



# Sulfur Recovery

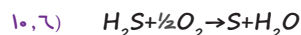
## بازیافت گوگرد

س. عوض پور کارشناس ارشد مهندسی شیمی  
م.ج. بیرامی کارشناس ارشد فرایند

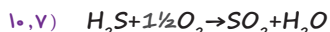
### فرایند کلاوس

فرایند کلاوس (Claus process)، احتمالاً شناخته شده ترین و رایج ترین فرایند تولید گوگرد در صنعت گاز طبیعی می باشد. این فرایند در شیرین سازی گاز طبیعی نقشی نداشته و خوراک خود را به شکل جریان گاز اسیدی غلیظ از دیگر فرایندهای شیرین سازی گاز طبیعی دریافت می کند. در اینجا هدف بازیابی گوگرد می باشد به همین دلیل به فرایندهای شیرین سازی گاز طبیعی که خوراک این فرایند را تامین می کنند، پرداخته نمی شود. شکل ۱ فرایند کلاسیک واحد کلاوس را نشان می دهد.

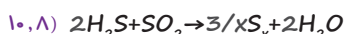
در سال ۱۸۸۳ میلادی کارل فردریش کلاوس (Carl Friedrich Claus) دانشمند انگلیسی فرایند بازیابی گوگرد را به ثبت رساند. اولین بار از این فرایند برای دفع سولفید هیدروژن تولید شده در فرایندهای بازیابی سولفات آمونیاک استفاده شد. امروزه، با انجام اصلاحات متفاوت توسط شرکت های مختلف در فرایند اصلی از آن به عنوان مبنای فرایند صدها واحد بازیابی گوگرد در سطح جهانی استفاده می شود. در فرایند اولیه، واکنش کلاوس با گذر از روی یک کاتالیست انجام می شود. از آنجا که گرمای واکنش فقط از طریق تشعشع آزاد می شود، بازیابی گوگرد ۹۰٪-۸۰ درصدی که سرعت عبور (Space Velocity) گاز سولفید هیدروژن کم باشد، امکان پذیر است. واکنش کلاوس همانند رابطه زیر عمل می کند، این واکنش گرماگیر و دارای بازده پایین می باشد.



تلاش برای افزایش ظرفیت این فرآورش، با نصب کویل های خنک کننده داخل بستر کاتالیستی و با بازیگردانی (Recycling) گازهای خنک هدر رفته، افزایش یافت، تا اینکه در سال ۱۹۳۶ میلادی شرکت آلمانی IG Farbenindustrie بهبود قابل توجهی در فرایند اولیه بوجود آورد. در طرح ابداعی این شرکت، ابتدا یک سوم سولفید هیدروژن ورودی بطور جداگانه درون یک شعله با نسبت استوکیومتری (Stoichiometry) هوا به طور کامل سوزانده می شد تا دی اکسید گوگرد تشکیل شود، گازهای داغ خروجی از مرحله اول یک بویلر گازهای هدر رفتنی (Waste Heat Boiler) عبور کرده تا بخار آب تولید شود. این گاز نسبتاً خنک با دو سوم باقیمانده سولفید هیدروژن در یک راکتور کاتالیستی در دمای ۳۰۰-۲۰۰ °C ترکیب شده تا واکنش های ۱۰.۷ در بخش راکتور حرارتی و واکنش ۱۰.۸ در بخش راکتور کاتالیستی به این صورت انجام شود:

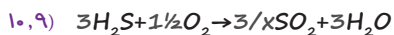


$$\Delta H @ 25^\circ C \approx -223,100 Btu$$



$$\Delta H @ 25^\circ C \approx -41,300 Btu$$

به صورت کلی فرایند اصلاح شده به صورت رابطه زیر خواهد بود:



$$\Delta H @ 25^\circ C \approx -264,400 Btu$$

این فرایند در ادامه با عبور دادن کل سولفید هیدروژن، به همراه مقدار استوکیومتری یک از هوا، از درون شعله (Flame) و بویلر گاز هدر رفتنی و سپس از یک کندانسور گوگرد، بهبود یافت. این مدل به عنوان فرایند کلاوس بهبود یافته (Modified Claus Process) شناخته می شود. هم اکنون مقررات ایمنی و زیست محیطی اقتضا می کند که گوگرد با بازده بازیابی بالایی در بسیاری از محدوده های قدیمی غلظت گوگرد که خیلی غلیظ و یا خیلی رقیق نامیده می شدند، از جریان های گازی جدا شوند. از آنجا که واکنش های فرایند کلاوس هیچگاه به طور کامل صورت نمی گیرند، رسیدن به مقادیر بسیار بالای بازیابی گوگرد بدون استفاده از یک واحد تصفیه گاز باقیمانده (Tail Gas Cleanup Unit) امکان پذیر نیست. [منظور از گازهای باقیمانده (Tail Gas)، گازهای حاوی ترکیبات گوگردی است که گوگردشان به صورت عنصری در فرایند کلاوس تبدیل نشده اند.]

