



**АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СЕРЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ
КАТАЛИТИЧЕСКОГО РЕАКТОРА**

**ANALYSIS OF SULFUR PRODUCTION TECHNOLOGY USING A
CATALYTIC REACTOR**

Наумова Валерия Владиславовна, студент направления подготовки «Химическая технология», МИВлГУ Муромский институт (филиал) Владимирского государственного университета, (600021 Россия, г. Муром, ул. Орловская 23), naumozavr0116@mail.ru

Ермолаева Вера Анатольевна, кандидат химических наук, доцент, МИВлГУ Муромский институт (филиал) Владимирского государственного университета, (600021 Россия, г. Муром, ул. Орловская 23), ermolaevava2013@mail.ru

Valeria V. Naumova, student of the specialty "Chemical Technology", MIVISU Murom Institute (branch) Vladimir State University, (23 Orlovskaya str., Murom, 600021 Russia), naumozavr0116@mail.ru

Vera A. Ermolaeva, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, MIVISU Murom Institute (branch) Vladimir State University, (23 Orlovskaya str., Murom, 600021 Russia), ermolaevava2013@mail.ru

Аннотация. В данной статье проведен анализ технологии производства серы из сероводорода. Рассмотрено основное технологическое оборудование и

Международный журнал прикладных наук и технологий "Integral"

схема процесса получения серы, дана характеристика исходного сырья и целевого продукта. Представлен расчет материального и теплового балансов процесса производства серы. Изучается возможность применения каталитического реактора для повышения процентного содержания серы в целевом продукте. Произведен конструкционный расчет каталитического реактора. Проведено математическое моделирование кинетики и гидродинамики процессов, происходящих в реакторе.

Abstract. This article analyzes the technology of sulfur production from hydrogen sulfide. The main technological equipment and the scheme of the sulfur production process are considered, the characteristics of the feedstock and the target product are given. The calculation of the material and thermal balances of the sulfur production process is presented. The possibility of using a catalytic reactor to increase the percentage of sulfur in the target product is being studied. The design calculation of the catalytic reactor was carried out. Mathematical modeling of kinetics and hydrodynamics of processes occurring in the reactor is carried out.

Ключевые слова: реактор, сера, катализ, моделирование, кислый газ, производство серы

Keywords: reactor, sulfur, catalysis, modeling, acid gas, sulfur production

Введение

В настоящее время сера стала основой химической промышленности. Около половины ее добычи расходуется на получение серной кислоты. Значительные количества серы используются в резиновой промышленности для превращения каучука в резину. В ходе научной работы необходимо выяснить какое влияние каталитического реактора на процент выхода серы в процессе её производства.

Характеристика исходного сырья и целевого продукта

Сырьем для производства серы является кислый газ. Сероводород H_2S — наиболее активное из серосодержащих соединений. В нормальных условиях представляет собой бесцветный газ с неприятным запахом тухлых яиц. Очень

Международный журнал прикладных наук и технологий "Integral"

ядовит, концентрация выше 1 мг/л — смертельна. Целевой продукт сера - твёрдое кристаллическое вещество желтого цвета, без запаха. Плохо проводит теплоту и не проводит электрический ток. Сера в воде практически не растворяется. Температура плавления 1200°C.

Характеристика технологического процесса

Представлено основное технологическое оборудование и технологический процесс получения серы методом Клауса.

Кислый газ подается на сжигание в печь - реактор термической ступени установки Клауса, которая выполнена в одном корпусе с котлом-утилизатором. В топке печи - реактора температура достигает 1100–1300°C, и выход серы - 70–75%. Дальнейшее превращение сероводорода в серу осуществляется в две-три ступени на катализаторах при температуре 220–260°C. После каждой ступени пары образовавшейся серы конденсируются в поверхностных конденсаторах. Теплота, выделяющаяся при горении сероводорода и конденсации паров серы, используется для пара среднего и низкого давления. Выход серы в этом процессе достигает 92–97%.

