

**РГБ ОД**

*На правах рукописи*

**ДИС.**

**ГАЙНУЛЛИНА ЗЕМФИРА АХМЕТОВНА**

**ОБЕСПЕЧЕНИЕ БЕЗОПАСНОСТИ ПРОИЗВОДСТВА ЭЛЕМЕНТАРНОЙ  
СЕРЫ**

Специальность 05.02.21. – безопасность особо сложных объектов (нефтегазовый  
комплекс)

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Уфа-2000

Работа выполнена в Уфимском государственном нефтяном  
техническом университете

**Научные руководители** доктор технических наук,  
профессор **Исмагилов Ф.Р.**  
доктор технических наук,  
профессор **Ибрагимов И.Г.**

**Официальные оппоненты:** доктор технических наук,  
профессор **Нугаев Р.Я.**  
доктор технических наук,  
профессор **Хабидуллин Р.Р.**

**Ведущая организация - Научно - исследовательский  
институт безопасности жизнедеятельности Республики  
Башкортостан**

Защита состоится "19" декабря 2000 г. в 14-30  
часов на заседании диссертационного совета **К 063. 09. 07**  
в Уфимском государственном нефтяном техническом  
университете. по адресу: 450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке  
университета.

Автореферат разослан "18" ноября 2000 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат технических наук



**М.Х.Хусниyarов**

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность проблемы.** Проблемы обеспечения безопасности в нефтеперерабатывающей и нефтедобывающей промышленности требуют к себе всестороннего внимания, так как огромная энергонасыщенность предприятий, возможность возникновения выбросов вредных и взрывоопасных веществ в процессах производства создают опасность и напряженность не только на промышленных объектах, но и в жилых районах, вблизи которых расположены заводы.

Основными причинами техногенных аварий и катастроф на предприятиях добычи и переработки нефти и газа являются несовершенство технологий, износ технологического оборудования и трубопроводных систем, не работоспособное состояние средств автоматизации, блокировок и сигнализаций, а также ошибочное или неправильное принятие решений обслуживающим персоналом в критических ситуациях, обусловленных отказами оборудования и систем противоаварийной защиты.

В настоящее время из всех известных методов и способов обеспечения технологической и экологической безопасности наиболее перспективным является совершенствование технологий потенциально опасных объектов.

Установки по производству серы на газоперерабатывающих заводах (ГПЗ) и нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ) являются потенциально опасными, поскольку на них осуществляется переработка сероводородсодержащих газов, образующихся в процессе переработки нефти, при этом существует опасность горения всех компонентов и образования взрывоопасных смесей при нарушениях технологического регламента. Обеспечение экологической безопасности производства серы требует также решения проблем, связанных с загрязнением рабочей зоны и населенной территории сероводородом, выделяющимся из производимой жидкой серы, а также с большим числом загораний и взрывов, имевших место на ряде НПЗ, при хранении и транспортировке жидкой серы на склад.

Поэтому одним из основных направлений обеспечения экологической безопасности на производствах нефтегазопереработки продолжает оставаться разработка, усовершенствование и внедрение процессов очистки углеводородного сырья, отходящих газов и жидкой серы от сероводорода.

Основные направления исследований выполнены в соответствии с Государственной научно-технической программой Академии наук Республики Башкортостан "Проблемы машиностроения, конструкционных материалов и технологий" по направлению 6.2 "Надежность и безопасность технических систем в нефтегазохимическом комплексе" на 1996-2000 годы, утвержденной постановлением Кабинета Министров РБ № 204 от 26.06.96, а также по Федеральной целевой программе "Государственная поддержка интеграции высшего образования и фундаментальной науки" на 1997-2000 годы (ФЦП "Интеграция") по государственному контракту № 28 "Создание совместного учебно-научного центра "Механика многофазных систем в технологиях добычи, транспорта, переработки нефти и газа".

**ЦЕЛЬ РАБОТЫ.** Обеспечить экологическую безопасность производства элементарной серы из сероводородсодержащих газов методом прямого окисления в кипящем слое катализатора.

### **ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ**

1. Провести экспериментальные исследования на опытной установке по окислению сероводорода в кипящем слое катализатора и разработать технологический прием, обеспечивающий экологическую безопасность данного процесса.
2. Оценить потенциальную опасность установки прямого окисления сероводородсодержащих газов в кипящем слое катализатора по энергетическим показателям и по воздействию данного производства на окружающую среду до и после использования схемы рециркуляции.
3. Разработать математическую модель материального баланса рециркуляционного процесса прямого окисления сероводорода в кипящем слое катализатора.
4. Разработать автоматическую систему управления и защиты рециркуляционного процесса окисления сероводородсодержащего газа в псевдоожиженном слое катализатора в аварийных ситуациях.
5. Провести экспериментальные исследования и разработать способ дегазации жидкой серы с использованием сернистого ангидрида в качестве окислителя.
6. Разработать математическую модель процесса дегазации жидкой серы.

### **НАУЧНАЯ ПОВИЗНА**

1. Предложен способ обеспечения экологической безопасности процесса окисления сероводородсодержащего газа в псевдоожиженном слое катализатора, заключающийся в возврате отходящих с установки очищенных газов на линию подачи исходного сероводородсодержащего газа и разбавлении сырьевого потока до значений, обеспечивающих безопасный уровень концентрации сероводорода и линейной скорости газового потока в реакторе.
2. Разработана математическая модель материального баланса рециркуляционного процесса прямого окисления сероводорода в кипящем слое катализатора, позволяющая определять необходимые объемы потоков рециркулята и окислителя сероводорода, поступающих в реактор.
3. Предложен способ дегазации жидкой серы с сернистым ангидридом, заключающийся в подаче определенного его избытка противотоком в серу с последующим возвратом непрореагировавшего сернистого ангидрида на линию подачи свежего реагента.
4. Разработана математическая модель процесса дегазации жидкой серы при помощи сернистого ангидрида, учитывающая получение дополнительного количества серы и позволяющая регулировать оптимальное соотношение реагентов и расхода потоков.

## ПРАКТИЧЕСКАЯ ЦЕННОСТЬ

Результаты исследований использованы в проекте реконструкции завода для обеспечения экологической безопасности установки утилизации кислых газов Туймазинского ГПЗ.