## واحد بازیابی گوگرد کلاوس

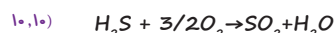
مهمترین متغیر عملیاتی قابل کنترل در واحد بازیابی گوگرد، شدت جریان هوای مورد استفاده برای احتراق است. در صورت نیاز به افزایش تبدیل  $H_2S$  به گوگرد، نسبت  $H_2S$  به  $SO_2$  باید ۲ به ۱ بوده تا نسبت استوکیومتریک واکنش کلاوس تامین گردد. نسبت  $H_2S$  به  $SO_2$  با مقدار  $H_2S$  سوخته و تبدیل شده به  $SO_2$  تنظیم می گردد. در صورت نیاز به افزایش بازیابی که همان تبدیل بیشتری مقدار  $H_2S$  به گوگرد است تمام واحدهای بازیابی گوگرد کلاوس باید یک آنالایزر قابل اعتماد گاز باقیمانده داشته باشند، تا سیگنالی به کنترل کننده هوای احتراق ارسال کند و بدین وسیله نسبت  $H_2S / SO_2$  در گاز باقیمانده تحت کنترل قرار گیرد. آنالایزر به کمک سیستم کنترل و شیرهای کنترل وظیفه تنظیم دقیق (Fine Tuning) هوای مورد نیاز احتراق را برای رسیدن به مقدار نسبت بهینه ۱/۲ در تمام اوقات، حتی زمانی که درصد ترکیب خوراک گاز اسیدی به مقدار کمی تغییر کند، را برعهده دارد. برای خوراک گاز اسیدی غلیظ یعنی گازهای دارای ۹۰٪-۸۰ مولی سولفید هیدروژن، دمای شعله حاصل از احتراق  $H_2S$  به بیش از  $1100^\circ C$  می رسد. وجود هیدروکربن ها و سایر ناخالصی ها می تواند این دما را تا حد  $2500^\circ C$ - $2400^\circ C$  افزایش دهد. واکنش گرماگیر منطقه حرارتی کلاوس و تلفات حرارتی باعث می شود دمای گازهای فرایندی خروجی از کوره واکنش کاهش یابد.

مشخص شده است که در کوره واکنش، تعداد واکنش های زیاد دیگری، غیر از واکنش های اشاره شده نیز روی می دهد. گازهای اسیدی که به مقدار زیادی حاوی ناخالصی هستند [اجزای غیر  $H_2S$  نظیر هیدروکربن ها،  $CO_2$ ،  $COS$ ،  $NH_3$  و غیره] باعث انجام

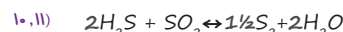
واحد بازیابی گوگرد [SRU (Sulfur Recovery Unit)] از نوع کلاوس از دو بخش حرارتی و کاتالیستی مجزا تشکیل شده است. در بخش حرارتی، بدون کمک کاتالیست و در دماهای بالا (بیشتر از  $900^\circ C$ ) گاز  $H_2S$  به گوگرد عنصری تبدیل می گردد. در بخش کاتالیستی (Catalytic Section)، با استفاده از کاتالیست آلومینا ( $Al_2O_3$ ) در دماهای بسیار پایینتر (بین  $200^\circ C$  تا  $350^\circ C$ ) گوگرد تولید می شود. واکنش کلاوس یک واکنش تعادلی است و پیشرفت واکنش به غلظت واکنش دهنده ها و محصولات و شرایط عملیاتی بستگی دارد. از آنجا که واکنش کلاوس تعادلی است، جهت افزایش کلی تبدیل  $H_2S$  به گوگرد از چند مرحله تبدیل به صورت سری استفاده می شود. در هر مرحله از تبدیل، برای مایع سازی و جداسازی گوگرد از یک کندانسور گوگرد استفاده می شود. جداسازی گوگرد از جریان فرایند باعث می شود که واکنش بیشتری در مراحل بعدی صورت گیرد. در بخش های حرارتی و کاتالیستی فرایندهای مختلفی برای بازیافت بیشتری مقدار ممکن گوگرد انجام می شود. مجموعه این فرایندها در ادامه در قالب بخش های حرارتی و کاتالیستی و پس از آن ضمن تشریح تجهیزات یک واحد بازیابی گوگرد بررسی خواهد شد. در شکل ۲، نمودار جریانی ساده ای از یک واحد کلاسیک بازیابی گوگرد ارائه شده است.