Установка прямоточного процесса Клауса состоит из двух ступеней получения серы - термической и каталитической.

На термической ступени установок Клауса применяют цилиндрические реакторы, состоящие из топочной камеры и трубчатого теплообменника. В торцевой части топочной камеры расположены горелочные устройства. Основная часть сероводородного газа и воздуха обычно подается по тангенциальным каналам. В зоне смешения горение происходит в закрученном потоке. Проходя решетку из расположенного в шахматном порядке огнеупорного кирпича, продукты сгорания поступают в основной топочный объем также цилиндрической формы, но большего диаметра.

Оптимальная температура, способствующая максимальной степени конверсии на термической ступени – 1100–1300°C. На каталитической ступени имеет место обратная зависимость степени конверсии от температуры: конверсия повышается с понижением температуры; нижний

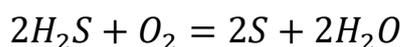
Международный журнал прикладных наук и технологий "Integral"
 температурный предел ограничен точкой росы серы (188°C). На практике с целью исключения конденсации серы в порах катализатора на уровне 210-220°C.

На каждой из вышеперечисленных ступеней процесса влияния давления другое: на термической снижение давления повышает степень конверсии сероводорода в серу, а на каталитической – наоборот. На современных установках давление поддерживают на уровне 0,12–0,17 МПа.

Повышение времени контакта увеличивает выход серы на обеих ступенях процесса. Эффективно работающие конденсаторы - коагуляторы снижают потери серы с хвостовыми газами, что способствует росту конверсии.

Расчет материального и теплового балансов

Для промышленного получения серы используют формулу:



Материальный баланс был рассчитан по исходным данным из таблицы 1:

Таблица 1. Исходные данные для расчета материального баланса

Производительность установки, т/год	50000
Рабочие дни	320
Содержание в исходном газе:	
H ₂ S	92%
H ₂ O	4%
N ₂	4%

Рассчитаны приход и расход компонентов и составлена таблица 2 материального баланса.

Таблица 2. Материальный баланс производства серы

Наименование продукта	Выход, % масс	Выход продуктов		
		т/сутки	кг/ч	кг/с
Поступило:				
1. Сероводородный газ				
H ₂ S	8,3	179,064	7461,35	2,073
H ₂ O	0,2	4,069	169,54	0,047
N ₂	0,3	6,312	263,68	0,073
2. Воздух				

O ₂	21,2	455,762	18990,09	5,275
N ₂	69,9	1499,919	62496,61	17,360
H ₂ O	0,1	1,233	51,38	0,014
Итого:	100	2146,36	89432,65	24,842
Получено:				
1. Сера	7,3	156,250	6510,42	1,808
2. Газ				
SO ₂	0,1	1,562	65,10	0,018
O ₂	17,4	374,376	15599	4,333
H ₂ O	4,6	98,887	4120,31	1,145
N ₂	70,2	1506,247	62760,3	17,433
3. Потери	0,4	9,061	377,53	0,105
Итого:	100	2146,38	89432,66	24,845

Произвели расчет теплового баланса технологического процесса. Находим количество теплоты за счет поступающего сероводородного газа, кДж/ч:

$$Q_1 = 3471,841 \cdot 1,47 \cdot 20 = 102072,13 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}}.$$

Количество теплоты, вносимой воздухом, кДж/ч:

$$Q_2 = (3471,841 + 79,495) \cdot 1,47 \cdot 20 = 95175,80 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}}.$$

Вычисляем количество тепла, выделяющееся при сжигании сероводорода, кДж/ч:

$$Q_3 = \frac{3194,095 \cdot 519,3 \cdot 1000}{22,4} = 74048818,46 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}}.$$

Приход с экзотермической реакцией: $2\text{H}_2\text{S} + 3\text{O}_2 = 2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

$$Q_4 = \frac{1017 \cdot 1031,12}{2} = 524325 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}}.$$