Разработаны исходные данные, смонтирована опытная установка и проведены опытные испытания дегазации жидкой серы на ООО "АНК".

Достигнута возможность создания экологически безопасных установок переработки сероводородсодержащих газов в кипящем слое катализатора в условиях изменения концентрации сероводорода и расхода сырьевых потоков.

Выявлена возможность утилизации локальных источников сероводорода (продувка скважин, аварийные сбросы и т.д.), например, на нефтепромыслах, путем создания мобильных установок прямого окисления сероводорода в кипящем слое катализатора.

Найден эффективный реагент для дегазации жидкой серы и способ его применения, позволяющий обеспечить экологическую безопасность смежных объектов за счет утилизации сернистого ангидрида, содержащегося в отходящих газах с получением товарной серы.

Материалы диссертационной работы применяются в учебном процессе при подготовке инженеров-экологов.

**АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ.** Материалы диссертации доложены на:

- III Международной конференции по химии нефти (Томск, 1997 г.);
- XVI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии "Состояние и развитие производства химических продуктов. Материалы будущего и нетрадиционные химические технологии. Химические источники энергии" (Москва, 1998 г.);
- Техническом совете Туймазинского ГПЗ (Туймазы, 1999 г.);
- Техническом совете Оренбургского ГПЗ (Оренбург, 1999 г.);
- Научных семинарах кафедры "Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов" УТИС (Уфа, 1997-2000);
- Результаты работы отмечены дипломом третьей степени республиканского конкурса научных работ среди ВУЗов РБ в области безопасности жизнедеятельности (Уфа, 1998).

**ПУБЛИКАЦИИ.** Основное содержание работы изложено в 11 работах, в том числе 4 тезисах докладов, 6 статьях и 1 методическом указании.

**ОБЪЕМ И СТРУКТУРА РАБОТЫ.** Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы и приложения.

Материал изложен на 146 страницах машинописного текста, содержит 24 рисунка, 23 таблицы, библиографию из 171 наименований и приложения на 7 страницах.

## ОБЩЕЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе представлен аналитический обзор литературы по методам очистки газов и жидкой серы от сероводорода, а также обеспечению безопасной и безаварийной работы технологических установок нефтепереработки и нефтехимии.

Отмечено, что уровень оснащенности предприятий нефте- и газодобычи и предприятий переработки установками сероочистки является одним из определяющих экологическую безопасность отрасли. За рубежом разработаны, внедрены и эксплуатируются ряд процессов сероочистки. Продолжается усовершенствование и поиск новых отечественных методов сероочистки, которые могли быть использованы для создания более эффективных установок как по экологическим, так и по экономическим требованиям. Одним из перспективных методов утилизации сероводорода с получением серы является метод прямого окисления сероводорода в кипящем слое катализатора. Однако, данный метод является потенциально опасным в связи с трудноуправляемостью данного процесса.

В данной работе на примере производства серы показана также важность тщательного анализа источников загрязнения для выявления истинной экологической опасности производства и разработки планов природоохранной деятельности предприятия. Из литературных источников следует, что предотвращение загрязнения окружающей среды сероводородом, содержащимся в жидкой сере, возможно за счет применения установок дегазации серы. В настоящее время отечественные НПЗ и ГПЗ не оснащены такими установками, что вызывает необходимость создания методов дегазации для обеспечения экологической безопасности производства серы на этих предприятиях.

Во второй главе дана подробная характеристика рассматриваемых объектов - *опытный процесс утилизации сероводорода прямым окислением сероводородсодержащих газов кислородом воздуха в кипящем слое алюмооксидного катализатора и жидкая сера, как источник загрязнения атмосферного воздуха сероводородом.*

Описаны лабораторные методы исследования для определения концентрации сероводорода на установке дегазации жидкой серы - методика определения сероводорода фотоколориметрическим методом по реакции образования метилсенового голубого, методика раздельного нолоалкалиметрического определения концентраций сероводорода и диоксида серы при совместном присутствии, а также портативный газоанализатор сероводорода - модель ИИС-275А фирмы "Рикен Кейки".

Для определения остаточного количества сероводорода в отходящих газах опытной установки прямого окисления на Туймазинском ГПЗ использовался хроматографический метод анализа, описанного в данной главе.

В третьей главе приведены результаты экспериментальных исследований, проведенных на пилотной установке окисления сероводорода в кипящем слое катализатора Туймазинского ГПЗ и результаты исследований по дегазации жидкой серы.

Опытные испытания по окислению сероводорода в кипящем слое катализатора проводились на пилотной установке производительностью 20 м<sup>3</sup>/ч по сероводороду, смонтированной на производственной площадке установки получения серы Туймазинского ГПЗ, где были проведены исследования по окислению сероводорода в смеси с предельными углеводородами и двуокисью углерода в кипящем слое катализатора. Концентрация сероводорода в смеси варьировалась в пределах от 10 до 35 % об. Результаты опытных исследований показывают высокий выход серы (табл. 1).

Наряду со всеми достоинствами данного процесса, при проведении опытно-промышленных испытаний был выявлен и ряд его существенных недостатков. Сложностью рассматриваемого объекта является его трудноуправляемость, заключающаяся в невозможности поддержания уровня кипящего слоя при определенных условиях. Например, при повышении объемной скорости потока в реакторе (увеличилась концентрация сероводорода - увеличили подачу воздуха для поддержания стехиометрической реакции) происходит унос катализатора. А при понижении объемной скорости (уменьшилась концентрация сероводорода - уменьшили подачу воздуха) происходит резкое повышение температуры в реакторе до 450<sup>o</sup>C, что приводит к аварийной ситуации, и оседание катализатора приводит к прекращению каталитического окисления и появлению в реакторе и последующей технологической цепи взрывоопасной смеси сероводорода с воздухом. Кроме того, в этом случае обнаруживается водород, который является продуктом термического разложения сероводорода при повышенной температуре. Появление водорода в отходящих газах, содержащих водород и кислород, является дополнительным фактором, понижающим безопасность процесса прямого окисления сероводорода в кипящем слое катализатора.

Экспериментальные исследования по дегазации жидкой серы первоначально проводились на лабораторной установке. По результатам этого эксперимента была смонтирована опытная установка на ООО "АНК", где в качестве продувочного агента для дегазации использовалась смесь газов, моделирующая отходящие газы установки Клауса, содержащая 0.5% двуокиси серы.

