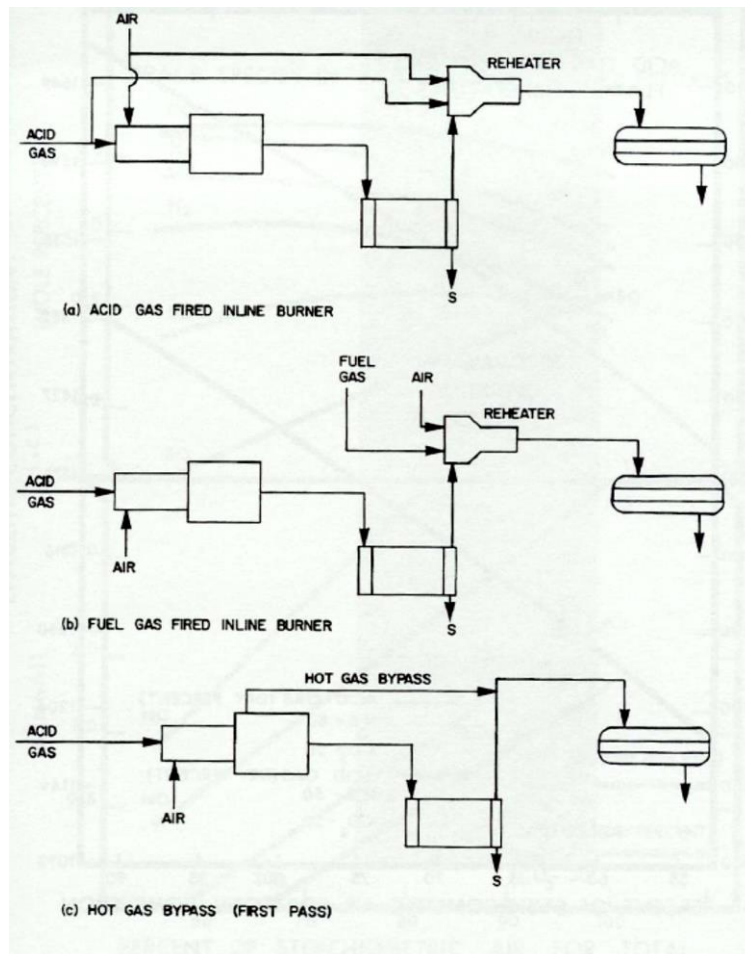
## روش استفاده از پیش‌گرم‌کننده‌های غیرمستقیم [۱۲ و ۱۳]:

روش‌های پیش‌گرمایش غیرمستقیم گاز اسیدی عبارت‌اند از:

- استفاده از گرم‌کننده‌های غیرمستقیم با بخار
  - استفاده از گرم‌کننده‌های غیرمستقیم با گاز سوخت
  - استفاده از مبدل‌های حرارتی گاز-گاز
- استفاده از این گرم‌کننده‌ها با توجه به حذف آلاینده‌ها، کاهش مصرف گاز سوخت، افزایش نسبی میزان بهره‌وری و راندمان تولید و در نهایت سایر ملاحظات فرایندی (جانمایی تجهیزات)/ اقتصادی (هزینه‌های انرژی) بسیار کارآمد و مؤثر است.

در شکل ۳ [۱۲ و ۱۳] خلاصه روش‌های فوق نشان داده شده‌اند.

<sup>1</sup> Inline Burner



شکل ۲- روش گرم کردن مستقیم

## روش کار

در این مقاله شرایط عملیاتی واقعی حاکم بر واحد بازیافت گوگرد پالایشگاه گاز شهید هاشمی نژاد بر پایه اطلاعات فرایندی استخراج شده از نقشه‌های PFD شامل مشخصات جریان خوراک ورودی (ترکیب درصد، فشار، دما) مشخصات سایر جریان‌های فرایندی (دما و افت فشار) و درنهایت مشخصات جریان خروجی (ترکیب درصد، فشار و دمای گاز پسماند) به کمک نرم‌افزار SULSIM شبیه‌سازی شده است.