Общее количество поступившей теплоты:

$$\begin{aligned} Q_{\text{прихода}} &= 102072,13 + 95175,80 + 74048818,46 + 524325 \\ &= 74770391,39 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}}. \end{aligned}$$

За счет теплопотерь из печи в окружающее пространство, уходит, кДж/ч:

$$Q_{\text{теплопотерь}} = 74770391,39 \cdot 0,2 = 14954078,278 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}}.$$

Теплота, уносимая SO₂, кДж/ч:

$$Q_5 = 65,10 \cdot 0,6448 \cdot 20 = 839,53 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}}$$

Теплота, уносимая обжиговым газом:

$$Q_{\text{с печным газом}} = 74770391,39 - 14954078,278 = 59816313,112 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}}$$

Результаты расчета теплового баланса сводим в таблицу 3.

Таблица 3. Тепловой баланс сжигания сероводорода

Приход	кДж/ч	Расход	кДж/ч
с сероводородным газом	102072,13	теплопотери	14954078,278
с воздухом	95175,80	с печным газом	59816313,112
теплота реакции	74048818,46	теплота, уносимая SO_2	839,53
приход с экзотермической реакцией	524325		
Итого:	74770391,39	Итого:	74771230,92

Невязка теплового баланса составляет: 0,00112%

Принцип работы каталитического реактора

Восстановление в серы в процессе Клауса, осуществляется с помощью каталитического реактора, выполненного в виде цилиндрического аппарата, с зоной подогрева технологического газа и каталитической зоной, расположенными последовательно по ходу газа. В зоне подогрева реактора находится футерованная фор-камера с горелочным устройством для сжигания кислого или топливного газа, размещенная на одной оси с цилиндрической вставкой с глухими кольцевыми заглушками, завихрителем и конфузуром, через которые технологический газ от штуцера тангенциального подвода газа подают на смешение с продуктами сгорания. Для удобства обслуживания фор-камера выполнена съемной.

В каталитической зоне реактора, на опорной решетке, зафиксированной на корпусе реактора, размещен слой катализатора, который ограничивается вертикальными боковыми стенками на высоту слоя.

Конструкционный расчет каталитического реактора Клауса

Международный журнал прикладных наук и технологий "Integral"

Был произведен конструкционный расчет каталитического реактора Клауса (поверхность фильтрации, длина реактора, высота слоя катализатора, масса катализатора).

Поверхность фильтрации:

$$F = \frac{3,042}{0,1} = 30,42 \text{ м}^3$$

Длина реактора:

$$L = \frac{30,42}{3,9} = 7,8 \text{ м}$$

Высота слоя катализатора:

$$H = 5 \cdot 0,1 = 0,5 \text{ м}$$

Масса катализатора будет равна:

$$G_{\text{кат}} = 2 \cdot 0,5 \cdot 3,9 \cdot 7,8 \cdot 700 = 21294 \text{ кг}$$

Модельный эксперимент

Для проведения математического моделирования необходимо ввести следующие обозначения:

Реагенты:

A=H₂S

B= O₂

Целевой продукт:

C=S

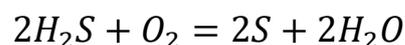
Побочный продукт:

D=H₂O

Продукт

E=SO₂

Для построения математической модели реактора необходимо построить кинетику реакции.



Математическая модель реакции будет выглядеть следующим образом:

$$\frac{d \cdot C_A}{dt} = -k_1 \cdot C_A^2 \cdot C_B$$

$$\frac{d \cdot C_B}{dt} = -k_2 \cdot C_A^2 \cdot C_B$$

$$\frac{d \cdot C_C}{dt} = k_3 \cdot C_A^2 \cdot C_B$$

$$\frac{d \cdot C_D}{dt} = k_3 \cdot C_A^2 \cdot C_B$$

Затем необходимо построить смешанную модель, включающую в себя кинетику и гидродинамику для работы реактора.