Лабораторные исследования показали, что концентрация сероводорода в жидкой сере при скорости отдувки 0,4 дм<sup>3</sup>/мин в течение достаточно длительного времени находится в пределах 30-15 ppm, понижаясь с течением времени таким образом, как это указано на рис. 1 (а). Влияние сернистого ангидрида на дегазацию жидкой серы при поддержании его весового количества по отношению к сероводороду 3:1 представлено на рис. 1 (б).

Эффективность влияния сернистого ангидрида на дегазацию жидкой серы при различных соотношениях SO<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>S и объемных скоростях газа приведены, соответственно, в табл. 2 и 3.

Результаты циклических испытаний по окислению сероводорода воздухом в кипящем слое катализатора ИК-12-72

Состав газовой смеси, % об.			Кэф-фициент избытка воздуха	Температура в слое катализатора, °С	Подача смеси в реактор, м <sup>3</sup> /ч	Время контакта, с	Выход серы в расчете на исходный H <sub>2</sub> S от теоретического, %
H <sub>2</sub> S	Горючий газ /C <sub>1</sub> -C <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>					
10	90	-	1	200	12	0.5	96.5
10	90	-	1	220	12	0.5	97.2
10	90	-	1.1	240	12	0.5	99.5
10	90	-	1.2	260	12	1	99.0
10	90	-	1.5	280	12	2	98.0
20	10	70	1	200	10	1	97.0
20	10	70	1	250	10	1	98.5
20	10	70	1.2	280	10	2	99.0
20	10	70	1.2	300	10	2	98.0
35	-	65	1	220	8	1	99.0
35	-	65	1.1	240	8	1	99.5
35	-	65	1.1	260	8	1	99.5
35	-	65	1.1	300	8	1	99.5
35	-	65	1.1	330	8	1	99.5

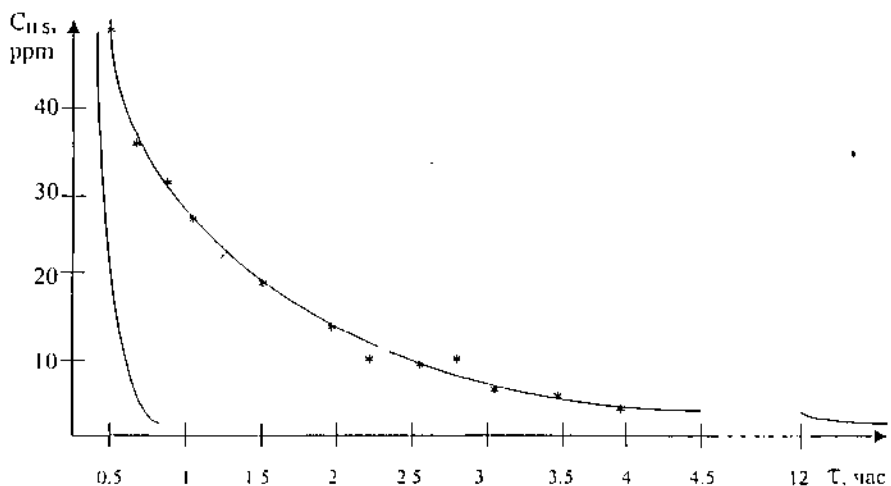


Рис. 1. Зависимость изменения концентрации сероводорода в объеме жидкой серы от времени отдувки

(а) — без использования сернистого ангидрида, (б) — после очистки серы сернистым ангидридом.



Таблица 2.

Результаты исследований по дегазации жидкой серы сернистым ангидридом при изменении соотношения  $\text{SO}_2 : \text{H}_2\text{S}$

Показатели	Соотношение $\text{SO}_2 : \text{H}_2\text{S}$				
	1,5:1	2,5:1	8:1	10,5:1	15:1
Остаточное содержание сероводорода, г/кг	0.02	0.01	Следы	Следы	Следы
Степень очистки, %	92	96	≈100	≈100	≈100

Полученные результаты показывают, что соотношение  $\text{SO}_2 : \text{H}_2\text{S} = 2,5:1$  является оптимальным. При меньших количествах сернистого ангидрида степень очистки жидкой серы падает до 92%, а дальнейшее увеличение соотношения нецелесообразно, так как при соотношении 2,5:1 уже достигается степень очистки, при которой остаточное количество сероводорода (10 ppm) удовлетворяет требованиям (нормам) безопасного хранения и транспортировки серы.

Таблица 3.

Результаты исследований по дегазации жидкой серы сернистым ангидридом при изменении объемной скорости сернистого ангидрида

Показатели	Подача газа ( $\text{SO}_2$ ), л/кг			
	5	10	22	30
Остаточное содержание сероводорода, г/кг	0,018	0,007	Следы	Следы
Степень очистки, %	92	97	≈100	≈100

Полученные на лабораторной установке оптимальные условия по соотношению реагентов и объемной скорости были подтверждены опытными испытаниями на ООО "АПК".

В четвертой главе предлагаются способы обеспечения экологической безопасности в процессе утилизации сероводородсодержащих газов в кипящем слое катализатора.

Опытно-промышленные испытания показали, что дальнейшее совершенствование данного процесса должно идти в направлении повышения устойчивости и надежности.

Важным требованием устойчивой работы рассматриваемого процесса прямого окисления сероводорода является необходимость поддержания

температурного и газодинамического режима кипящего слоя катализатора. Одним из условий соблюдения безопасного режима является необходимость поддержания постоянства общего расхода реакционной газовой смеси в реакторе. Так, в случае оседания кипящего слоя катализатора происходит резкий подъем температуры в реакторе из-за резкого прекращения съема тепла реакции и заполнением реакторной системы сероводородовоздушной смесью, а при увеличении расхода газа выше предельного значения происходит унос катализатора.

Поэтому для обеспечения безопасности процесса в случае изменения в широком диапазоне расхода сероводородсодержащего газа и содержания в нем сероводорода в технологическую схему установки прямого окисления предлагается включить линию возврата отходящего с установки газа на линию подачи исходного сероводородсодержащего газа (рис.2). Балансовые расчеты новой схемы установки проведены с учетом потока рециркулята, величина которого зависит от пределов колебания расхода исходного кислого газа и концентрации в нем сероводорода.