### الف «بخش حرارتی»

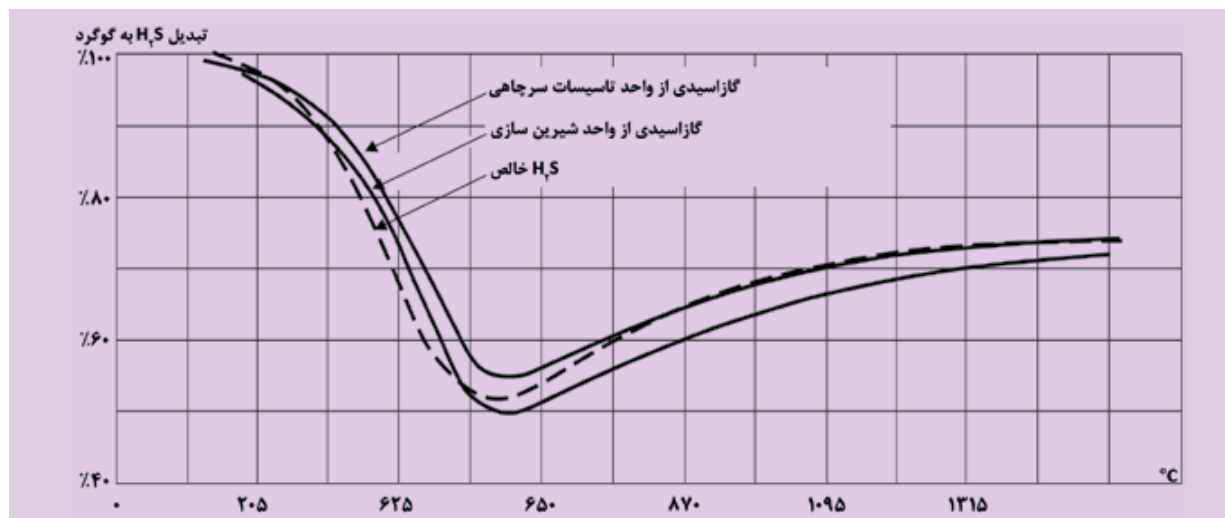
بخش حرارتی واحد بازیابی شامل کلیه تجهیزات بین ورودی واحد تا کندانسور شماره یک می باشد. جریان خوراک گاز اسیدی حاوی  $H_2S$  از یک ظرف جداکننده قطرات مایع (Knockout Drum) ورودی که در شکل موجود نیست] عبور کرده و وارد مشعل کوره واکنش (Reaction Furnace Burner) می شود. مقدار هوای کافی جهت سوزاندن یک سوم از  $H_2S$  موجود در گاز اسیدی و تبدیل به آن به  $SO_2$  به همراه سوزاندن کل هیدروکربن ها و آمونیاک  $NH_3$  (در صورت وجود) و تبدیل آنها به  $CO_2$ ،  $N_2$  و  $H_2O$  به داخل کوره دمیده می شود. اکسیداسیون  $H_2S$  مطابق واکنش زیر انجام می شود.



این واکنش شدیداً گرمازا (Exothermic) و غیر تعادلی است. در کوره واکنش،  $H_2S$  سوخته نشده [دو- سوم باقیمانده از سولفید هیدروژن] موجود در گاز اسیدی با  $SO_2$  واکنش داده و بخار گوگرد عنصری تشکیل می شود. رابطه ۱۰.۱۱، این واکنش را که به نام واکنش کلاوس شناخته می شود، نشان میدهد.

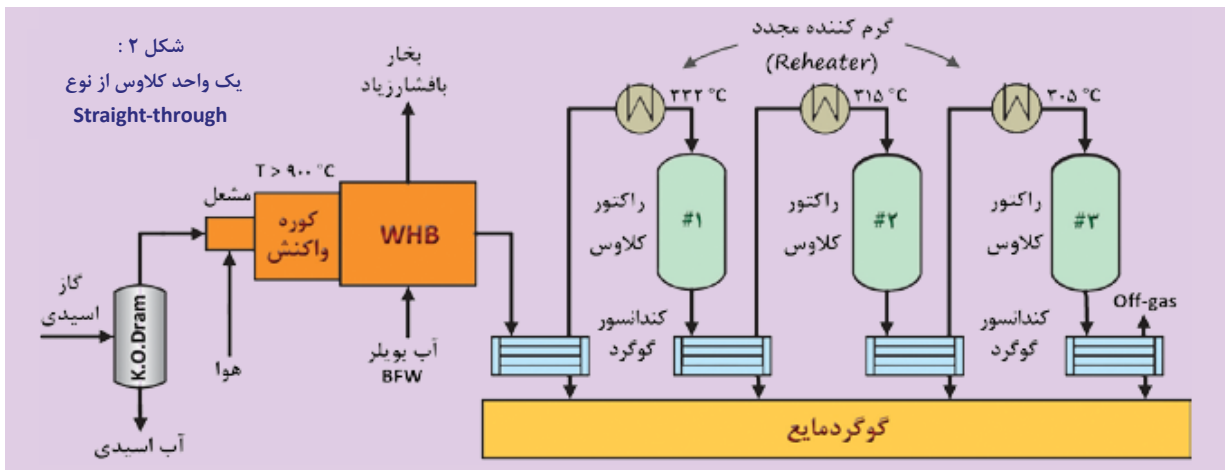


این واکنش یک واکنش گرماگیر (Endothermic) و تعادلی است. شکل ۳ تبدیل تئوری  $H_2S$  به گوگرد عنصری را در واکنش کلاوس به عنوان تابعی از دما نشان می دهد. در بخش حرارتی، هر قدر دما بیشتر باشد، تبدیل بیشتری نیز انجام می شود. معمولاً ۶۰ تا ۷۰ درصد از کل تبدیل  $H_2S$  به گوگرد عنصری در مرحله تبدیل حرارتی انجام می شود.