Для этого необходимо задать следующие параметры:

Объем реактора = 93,132 м³

Объемная скорость потока = 1,863 м³/с

Для полной модели необходимо написать общую математическую модель, которая будет выглядеть следующим образом:

$$\frac{d \cdot C_A}{dt} = -k_1 \cdot C_A^2 \cdot C_B$$

$$\frac{d \cdot C_B}{dt} = -k_2 \cdot C_A^2 \cdot C_B$$

$$\frac{d \cdot C_P}{dt} = k \cdot C_A^2 \cdot C_B - k_3 \cdot C_P - k_4 \cdot C_P$$

$$\frac{d \cdot C_C}{dt} = k_3 \cdot C_A^2 \cdot C_B$$

$$\frac{d \cdot C_D}{dt} = k_3 \cdot C_A^2 \cdot C_B$$

Компьютерная модель кинетики реактора показана на рисунке 1:

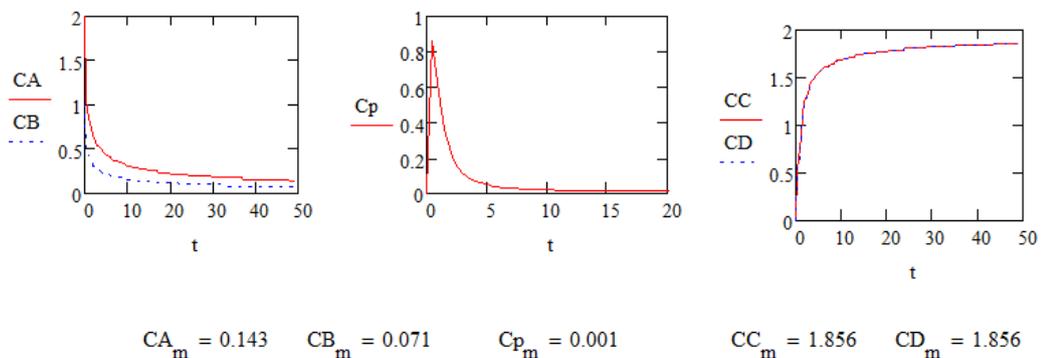


Рис.1 Модель кинетики реактора

Из первого графика видим, что сероводород расходуется до 7,2%, кислород расходуется до 3,6%. В третьем графике сера и вода образуются до 92,8%.

Смешанная модель кинетики и гидродинамики реактора для реагентов выглядит следующим образом (рисунок 2):

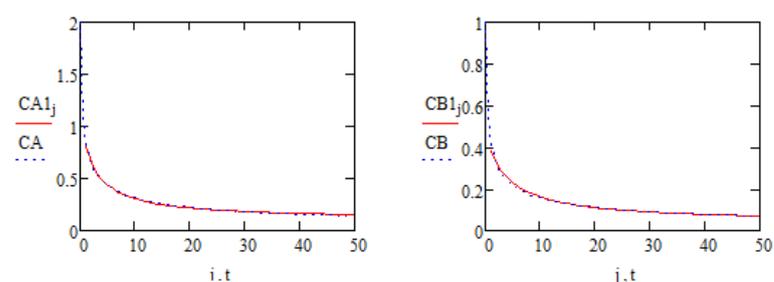


Рис.2 Компьютерная модель кинетики и гидродинамики реактора для реагентов

По графикам видим расход сероводорода до 7,7% и кислорода до 3,8%.