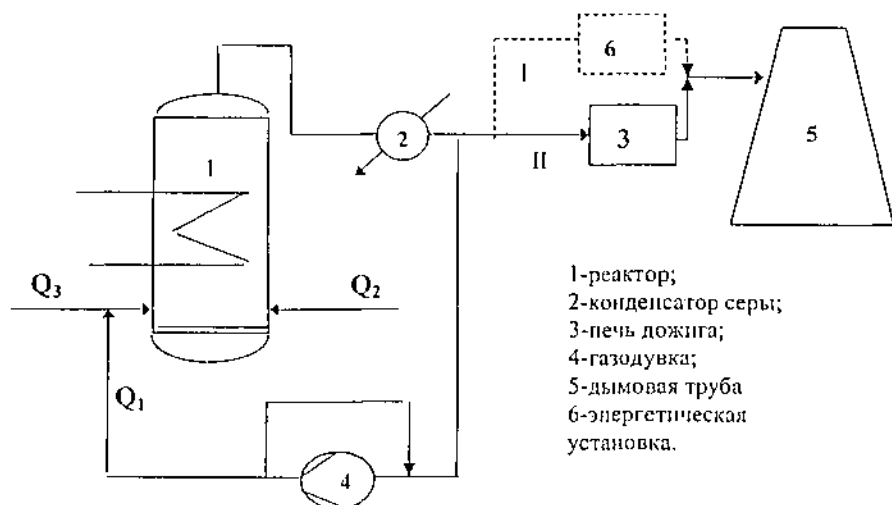


Рис.2. Схема обеспечения экологической безопасности системы окисления сероводородсодержащего газа в псевдооживленном слое катализатора.  
 $Q_1$ -поток отходящего газа,  $Q_2$ -поток воздуха (окислителя),  $Q_3$ -поток исходного сероводородсодержащего газа.

I- при окислении сероводородсодержащего углеводородного сырья,  
II-при окислении "кислого" газа.

Для количественных выводов о функционировании предлагаемой схемы создана математическая модель по следующим параметрам состояния потока – расходу газовой смеси и составу потоков, с использованием программного

пакета MathCad. В результате были получены поверхности искомых функций, которые приводят к линейной зависимости по расходу  $Q_1$  и  $Q_2$  от входных параметров  $Q_3$  и  $\gamma$ . Полученные данные представлены на рисунках 3 и 4, в которых данные по содержанию сероводорода ( $\gamma$ ) в исходном потоке  $Q_3$  заданы с шагом 0,1, что соответствует 10 % об., а по потоку  $Q_3$  - с шагом 25  $\text{м}^3/\text{ч}$ . Первоначально были заданы исходные данные и введены следующие обозначения:

$Q_1$  - поток рециркулянта,  $\text{м}^3/\text{ч}$ ;

$Q_2$  - поток технического воздуха,  $\text{м}^3/\text{ч}$ ;

$Q_3$  - поток исходного сероводородсодержащего газа,  $\text{м}^3/\text{ч}$ .

Одним из основных условий окисления сероводородсодержащего газа является соблюдение стехиометрического соотношения  $\text{H}_2\text{S} : \text{O}_2 \approx 2 : 1$ , отсюда

$$\text{следует, что } \frac{(z+x)}{y} = 2,$$

где  $z$  - содержание  $\text{H}_2\text{S}$  в  $Q_3$ ;

$x$  - содержание  $\text{H}_2\text{S}$  в  $Q_1$ ;

$y$  - содержание  $\text{O}_2$  в  $Q_2$ .

Для удобства составления алгоритма и обработки уравнений приняли  $2y=\alpha$ ,  $x=\beta$ ,  $z=\gamma$ .

Вторым условием безопасного проведения процесса прямого окисления является постоянство суммы расходов трех потоков  $Q_1$ ,  $Q_2$  и  $Q_3$ , которое можно представить в виде уравнения:

$$V=Q_1+Q_2+Q_3$$

Исходя из этих условий была составлена система уравнений, при решении которой можно определить искомые соотношения трех потоков при стехиометрическом изменении концентрации сероводорода ( $\gamma$ ) в исходном потоке  $Q_3$ .

$$\begin{cases} Q_1 + Q_2 = V - Q_3 \\ \alpha Q_2 - \beta Q_1 = \gamma Q_3 \end{cases}$$

Отсюда были выведены формулы для определения необходимого количества воздуха (окислителя сероводорода)

$$Q_2 = \frac{\beta(V - Q_3) + \gamma Q_3}{\alpha + \beta}$$

и рециркулирующего потока очищенного газа для разбавления исходного сероводородсодержащего газа

$$Q_1 = \frac{\alpha(V - Q_3) - \gamma Q_3}{\alpha + \beta}$$

Так же для описанных потоков  $Q_1$  и  $Q_2$  можно вычислить скорость изменения подачи при варьировании переменных  $\gamma$  и  $Q_3$  по следующим выведенным уравнениям.

Для  $Q_1 = Q_1(\gamma, Q_3)$

$$\frac{\partial Q_1}{\partial \gamma} = -\frac{Q_3}{\alpha + \beta} < 0,$$

$$\frac{\partial Q_1}{\partial Q_3} = -\frac{\alpha}{\alpha + \beta} - \frac{\gamma}{\alpha + \beta} < 0.$$

Для  $Q_2 = Q_2(\gamma, Q_3)$

$$\frac{\partial Q_2}{\partial \gamma} = \frac{Q_3}{\alpha + \beta} > 0,$$

$$\frac{\partial Q_2}{\partial Q_3} = -\frac{\beta}{\alpha + \beta} + \frac{\gamma}{\alpha + \beta} > 0.$$