شکل ۱:

مقایسه درصد بازیابی  $H_2S$  منابع مختلف



شکل ۲: یک واحد کلاوس از نوع Straight-through

همه این واکنش‌ها گرمازا هستند و این موضوع باید در طراحی تجهیزات تبادل حرارت مد نظر قرار گیرد. تا دمای بین ۳۷۰-۴۲۵°C، هر مقدار دما پایین تر باشد، گونه S<sub>p</sub> کمتر و گونه های S<sub>p</sub> و S<sub>q</sub> بیشتری وجود دارند. در دماهای پایین تر، در مخلوط گازی تمام گونه S<sub>p</sub> تبدیل می شود، غلظت گونه S<sub>p</sub> شروع به کاهش و غلظت گونه S<sub>q</sub> به افزایش خود ادامه می دهد. در دمای پایین تر از ۲۰۵°C، مقدار گونه S<sub>q</sub> تقریباً ۸۰٪ بخار گوگرد موجود را تشکیل می دهد. در کلیه محدوده دمای فرایند سایر گونه های بخار گوگرد (S<sub>p</sub>، S<sub>q</sub>، S<sub>r</sub>) به مقادیر بسیار کمی یافت می شوند، ولی گونه های اصلی همان S<sub>p</sub>، S<sub>q</sub> و S<sub>r</sub> هستند.

هر مقدار گازها در WHB بیشتر خنک شوند، واکنش های تبدیل گونه های گوگرد ادامه می یابد و غالباً بخار گوگرد تشکیل شده در کوره واکنش توسط کندانسور گوگرد به مایع تبدیل می شود. این کندانسور در واقع یک بویلر از نوع Kettle بوده که با خنک کردن گازهای فرایندی، بخار فشار پایین ۷۰-۴۰ Psig تولید می کند. دمای گازهای فرایندی خروجی از کندانسور ۱۷۷-۱۶۰°C است. در کندانسور گوگرد مایع شده و از گاز فرایندی جدا شده و سپس از یک آب بند هیدرولیکی (Hydraulic Seal) عبور کرده و از طریق مسیر تخلیه به داخل مخزن ذخیره گوگرد (Sulfur Storage Pit) تخلیه می شود.

#### عملیات بخش حرارتی با جریان تقسیم شده

یک گزینه برای فرآورش خوراک گاز اسیدی رقیق، استفاده از عملیات با جریان تقسیم شده، (Split-Flow Thermal Stage Operation) می باشد. بخشی در حدود ۶۰٪ گاز اسیدی از کنار گذر مشعل عبور می کند. بنابراین مشعل نسبت بسیار بیشتری از خوراک گاز اسیدی را می سوزاند که باعث داغ تر شدن و پایداری بسیار بیشتر شعله می گردد. این جریان کنار گذر معمولاً در بالادست یا پایین دست کندانسور گوگرد شماره ۱ به جریان گاز اصلی می پیوندد. این نوع تقسیم جریان منجر به تبدیل کمتری شده و می تواند مشکلاتی نظیر انسداد برای دستگاه پایین دستی و یا ایجاد رسوب بر کاتالیست (Catalyst Fouling) ایجاد کند. این مشکلات به علت وجود ناخالصی های جریان کنار گذر بوده که سوزانده نشده اند.

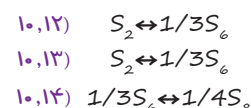
#### ب) بخش کاتالیستی

همانگونه که در شکل ۳ نیز مشاهده می شود تبدیل بخش از ترکیبات گوگرددار که به گوگرد تبدیل نشده اند در بخش کاتالیستی واحد انجام می شود. در بخش کاتالیستی، در حضور کاتالیست کلاوس، مقدار گوگرد بیشتری توسط واکنش کلاوس تولید می شود. بخش کاتالیستی شامل سه مرحله متوالی؛ باز گرمایش (Reheating)، تبدیل (Conversion)، خنک سازی / میعان (Cooling/Condensation) می باشد هر بار که یک مرحله تبدیل کاتالیستی انجام می شود، بازده کلی افزایش می یابد. هر مقدار که نیاز باشد می توان مراحل را برای رسیدن به بازده مطلوب تکرار نمود، غالباً با سه مرحله تبدیل کاتالیستی می توان به بیشترین بازده ممکن دست یافت. در مورد خوراک گاز اسیدی غلیظ (Rich Acid Gas Feed)، با استفاده از یک مرحله حرارتی و سه مرحله کاتالیستی، در عمل می توان به درصد کلی باز یابی ۹۷/۵-۹۶ رسید. اگر یک واحد فرایند تصفیه گازهای باقی مانده پس از واحد کلاوس قرار داده شود، گاهی فقط با دو مرحله کاتالیستی می توان به بازده مطلوب دست یافت. واکنش های کلاوس صورت گرفته در بخش کاتالیستی به مقدار کمی با واکنش های بخش حرارتی تفاوت می کنند. واکنش های بخش کاتالیستی به این شرح هستند:

واکنش های جانبی (Side Reactions) زیادی می شوند. بعضی از واکنش های شناخته شده که در کوره واکنشی رخ می دهند. اگر خوراک گاز اسیدی غلیظ باشد، تعداد بسیار کمی از واکنش های جانبی به طور کامل انجام می شوند. واکنش هایی که محصول آنها حاوی COS یا S<sub>p</sub>CS باشند باعث کاهش کلی باز یابی گوگرد می شوند.