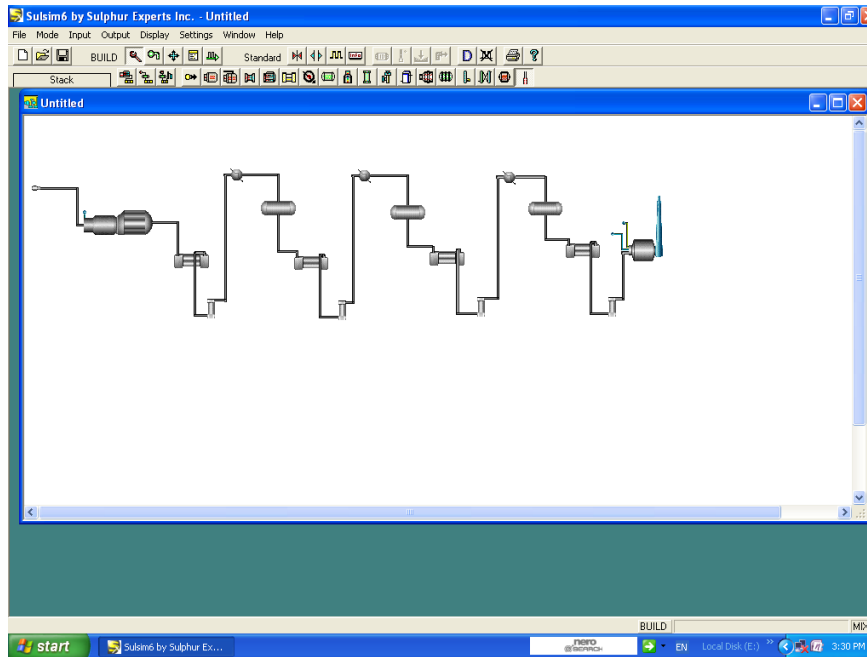
صحت و درستی نتایج حاصل شده در این مرحله از طریق مقایسه و محاسبه درصد خطای بین اطلاعات موجود و شبیه‌سازی شده بر مبنای روش محاسباتی انحراف مطلق متوسط (A.A.D) مورد تحلیل قرار گرفت. با توجه به میزان قابل قبول خطای نتایج به دست آمده، طرح شبیه‌سازی فوق را به عنوان طرح عملیاتی موجود<sup>۲</sup> در نظر گرفته شده است. (شکل ۴)

درنهایت نیز با توجه به اهداف عملیاتی پیش رو (از جمله کاهش میزان تولید آلاینده‌های زیست‌محیطی، افزایش میزان راندمان تولید و بهره‌وری و غیره) به ارائه راهکارهایی جهت اصلاح و بهبود عملکرد فرایند پرداخته شده است؛ که این طرح را به عنوان طرح عملیاتی اصلاح شده<sup>۳</sup> در نظر گرفته شده است. (شکل ۵)

<sup>2</sup> Exiting case

<sup>3</sup> Retrofit case





شکل ۵- شبیه‌سازی عملیات بازیافت گوگرد تحت شرایط عملیاتی اصلاح شده

در این راستا و بر پایه توضیحات ارائه شده در قبل و شرایط خاص حاکم بر واحد بازیافت گوگرد پالایشگاه گاز شهید هاشمی نژاد (شامل محدودیت‌های فرایندی و هزینه‌های عملیاتی و طراحی) عمده تغییرات صورت گرفته در طرح پیشنهادی ارائه شده و بسترهای کاتالیستی انجام شده است. به طوری که با جایگزین نمودن برنرهای خطی (کوره‌های کمکی) با گرم‌کننده‌های مجدد از نوع مبدل حرارتی گاز/گاز از نوع پوسته لوله (Re-heaters)، شرایط عملیاتی تا حدود زیادی بهبود یافت. به طور خلاصه روند طراحی و شبیه‌سازی انجام شده در این مقاله را می‌توان در دو قالب کلی بیان کرد.

- رویکرد طراحی حرارتی-ترمودینامیکی: این موضوع با استفاده از نرم‌افزار SULSIM انجام گرفته است صحت و نتایج به دست آمده با روش خطای A.A.D. بررسی شده است.
- رویکرد طراحی حرارتی-مکانیکی: طراحی حرارتی-مکانیکی مبدل‌های گاز/گاز پیشنهادی خصوصاً از نقطه نظر محدودیت‌های فیزیکی در جانمایی تجهیزات فرایندی (توپولوژی) و میزان هزینه‌های سرمایه‌گذاری اولیه شامل هزینه‌های ساخت<sup>۴</sup> و هزینه انرژی<sup>۵</sup> انجام گردیده است.