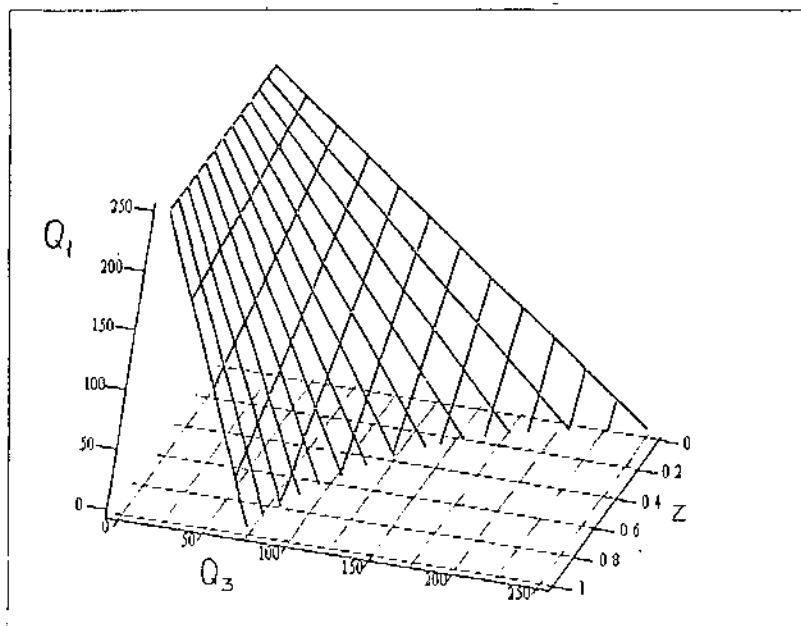


Рис.3. Изменение объема рециркулирующего потока в зависимости от изменения объема исходного потока и содержания в нем сероводорода.

$Q_1$ -объем рециркулирующего потока, м<sup>3</sup>/ч;  $Q_3$ -объем исходного газового потока, м<sup>3</sup>/ч;  $Z$ -концентрация  $H_2S$  в исходном газовом потоке.

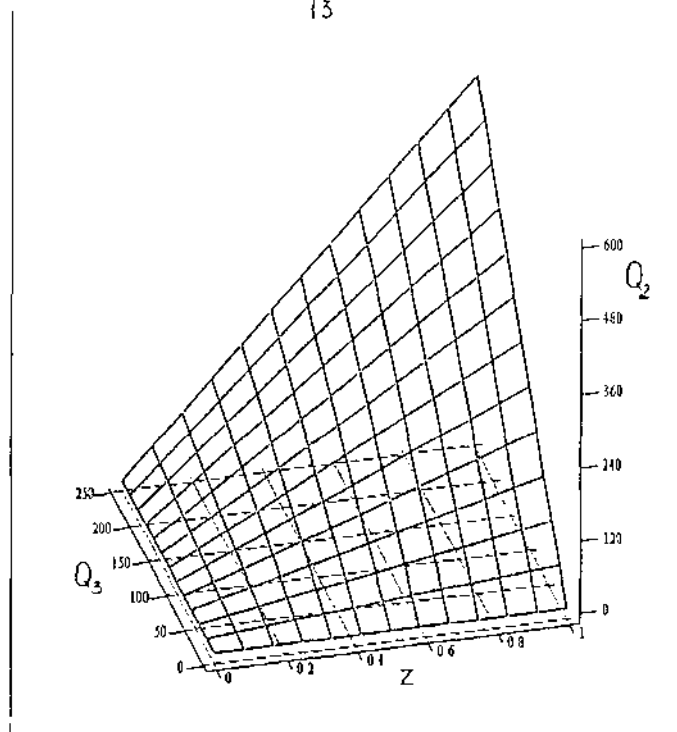


Рис.4. Изменение объема поступающего воздуха в зависимости от изменения объема исходного потока и содержания в нем сероводорода.  
 $Q_2$ -объем поступающего воздуха,  $m^3/ч$ ;  $Q_3$ -объем исходного газового потока,  $m^3/ч$ ;  
 $Z$ -концентрация  $H_2S$  в исходном газовом потоке.

Для процесса дегазации жидкой серы, протекающего по реакции



также разработана математическая модель. Для этого введены следующие обозначения параметров состояния потоков:  $Q_1$ -расход потока непрореагировавшего сернистого ангидрида ( $кг/ч$ ),  $Q_2$ -расход потока свежего сернистого ангидрида ( $кг/ч$ ),  $Q_3$ -расход потока жидкой серы ( $кг/ч$ ),  $x$ -содержание сернистого ангидрида в потоке  $Q_1$  ( $г/кг$ ),  $y$ -содержание сернистого ангидрида в потоке  $Q_2$  ( $г/кг$ ),  $z$ -содержание сероводорода в жидкой сере ( $г/кг$ ).

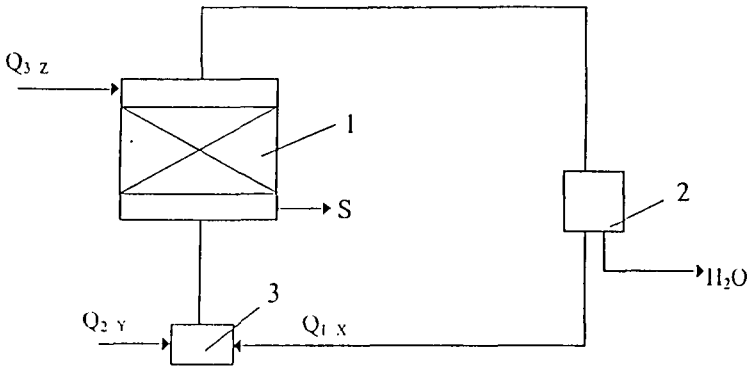


Рис. 5. Схема дегазации жидкой серы сернистым ангидридом

1-реакционная колонна, 2-влагоотделитель, 3-узел смешения свежего и непрореагировавшего сернистого ангидрида.

В результате решения системы уравнений получено следующее математическое описание процесса:

$$Q_2 = (\gamma Q_3 - \beta (V - Q_3)) / (\alpha - \beta)$$

$$Q_1 = V - Q_3 - Q_2$$

В дальнейшем, указанные уравнения были обработаны в программном пакете обработки статистической информации "Statistica", при помощи которой были получены следующие графические зависимости (рис. 6 и 7).