گازهای داغ خروجی از کوره واکنشی وارد بویلر گازهای هدر رفتنی WHB (Waste Heat Boiler) می شوند. گازهای ورودی به WHB پس از تولید بخار در بخش پوسته WHB، غالباً تا دمای ۳۱۵-۲۶۰°C خنک می شوند. در WHB بخار با فشار پایین، متوسط و بالا می تواند تولید گردد. معمولاً WHB دارای یک یا دو گذر لوله است و می تواند از نوع کتری (Kettle) و یا Thermosyphon با یک محفظه بخار باشد. اگر نیاز به باز گرمایش گازهای داغ کنار گذر (Hot Gas Bypass Reheating) باشد، باید از یک WHB با دو گذر استفاده نمود. در چنین مواردی معمولاً گذر اول لوله گازهای فرایندی را تا حدود ۵۹۳°C خنک می کند. بخشی از این گازها جهت باز گرمایش گازهای داغ کنار گذر استفاده می شوند. این گازها دوباره به گذر دوم WHB وارد شده که در این مرحله معمولاً از دمای ۵۹۳°C تا ۳۰۰°C خنک می شوند.

در کوره واکنش، بخار گوگرد به شکل S<sub>p</sub> وجود دارد. همچنانکه گازهای خروجی از کوره واکنش در WHB خنک می شوند، بخار گوگرد به شکل S<sub>p</sub> به سایر گونه های گوگرد و بیشتر به اشکال S<sub>p</sub> و S<sub>q</sub> تبدیل می شوند. این واکنش های تبدیل در واقع تعدادی واکنش شیمیایی بوده که می توان آنها را به صورت زیر نمایش داد.



کاتالیستی مناسب باشد، واکنش های کلاوس (۱۰-۱۰، ۱۰-۱۱) تقریباً به شرایط تعادلی نزدیک می شوند. معمولاً ارتفاع بستر کاتالیستی ۳۶-۴۸ اینچ است. کاتالیست کلاوس اغلب آلومینای فعال (Activated Alumina) انتخاب می شود.

در مبدل کاتالیستی اول، علاوه بر واکنش های کلاوس، هیدرولیز ترکیباتی نظیر COS و CS<sub>۲</sub> که ممکن است در کوره واکنش تولید شده باشند، نیز انجام می شود. از آنجا که گوگرد جزئی از این ترکیبات است، هیدرولیز COS و CS<sub>۲</sub> به علت افزایش بازده بازیابی بسیار مهم است. هر مقدار گوگردی که از مبدل اول به صورت COS و CS<sub>۲</sub> خارج شود، دیگر نمی تواند توسط فرایند کلاوس بازیابی شود. برای افزایش بازده این هیدرولیز در مبدل کاتالیستی شماره ۱، باید دمای قسمت پایین بستر این مبدل در حدود ۳۱۵-۳۳۲°C باشد. کاتالیست های خالص واحد کلاوس از نوع آلومینای تقویت شده و کاتالیست های TiO<sub>۲</sub> می توانند میزان هیدرولیز را در این فرایند افزایش دهند. برای آنکه دمای جریان خروجی از بستر ۳۱۵°C یا بیشتر باشد، باید دمای جریان ورودی به بستر بیشتر از ۲۶۰°C باشد. هنگامی که نیاز باشد که مبدل اول در دماهای بالاتر از ۲۳۸-۲۳۲°C عمل نماید، با توجه به اینکه این دما حداکثر دمای عملی ممکن ایجاد شده توسط بخار آب است، باید از روش های دیگر بازگرمایش یا از مبدل های جانبی استفاده کرد.