## نتایج

نتایج حاصل از تجزیه و تحلیل صورت گرفته در مورد بسترهای کاتالیستی (به عنوان مهم‌ترین بخش سینتیکی-حرارتی) در جدول ۱ ارائه شده‌اند. در جدول ۱، مقایسه‌ای بین اطلاعات عملیاتی واقعی موجود در پالایشگاه گاز خانگیران<sup>۶</sup> و نتایج حاصل شده از شبیه‌سازی با نرم‌افزار SulSim<sup>۷</sup> انجام شده است و میزان انحراف مقادیر شبیه‌سازی با داده‌های واقعی بر اساس روش انحراف معیار A.A.D. تعیین شده است.

<sup>۴</sup> Capital cost

<sup>۵</sup> Energy cost

<sup>۶</sup> Khangiran's data

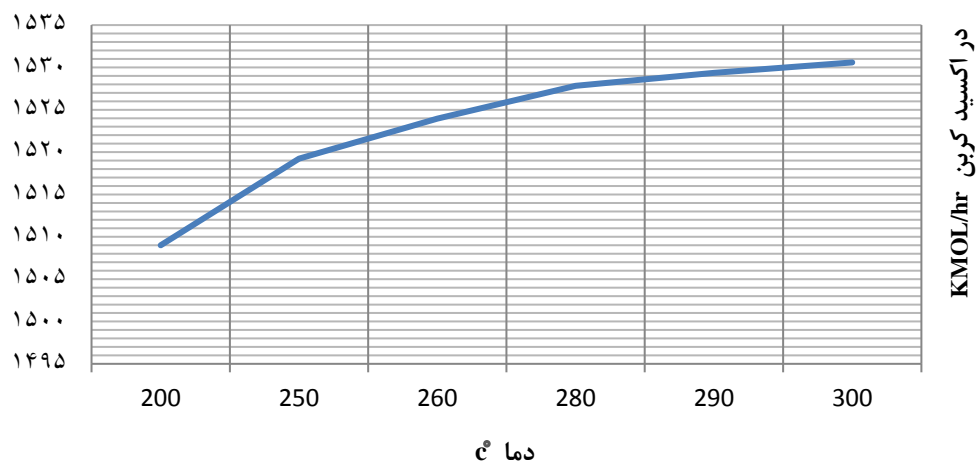
<sup>۷</sup> Sulsim result

**جدول ۱- مقایسه نتایج شبیه‌سازی بسترهای کاتالیستی با داده‌های واقعی**

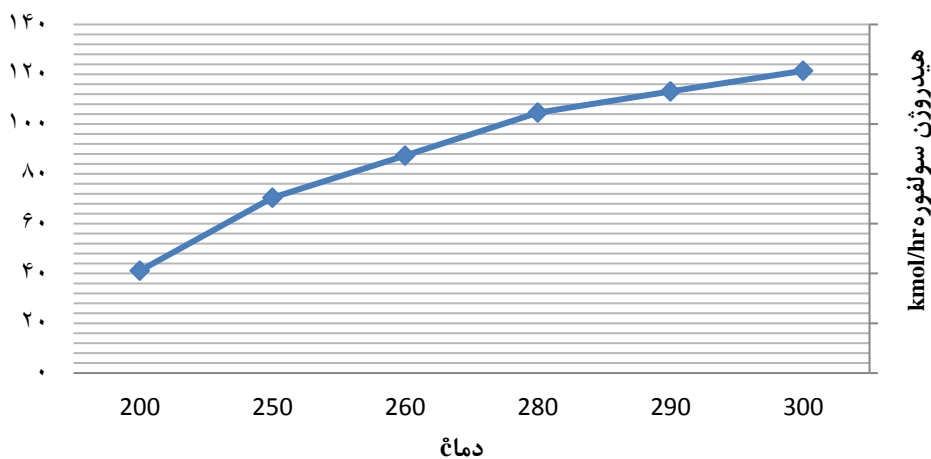
Outlet of first catalytic reactor									
Component (kmol/h)	Khangiran's data			SULSIM result			Real difference (%)		
	C.V.1	C.V.2	C.V.3	C.V.1	C.V.2	C.V.3	C.V.1	C.V.2	C.V.3
H <sub>2</sub> S	73/4	18/9	10/5	74/0	20/71	13	0/8	8/7	19/2
SO <sub>2</sub>	37	9/4	5/3	36/5	8/76	1.190	-1/3	-7/3	-26/5
H <sub>2</sub> O	1123/4	1196/1	1217/3	1137/5	1213/2	1239	1/2	1/4	1/75
S <sub>6</sub> , S <sub>8</sub>	90/4	12/8	3/4	101/8	13/078	3/357	11/1	2/12	1/19
COS	5/2	5/25	5/25	5/47	4/351	3/647	4/9	-20/66	-43/8
CS <sub>2</sub>	5/2	5/25	5/25	12/48	11/954	11/584	58/3	56/08	54/7
CO <sub>2</sub>	1521/1	1530/5	1537/5	1517/8	1530/4	1540/2	-0/2	-7/18*10 <sup>-3</sup>	0/17
CO	7/6	7/5	7/6	7/552	7/552	7.55	-0/6	0/66	-0/66
H <sub>2</sub>	4/1	4/3	4/3	4/743	4/74	4.74	13/5	9/25	9/3
N <sub>2</sub>	1861/4	1932/3	1982/9	1813/7	1894/4	1959.5	-2/6	-1/99	-1/19
Total mole flow	4736	4722/2	4779/2	4711/6	4709/2	4786.8	-0/5	-0/27	0/16
T (°C)	318	227	193	294/9	216/8	193	-7/3	-4/70	0
P (kg/cm <sup>2</sup> abs.)	1/25	1/15	1/05	1/34	1/23	1/332	6/7	6/51	21/17
Unit conversion Efficiency (%)	69	74/3	45	67/38	72/02	37/16	0	-3/16	-21/09
Unit sulphur production (kg/h)	9520	-	-	-	-	16/17	1/4	-	-