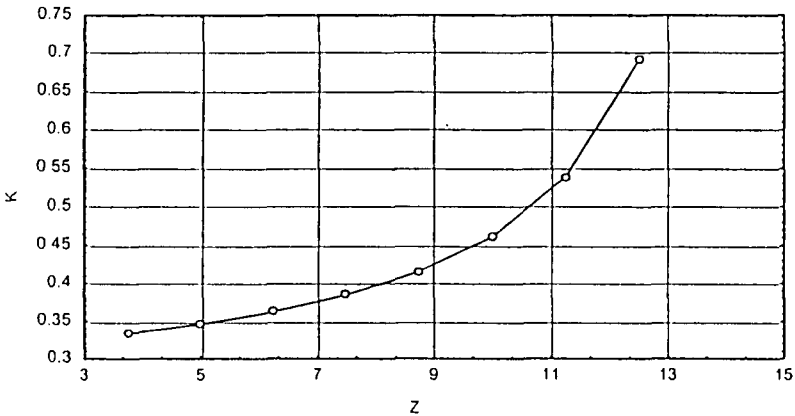


Рис. 6. Зависимость изменения отношения циркуляции (K) от изменения содержания сероводорода в объеме жидкой серы (Z, г/кг).

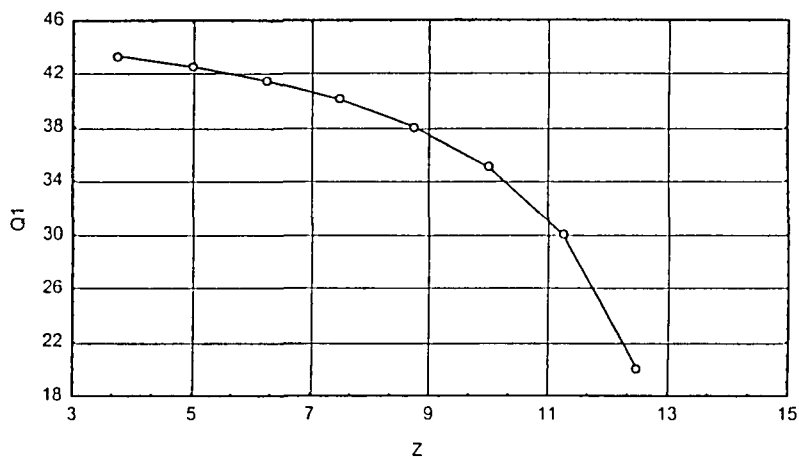


Рис. 7. Зависимость количества непрореагировавшего сернистого ангидрида  $Q_1$  (кг/ч) в зависимости от изменения содержания сероводорода в объеме жидкой серы ( $Z$ , г/кг).

Для подтверждения конкретной практической значимости полученного математического описания был проведен сравнительный анализ прогнозируемых и опытных результатов (по критерию Фишера). Полученные опытные и расчетные данные представлены в таблице 4.

Таблица 4

Результаты исследований по рециркуляционному процессу утилизации сероводородсодержащих газов в псевдоожиженном слое катализатора

№, п/п	$Q_3$ , $M^3/ч$	$Z$ , %	$Q_1$ расч., $M/ч$	$Q_1$ опытн., $M^3/ч$	$Q_2$ расч., $M/ч$	$Q_2$ опытн., $M^3/ч$
1	80	14,74	137,36	139	28,06	28,25
2	70	12,89	153,94	152,25	21,48	21,75
3	60	11,05	169,63	169	15,79	16,25
4	50	9,21	184,46	184	10,96	11,75
5	40	7,37	198,4	200,5	7,02	7,75
6	30	5,55	211,46	211	3,96	4,5

Проведенный анализ показал, что расчетный критерий Фишера меньше табличного значения, т.е.  $F_{расч}(5,999) < F_{табл}(10,13)$ . Таким образом, полученная математическая модель адекватна реальному процессу утилизации сероводородсодержащих газов в псевдооживленном слое катализатора.

Для более полного обеспечения экологической безопасности процесса была создана автоматическая система стабилизации параметров и защиты рециркуляционной установки прямого окисления сероводорода в кипящем слое катализатора от внезапного нарушения технологического регламента (ТР) и при аварийных ситуациях.

Предложены три системы авторегулирования, приведенные на рисунке 8:

- 1) регулирование уровня кипящего слоя катализатора;
- 2) регулирование соотношения потоков воздуха, рециркулирующего и свежего СВСГ;
- 3) поддержание температурного режима в реакторе.

Автоматическую систему защиты (АСЗ) процесса от возможных внезапных нарушений ТР, отказов оборудования, сбоев автоматики и ошибок операторов предлагается строить на следующих аварийно-информативных параметрах (событиях):

1. Падение перепада давления, характеризующее оседание КСК (обозначим это событие X1).
2. Падение давления сырья (X2).
3. Температура в реакторе ниже  $T^*$  (X3).
4. Температура в реакторе выше  $T^*$  (X4).
5. Коэффициент избытка воздуха выше  $\alpha_{кр}$  (X5).
6. Давление в аппарате выше  $P_a^*$  (X6).
7. Коэффициент рециркуляции ниже КР (X7).

Каждый из параметров X, обусловлен множеством причин (табл.5).

Предлагаемый комплекс параметров X, обеспечивает резервирование и повышает уровень надежности. После наступления события X, технологический объект под управлением АСЗ может переходить в несколько различных состояний, которые условно разбили по степени тяжести последствий на три класса: холостой ход (ХХ), останов (ОСТ), аварийный останов (АВОСТ).