Смешанная модель кинетики и гидродинамики реактора для продуктов показана на рисунке 3:

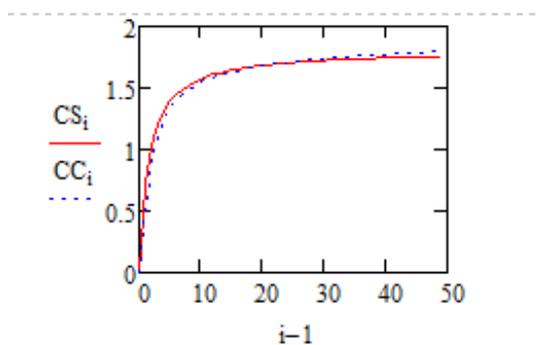


Рис.3 Компьютерная модель кинетики и гидродинамики реактора для продуктов

По графику видно, что сера и вода образуются до 85,2%.

Заключение

В ходе изучения анализа технологического процесса производства серы и по данным материального и теплового баланса, а также проведения математического моделирования можно прийти к следующему выводу.

Международный журнал прикладных наук и технологий "Integral"

Задачу, которую решает каталитический реактор Клауса, является снижение потерь при извлечении серы, а также минимизация выбросов диоксида серы в атмосферу за счет улучшения условий регулировки температурного режима каталитической ступени процесса Клауса и увеличение срока службы катализатора.

Литература

1. Николаев В.В., Бусыгина Н.В., Бусыгин И.Г. Основные процессы физической и физико – химической переработки газа. – М.: Недра, 1998.- 184 с.
2. Справочник химика / под ред. Б. П. Никольского, О. Н. Григорова, М. Е. Позина [и др.]. – Т. V. – 2-е изд. – М.: Химия, 1968. – 996 с.
3. Гумеров А. М. Г 93 Математическое моделирование химико – технологических процессов: Учебное пособие. — 2-е изд., перераб. — СПб.: Издательство «Лань», 2014. — 176 с.: ил. — (Учебники для вузов. Специальная литература).
4. Аяпбергенов Е.О. Особенности технологии получения элементарной серы на установках Клауса из сероводорода кислых газов / Современные научные исследования и инновации. 2012. № 10 [Электронный ресурс]. URL: <https://web.snauka.ru/issues/2012/10/17654>
5. Головин А.С., Ермолаева В.А. Математическая модель химико-технологического процесса рекуперации фтороводорода в абсорбере, Машиностроение и безопасность жизнедеятельности, № 1 (39), 2019, с. 13-17.
6. Ермолаева В.А. Алгоритмы расчета и расчетные характеристики химико-технологических процессов, Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований, № 5, 2018, стр. 28-33.

Literature

1. Nikolaev V.V., Busygina N.V., Busygin I.G. The main processes of physical and physical - chemical gas processing. - M.: Pora, 1998.- 184 p.

2. Handbook of a chemist / Ed. B.P. Nikolsky, O. N. Grigorova, M. E. Posina [et al.]. -Т. V.-2nd ed. - М.: Chemistry, 1968 .-- 996 p.
3. Gumerov A.M. G 93 Mathematical modeling of chemicals - technological processes: Textbook. - 2 e ed., Refined. - St. Petersburg: Publishing House "Lan", 2014. - 176 pp .: Ill. - (Textbooks for universities. Special literature).
4. Ayapbergenov E.O. Features of the technology for obtaining elementary sulfur on the installations of clause from hydrogen sulfide of acidic gases / Modern scientific research and innovation. 2012. No. 10 [Electronic resource]. URL: <https://web.snauka.ru/issues/2012/10/17654>
5. Golovin A.S., Ermolaeva V.A. The mathematical model of the chemical and technological process of the recovery of fluorine traffic in the absorber, mechanical engineering and life safety, No. 1 (39), 2019, p. 13-17.
6. Ermolaeva V.A. Calculation algorithms and calculated characteristics of chemical and technological processes, international journal of applied and fundamental research, No. 5, 2018, pp. 28-33.

© Наумова В.В., Ермолаева В.А., 2023 *Международный журнал прикладных наук и технологий "Integral" №2/2023*

Для цитирования: Наумова В.В, Ермолаева В.А. АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СЕРЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РЕАКТОРА// Международный журнал прикладных наук и технологий "Integral" №2/2023