بخش دیگری از نتایج دربرگیرنده تحلیل پارامترهایی همچون راندمان تبدیل بازیافت و میزان راندمان کلی مربوط به دو طرح موجود و اصلاحی است؛ که به ترتیب در هر یک از تجهیزات حرارتی (شامل کوره واکنش و زباله‌سوز) و سینتیکی (شامل بسترهای کاتالیستی) بررسی و در قالب جداول ارائه شده‌اند.

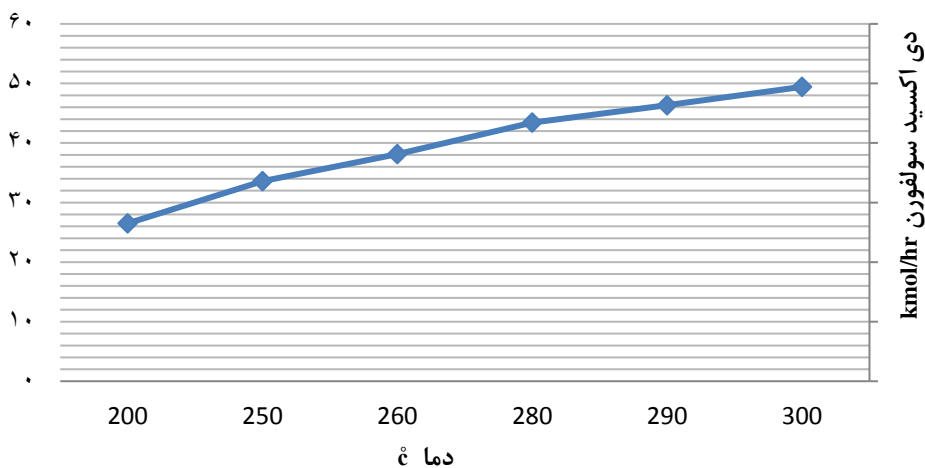
همان‌گونه که از جدول‌های فوق برمی‌آید میزان راندمان تبدیل و تولید گوگرد، میزان انجام واکنش‌های هیدرولیز محصولات نامطلوب جانبی COS و CS<sub>2</sub> در بستر کاتالیستی اول، میزان راندمان بازیافت در بسترهای دوم و سوم به‌طور چشم‌گیری افزایش و از طرفی میزان تولید آلاینده‌های زیست‌محیطی CO<sub>2</sub> و SO<sub>2</sub> و میزان سوخت مصرفی در زباله‌سوز کاهش یافتند. در پایان با توجه به اهمیت دمای ورودی به بستر روند تأثیر تغییرات دما بر روی تولید آلاینده‌های زیست‌محیطی، میزان راندمان تولید گوگرد در مورد بستر کاتالیستی اول بررسی شده است. (شکل‌های ۶ تا ۱۰)