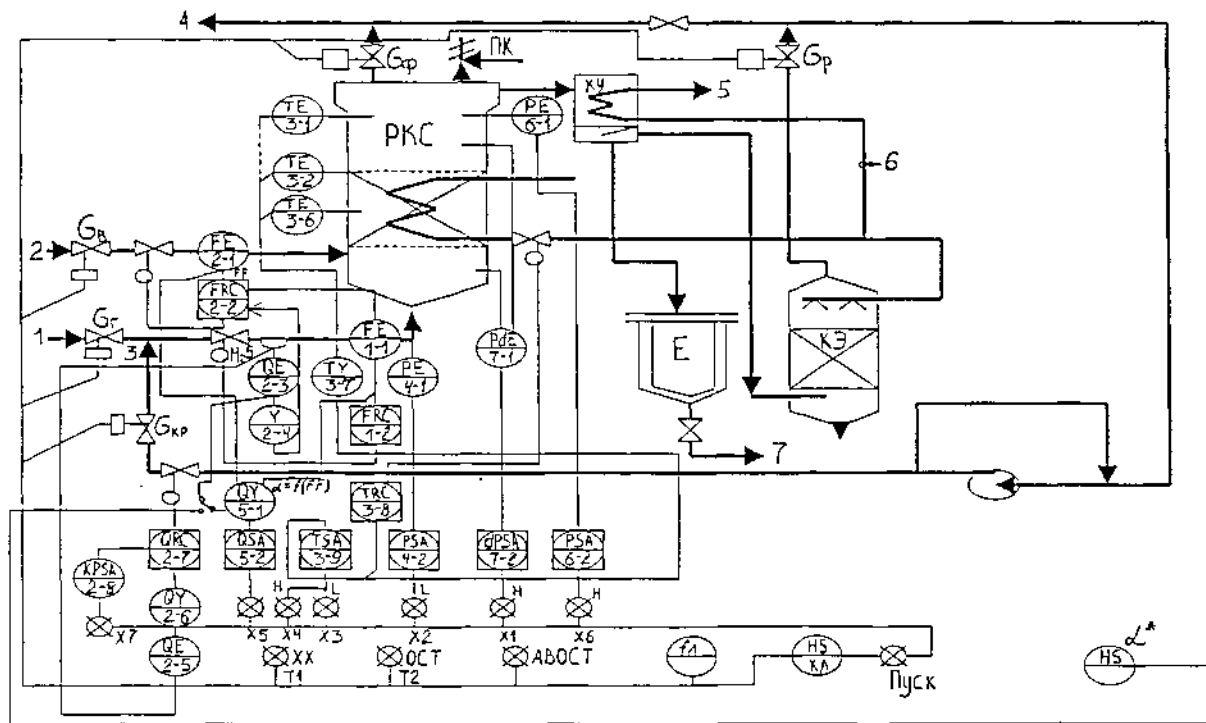


Рис. 8. Функциональная схема автоматизации рециркуляционной установки очистки сероводородсодержащего газа  
 1 - поток исходного газа, 2 - поток технологического воздуха, 3 - поток рециркулирующего газа, 4 - очищенный газ на факел. 5 - острый пар.  
 6 - обратная вода, 7 - товарная сера

Условия действия автоматической защиты

Способы	Возможные аварийные ситуации	Тенденции	Действия клапанов						Состояние	
			Г	В	Ф	Р	ПК	КЛ		КР
X1 $p > p^*$ $\Delta \Delta$	Падение расхода сырья. Спекание катализатора	Погасание реакции, прококк кислорода, снижение теплообмена	1	0	1	1	0	1	1	XX
X2 $P_t < P_t^*$	Снижение мощности или отключение источника	Оседание КСК, погасание реакции, прококк кислорода	1	0	1	1	0	1	1	XX
X3 $\Gamma < \Gamma^*$	Падение сырья и реактора, пролив меевика	Угроза проскока кислорода, погасание реакции	1	0	1	1	0	1	1	XX
X4 $\Gamma > \Gamma^*$	Увеличение $S_{H2S}$ , Недостаточный теплоотвод	Горение очищаемых компонентов, Угроза детонации	0	0	1	0	0	0	1	ОСТ
X5 $\alpha > \alpha^*$	Падение $P_c$ , заклинивание клапана $G_1$ , отказ автоматики	Угроза взрыва	1	0	1	1	0	1	1	XX
X6 $P_a > P_a^*$	Скачек давления $P_c$ , самовоспламенение смеси	Горение водорода, угроза детонации	0	0	1	0	1	0	0	АВОСТ
X7 $KP < KP^*$	Падение расхода рециркулята, Заклинивание клапана $G_{KR}$	Горение очищаемых компонентов	1	1	1	1	0	1	0	XX

Пятая глава посвящена оценке опасности установки утилизации сероводородсодержащих газов в псевдооживленном слое катализатора до и после использования рециркуляционной схемы. Расчеты были проведены для установки промышленного масштаба мощностью 6568.6 т в год. Результаты количественной оценки взрывоопасности установки проведены в соответствии с ПБ-09-170-97 (табл. 6).

Как видно из приведенной таблицы, рециркуляционная установка и установка без схемы рециркуляции относятся к III категории взрывоопасности, хотя следует отметить, что относительный энергетический потенциал и противный эквивалент взрыва значительно отличаются.

Показатели взрывоопасности установки мощностью 6568.6 т в год

№, п/п	Тип установки утилизации сероводородсодержащих газов в псевдооживленном слое катализатора	Общая масса горючих газов взрывоопасного парогазового облака, кг	Трогильный эквивалент взрыва, кг	Относительный энергетический потенциал	Категория взрывоопасности объекта
1	Без рециркуляции	401,57	342,05	20	III
2	С рециркуляцией	350,27	187,049	15,27	III

Расчет категории опасности предприятия (КОП), позволяющий оценить степень воздействия установки на окружающую среду, проведен по формуле:

$$КОП = \sum_{i=1}^n \left[ \frac{(M_i)^\alpha}{ПДК_{сц}} \right],$$

где  $M_i$  – масса выбросов  $i$ -го загрязнителя в атмосферу, т в год;  $\alpha$  – безразмерная константа, позволяющая соотнести степень вредности  $i$ -го вещества к вредности  $SO_2$ . Для веществ первого класса опасности  $\alpha=1.7$ , второго – 1.3, третьего – 1, четвертого – 0.9 (по данным Минздрава СССР);  $ПДК_{сц}$  – среднесуточная предельно допустимая концентрация  $i$ -го вещества.

Полученные результаты позволяют отнести установку утилизации сероводородсодержащих газов в псевдооживленном слое катализатора без использования рециркуляционной схемы к I категории опасности, а рециркуляционную установку к IV классу опасности, т.е. проведенная оценка опасности рассматриваемой установки показывает, что использование рециркуляционной схемы позволяет значительно снизить опасность данного объекта.

Таким образом, результаты исследований позволяют решить проблему обеспечения безопасности процесса утилизации сероводорода в кипящем слое катализатора при изменяющихся параметрах состояния входных потоков. При этом удастся получить дополнительное количество товарного продукта - серы, а также обеспечить безопасность смежных объектов.