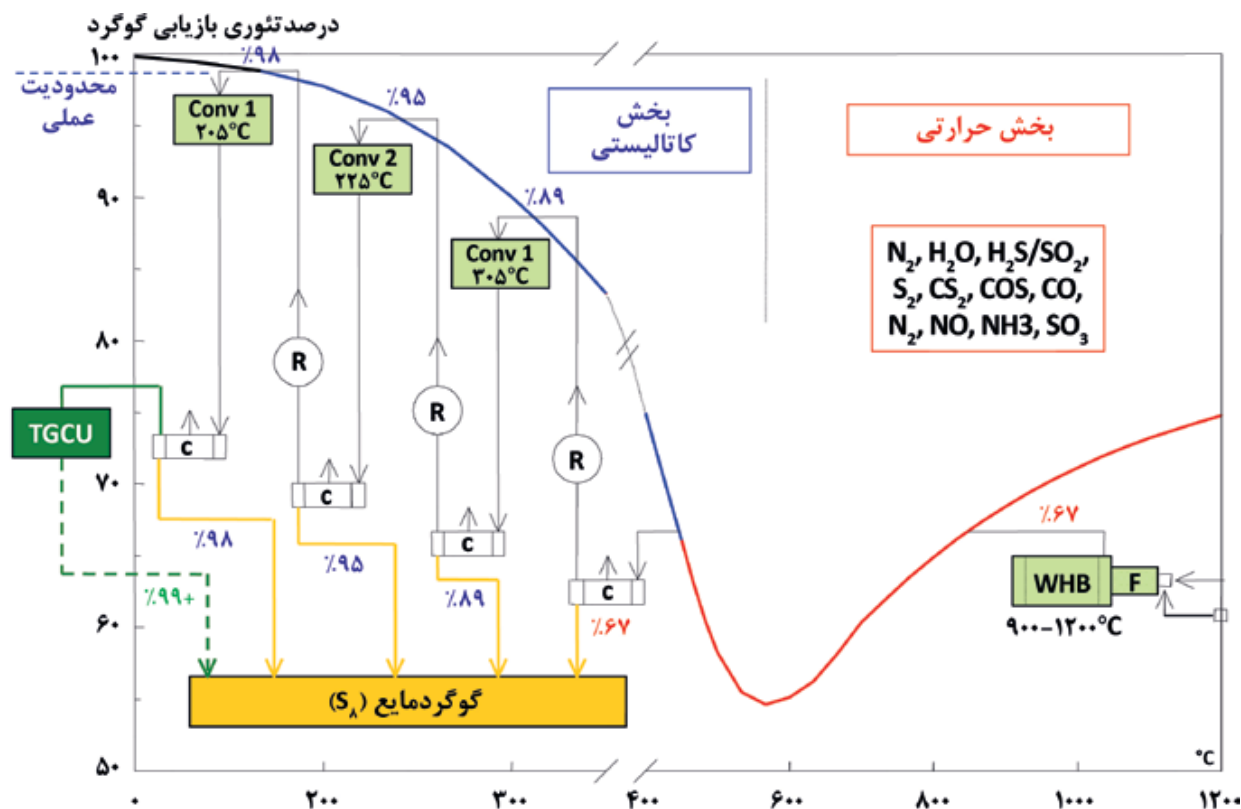
در ادامه، گاز فرایندی خروجی از مبدل کاتالیستی وارد لوله های کندانسورهای گوگرد می شود. در کندانسورها گونه های گوگرد تغییر یافته و بخار گوگرد مایع می شود. کندانسورهای گوگرد در بخش پوسته معمولاً بخار آب با فشار ۷۰-۴۵ Psig تولید می کنند. دمای جریان گاز فرایندی خروجی از یک کندانسور گوگرد معمولاً بین ۱۷۷-۱۶۰°C قرار دارد. جهت کاهش اتلاف بخار گوگرد در گازهای باقیمانده و افزایش کلی بازیابی گوگرد، دمای جریان گاز فرایندی خروجی از کندانسور انتهایی به کمتر از ۱۳۲-۱۲۹°C رسانده می شود. برای رسیدن به چنین دما پائینی، کندانسور انتهایی باید بخار آب با فشار ۲۰-۱۵ Psig تولید کند از این بخار آب خروجی می توان به عنوان پیش گرمکن خوراک آب بویلر (Boiler Feed Water Preheater) استفاده نمود.



واکنش کلاوس بخش حرارتی که در آن S<sub>۸</sub> تولید می شود یک واکنش گرماگیر است، در حالی که، واکنش های (۱۰-۱۵، ۱۰-۱۶)، که در آنها S<sub>۸</sub> و S<sub>۲</sub> تولید می شوند، هر دو گرمازا هستند. واکنش کلاوس تعادلی بخش حرارتی بهتر است که در دماهای بالا انجام شود. لیکن واکنش های کلاوس تعادلی بخش کاتالیستی می بایست در دماهای پایین تری انجام شوند.

مرحله اول در بخش تبدیل کاتالیستی بازگرمایش (Reheating) است. گاز فرایندی خروجی از کندانسور گوگرد بالادستی پیش از ورود به مبدل گوگرد (Sulfur Converter) باید دوباره گرم شود. این امر جهت جلوگیری از میعان گوگرد و در نتیجه تشکیل رسوب بر روی بستری کاتالیستی مبدل ضروری است. هر سه مرحله بازگرمایش موجود در شکل ۲ از بخار تولید شده در Reheater های بخار فشار بالا (High Pressure Steam) برای گرم کردن جریان گاز فرایندی خروجی از کندانسور تا دمای مطلوب ورودی مبدل کاتالیستی [معمولاً ۲۰۰-۲۳۰°C] مورد استفاده قرار می گیرد. دمای بازگرمایش تا حد ممکن و با یک حاشیه ایمن بالاتر از نقطه شبنم گوگرد، پایین نگه داشته می شود. زیرا دمای پایین تر به نفع واکنش تعادلی کلاوس است.