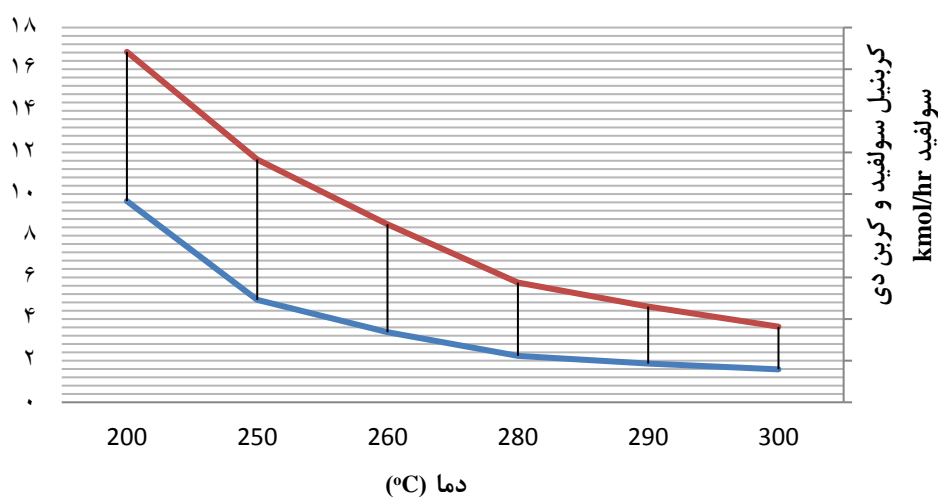
شکل ۵- نمودار تغییرات دی‌اکسید کربن با افزایش دمای در ورودی بستر اول



شکل ۶- نمودار تغییرات سولفید هیدروژن با افزایش دما در ورودی بستر اول

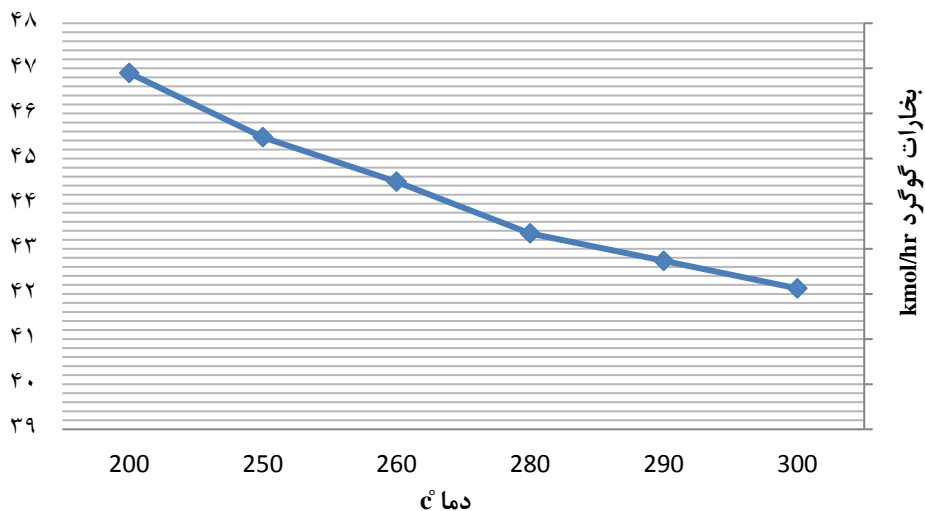


شکل ۷- نمودار تغییرات دی اکسید سولفور با افزایش دما در ورودی اول



شکل ۸- نمودار تغییرات کربن دی سولفید و کربنیل سولفید با افزایش دما در ورودی کنورتور اول