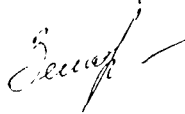
## ВЫВОДЫ

1. Проведены экспериментальные исследования на пилотной установке окисления сероводорода в кипящем слое катализатора на Туймазинском ГПЗ в условиях изменения концентрации сероводорода и расхода сырьевых потоков и разработан технологический прием обеспечения безопасности процесса.
2. Разработан технологический регламент для выполнения проекта реконструкции опытно-промышленной установки производства серы из "кислых газов" установки аммиачной очистки Туймазинского ГПЗ для обеспечения безопасности производства.
3. Проведена оценка потенциальной опасности установки окисления сероводородсодержащих газов в псевдооживленном слое катализатора. Показано, что использование предлагаемых технологических решений значительно снижает взрывоопасность данного объекта, и позволяет перевести установку с I на IV категорию опасности по ее воздействию на окружающую среду.
4. Предложен способ дегазации жидкой серы, заключающийся в подаче  $\text{SO}_2$  содержащего газа в жидкую серу в соотношении  $\text{H}_2\text{S} : \text{SO}_2 = 1 : 2.5$ , при скорости подачи  $\text{SO}_2$  содержащего газа 15-30 л на 1 кг жидкой серы с последующим возвратом непрореагировавшего  $\text{SO}_2$  на линию подачи свежего сернистого ангидрида, что обеспечивает безопасный уровень остаточного количества сероводорода в сере.
5. Результаты эксперимента легли в основу регламента на проектирование укрупненной опытной установки дегазации жидкой серы методом продувки инертным газом, содержащим двуокись серы. По разработанному проекту была смонтирована опытная установка на ООО "АНК", где в качестве продувочного агента для дегазации использовалась смесь газов, моделирующая отходящие газы установки Клауса, содержащие 0.5% двуокиси серы. Остаточное количество сероводорода в сере составляет менее 10 ppm, что обеспечивает безопасность ее хранения и транспортировки.
6. Разработана автоматическая система стабилизации параметров и защиты рециркуляционного процесса окисления сероводорода в псевдооживленном слое катализатора от внезапного нарушения технологического регламента и при аварийных ситуациях.
7. Разработана математическая модель материальных потоков рециркуляционного процесса прямого окисления сероводорода в кипящем слое катализатора, позволяющая количественно определять безопасные параметры состояния потоков.
8. Математическим моделированием процесса дегазации жидкой серы исследовано влияние расхода сернистого ангидрида на остаточное содержание сероводорода в зависимости от его исходного содержания в дегазуемой жидкой сере и расхода последнего. Выявлены оптимальные условия, обеспечивающие безопасность процесса и адекватные опытным испытаниям.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦІЙ ПО ТЕМЕ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Ф.М. Латыпова, Ф.Р. Исмагилов, Р.Р. Файзуллина, З.А. Гайнуллина. Разработка комплексного процесса гидроочистки термических бензинов и получения коллоидной серы из сероводородсодержащих газов. /Материалы III Международной конференции по химии нефти. – Томск, 1997. – с. 176-177.
2. Ф.М. Латыпова, Ф.Р. Исмагилов, Р.Р. Файзуллина, З.А. Гайнуллина. Получение полимерной серы из отходящих сероводородсодержащих газов нефтеперерабатывающей промышленности. /Материалы III Международной конференции по химии нефти. – Томск, 1997. – с. 219-221.
3. З.А. Гайнуллина. Экологически сбалансированная демеркантизация карачаганакского газоконденсата. – В сб. “Безопасность жизнедеятельности”. /Тезисы докладов Республиканского конкурса научных работ. – Уфа, 1997. – с. 12.
4. Ф.Р. Исмагилов, Ф.М. Латыпова, З.А. Гайнуллина, С.Р. Хайруллин, Е.В. Кошненко. Новые методы переработки сероводородсодержащих газов при добычи нефти. /XVI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. – М., 1998, с.320.
5. Ф.Р. Исмагилов, З.А. Гайнуллина, Е.В. Кошненко, З.Ф. Исмагилова. Повышение экологической безопасности производства элементарной серы на газо- и нефтеперерабатывающих заводах. // Башкирский экологический вестник. – Уфа, 1999, № 2, с.41-44.
6. Ф.Р. Исмагилов, З.А. Гайнуллина, З.Ф., Кошненко Е.В., Исмагилова З.Ф. Решение экологических проблем НПЗ: технология дегазации жидкой серы. Обзорн. инф. – Серия: “Научные и технические аспекты охраны окружающей среды”. М.: ВИНТИ, 1999, № 4. – с. 22-35.
7. Ф.Р. Исмагилов, Г.Г. Гафиатуллин, Р.С. Алеев, Е.В. Кошненко, Р.М. Кабиров, З.А. Гайнуллина, В.М. Андриянов. Обеспечение экологической безопасности на промышленных объектах: очистка газов от сероводорода. Обзорн. инф. – Серия: “Научные и технические аспекты охраны окружающей среды”. М.: ВИНТИ, 1999, № 5. – с. 111-126.
8. М.А. Парфенова, З.А. Гайнуллина, Ф.М. Латыпова, А.В. Подшивалин, Ф.Р. Исмагилов, Н.К. Ляпина. Демеркантизация карачаганакского газоконденсата с помощью полиметаллических руд. //Нефтепереработка и нефтехимия. –М., 1999, № 5, с. 11-15.
9. Р.Р.Сафин, З.А.Гайнуллина, Ф.Р.Исмагилов, А.В.Плечев. Усовершенствование процесса прямого окисления сероводородсодержащих газов в кипящем слое катализатора. //Нефтепереработка и нефтехимия. М., 2000, № 9, с.47-50.
10. З.А.Гайнуллина, Х.Г.Нагуманов, А.В.Плечев, Ф.Р.Исмагилов, И.Г.Ибрагимов. Автоматическое управление и защита рециркуляционной установки окисления сероводородсодержащих газов в псевдооживленном слое катализатора. //Экология промышленного производства. М., 2000, № 4. – с. 47-50.
11. З.А. Гайнуллина, Ф.Р. Исмагилов. Изучение рециркуляционного процесса утилизации сероводородсодержащих газов в псевдооживленном слое катализатора. /Методические указания по промышленной экологии. Уфа.: УТИС, 2000. 31 с.

Сопискатель



З.А. Гайнуллина.