گاز فرایندی گرم شده که وارد مبدل های کاتالیستی شده، از میان بستری ثابت کاتالیستی عبور می کند. در صورتی که حجم کاتالیست فعال کافی و نحوه توزیع جریان گاز درون مبدل



شکل ۱۶: تبدیل تئوری H<sub>2</sub>S به گوگرد و بخش های حرارتی و کاتالیستی

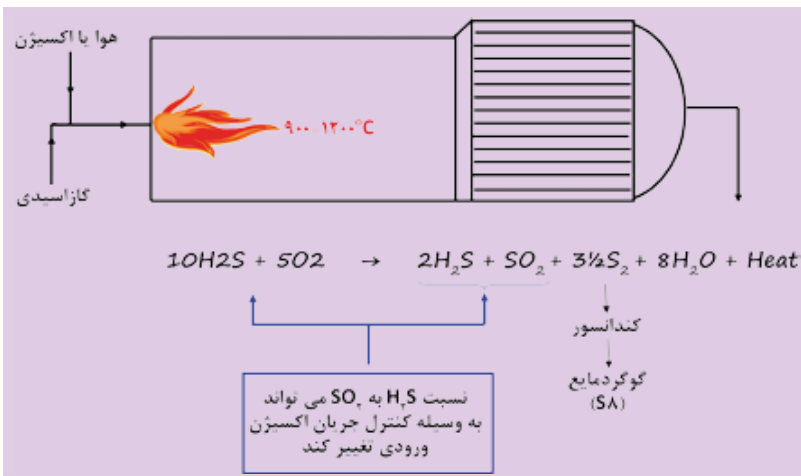
واحد بازیابی گوگرد منجر به بروز مشکلات عملیاتی ذیل خواهد شد:

- « اندازه‌گیری نامناسب خوراک ورودی
- « انسداد مشعل
- « آسیب دیدن بخش‌های مقاوم به حرارت مشعل و کوره واکنش
- « انجام واکنش‌های جانبی نامطلوب در کوره واکنش
- « افزایش مصرف هوای احتراق
- « کاهش ظرفیت واحد بازیابی

### ب) کوره واکنش

در فرایند کلاوس، مشعل (Burner) و کوره واکنش (Reaction Furnace) از مهمترین تجهیزات محسوب می‌شوند. مشعل باید توانایی سوزاندن یک-سوم از  $H_2S$  موجود در گاز اسیدی ورودی به واحد را داشته باشد و در عین حال باید تمام ناخالصی‌های موجود نظیر هیدروکربن‌ها و آمونیاک موجود در خوراک اسیدی را با حداقل مقدار ممکن استوکیومتری به طور کامل سوزانده تا از تشکیل نمک‌های آمونیوم و سایر ترکیبات نامناسب و احتمالاً زیان‌آور و همچنین هدر رفتن  $H_2S$  جلوگیری شود. در ضمن بسیار مهم است که تمام اکسیژن موجود در هوای احتراق در واکنش مصرف شود، زیرا که اکسیژن باعث کاهش فعالیت (Deactivation) کاتالیست کلاوس و سولفات شدن کاتالیست واحد می‌شود. ساختار مشعل کوره واکنش باید به گونه‌ای باشد که توانایی بالایی در مخلوط کردن مواد ورودی به آن داشته و بتواند از گاز طبیعی به عنوان سوخت طوری استفاده کند که در شرایط راه‌اندازی و توقف که امکان وجود هوای احتراق در پایین تر از مقدار استوکیومتری است، دوده (Soot) ایجاد نشود. به هر حال در این‌دما و شرایط مناسب واکنش‌های بیشماری انجام خواهند پذیرفت، آنچه اهمیت دارد تولید ترکیبات  $CO$ ،  $COS$ ،  $H_2$  و  $CS_2$  به مقدار مناسب می‌باشد. مقدار تولید هر کدام از ترکیبات اشاره شده مطابق واکنش‌های شیمیایی کاملاً مشخص بوده و مشعل باید بتواند میزان  $H_2$  را متناسب با مصرف  $H_2S$  تنظیم کرده و تولید سایر ترکیبات را به میزان مناسب تنظیم نماید. ذکر این نکته ضروری است که در بخش حرارتی که از کوره، مشعل، بویلر گازهای هدر رفتنی و کندانسور تشکیل شده است، میزان بازیابی گوگرد تا حدود ۶۷٪ می‌باشد.