شکل ۹- نمودار تغییرات بخارهای گوگرد با افزایش دما در ورودی کنورتور اول

### بحث و نتیجه گیری

- با توجه به میزان قابل توجه ترکیبات هیدروکربوری مزاحم BTEX همراه گاز اسیدی ورودی، بایستی واکنش‌های انجام شده در بخش کوره واکنش (بخش حرارتی) در بالاترین دمای ممکن حدود  $1050^{\circ}\text{C}$  صورت پذیرد. بدین منظور می‌توان از روش‌هایی همچون تغلیظ گاز اسیدی، تزریق گاز سوخت، تغلیظ اکسیژن، پیش‌گرم نمودن هوا و گاز اسیدی و درنهایت استفاده از برنرهای با ظرفیت حرارتی بالا بهره برد. در اینجا با توجه به شرایط عملیاتی موجود و از طرف دیگر تخمین هزینه‌ها، بهترین روش تغلیظ گاز اسیدی است.
- با توجه به محدودیت‌های دمای ورودی به بسترهای کاتالیستی و اثر آن بر روی مسمویت و کاهش عمر مفید کاتالیست‌ها، بایستی روش پیش‌گرم نمودن گاز اسیدی ورودی به بسترهای فوق را اصلاح نمود؛ که این مهم از طریق پیش‌گرمایش غیرمستقیم توسط Reheater میسر می‌گردد. در اینجا با افزودن چنین تجهیزاتی، میزان مصرف سوخت به مقدار قابل توجهی کاهش یافت.
- از یک سو با توجه به ملاحظات زیست‌محیطی و از سوی دیگر میزان قابل توجه آلاینده‌های مخرب تولیدی خروجی از دودکش زباله‌سوز، بایستی تا حد ممکن میزان تبدیل گوگرد را افزایش داد؛ که در نتیجه میزان ترکیب درصد آلاینده‌ها در گاز پسماند خروجی کاهش خواهد یافت. این امر در مقاله حاضر با اعمال تغییرات شرح داده شده و اصلاح عملکرد فرایند موجود تا حدود زیادی حاصل گردید.
- با اصلاح روش پیش‌گرمایش گاز اسیدی ورودی به بسترهای کاتالیستی، میزان بار حرارتی کندانسورهای موجود بعد از بسترها به میزان قابل قبولی کاهش یافت. این موضوع سبب صرفه‌جویی انرژی<sup>۸</sup> و کاهش میزان مصرف یوتیلیتی گشته است.

<sup>۸</sup> Energy Saving

## منابع

- [۱] اسفندیاری، کورش، شاهسوند، اکبر، ارائه راهکارهایی مناسب جهت رفع تنگناهای عملیاتی موجود در واحدهای بازیافت گوگرد در پالایشگاه‌های گاز داخل کشور، چهارمین کنگره ملی مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی شریف، مهرماه ۱۳۹۱.
- [۲] پناهنده، عادل، عظیمی، علیرضا، حمید نژاد، محمد، تأثیر غلظت  $H_2S$  و وجود BTEX در خوراک واحد کلاوس، سومین همایش ملی تحقیقات نوین در شیمی و مهندسی شیمی، سال ۱۳۹۰.
- [3] Mokhatab S, Poe WA, Mak JY, "sulfur recovery and handling Handbook of natural gas transmission and processing (fourth edition)", Chapter 8, 271-305, Gulf Professional Publishing, 2019.
- [4] Sames, J.A. and H.G. Paskall, "Sulphur Recovery", Sulphur experts, Western Research, Eleventh Edition, 2008.
- [5] Eow J S, "Recovery of sulfur from sour acid gas: A review of the technology, Environmental Progress", 2002 21, 3: pp. 143-162.
- [6] Nehb W, Vydra K, «Sulfur, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 2000.
- [7] Carroll JJ, "Acid gas injection and carbon dioxide sequestration", John Wiley and Sons, 2010.
- [8] Sulfur Process Technology, Linde Process Plants, Inc.
- [9] Sames J.A. and H.G. Paskall; "So You Don't Have a COS/CS<sub>2</sub> Problem, eh? "Sulphur Recovery, Western Research, Calgary, Alberta, Canada, 1990, (originally published in Sulphur, June, 1984.
- [10] Jan Adolf Lagas, "Process for Removal of Hydrogen Sulphide and Ammonia from Gaseous Streams", U.S. Patent, 3, 987, 154, October 19, 1976.
- [11] R. K. Kerr, E. M. Berlie, "The Claus Process-Reaction Furnace/Burner Operation", Energy Processing/Canada, May-June, 1977.
- [12] Zacheria M. George, "Regeneration Process for Poisoned Claus Alumina Catalyst", US Patent, No.4183823, January 15, 1980.
- [13] J.A.Sames, "Safe Start-ups and Shutdowns of Sulphur Plants", Comprimo/Western Research Gas sweetening and Sulphur Recovery Seminar, Amsterdam. November 8-13, 1982.