به واسطه نیاز به عملکرد مناسب مشعل در شرایط خاص با حاشیه تغییرات کاملاً محدود، ساخت این کوره [بخش مشعل] از فناوری بالایی برخوردار بوده و واحدهای تحقیق و توسعه شرکت‌های صاحب



شکل ۴: واکنش فرایند کلاوس

### جریان‌های گاز اسیدی رقیق

جریان خوراک گاز اسیدی که غلظت  $H_2S$  آن حدود ۴۵٪-۴۰٪ مولی می‌باشد، جریان رقیق نامیده می‌شود. این جریان معمولاً نیاز به فرایندهای جایگزین و یا اصلاح شده دارد، زیرا که هنگام سوزاندن یک-سوم از گاز  $H_2S$ ، شعله پایدار (Stable Flame) ایجاد نمی‌شود. هر چقدر غلظت  $CO_2$  و هیدروکربن‌ها در خوراک بیشتر باشد، مقادیر بیشتری از  $COS$  و  $CS_2$  در کوره واکنش تشکیل می‌شوند. ضمناً واکنش‌های جانبی بیشتر انجام می‌شوند. مقادیر بیشتر ناخالصی‌های موجود در فرایند کلاوس می‌توانند منجر به مشکلات شدید عملیاتی شده و در نتیجه راندمان واحد بازیابی گوگرد را تحت تاثیر قرار بدهند.

### تجهیزات اصلی

برای نیل به عملکرد بهینه واحد بازیابی گوگرد ضروری است که تجهیزات واحد به شکل مناسبی طراحی و نصب گردند. در ادامه، توضیحات مختصری در مورد تجهیزات اصلی به کار رفته در این واحد بیان شده است.

### الف) ظرف ورودی گاز اسیدی

این ظرف، یک جداکننده قطرات مایع اسیدی است که معمولاً با دقت زیاد سایز و طراحی نشده و از لحاظ عملکرد مناسب تجهیزات ابزار دقیق نیز به آن چندان توجهی نمی‌شود. هدف از استفاده از این ظرف گرفتن لخته‌های مایع (Liquid Slugs) و جداسازی هر گونه مایعات همراه (Entrained Liquid) جریان خوراک گاز اسیدی است. مایعات همراه بیشتر شامل آب، هیدروکربن‌های مایع و آمین‌ها می‌باشند. ورود مایعات به مشعل

روش	درصد سولفید هیدروژن	
Straight-through	۵۵ - ۱۰۰	۱
Straight-through or straight through with acid gas and/or air preheat	۵۵ - ۳۰	۲
Split-flow or straight-through with feed and/or air preheat	۳۰ - ۱۵	۳
Split-flow with acid gas and/or air preheat	۱۵ - ۱۰	۴
Split-flow with fuel added or with acid gas and air preheat, or direct oxidation or sulfur recycle	۱۰ - ۵	۵
Sulfur recycle or variations of direct oxidation or other sulfur recovery processes	< ۵	۶

جدول ۱: روش بازیابی با توجه به میزان گاز سولفید هیدروژن

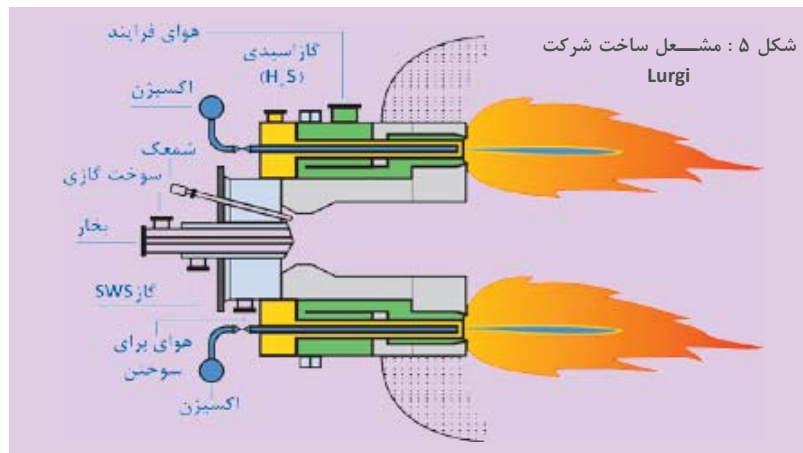
گوگرد ممکن است میعان شود. لذا این مقدار گوگرد مایع باید از جریان گازی تخلیه شود. دسترس نبودن یا عملکرد نامناسب WHB و دسترسی به بخار حالت‌هایی می‌باشند که می‌توان در آن شرایط برای سرد کردن محصولات احتراق کوره و اکنتش از روش‌های جایگزین نظیر استفاده از مخلوط آب و گلابیکول، محلول آمین، گردش آب [زیرنقطه جوش] و حمام روغن استفاده نمود. برخی واحدهای کوچک کلاوس از یک سیستم بسته بخار بجای WHB استفاده می‌نمایند. بخار تولید شده با فشار ۲۰-۳۰ psig در یک مبدل که در ارتفاع قرار گرفته در تماس با هوا میعان شده و مایع تحت تأثیر وزن خود به مبدل پایین که در مسیر جریان گاز قرار دارد، وارد می‌شود.

فرایند در این بخش از واحد کلاوس به این صورت است که گاز خروجی از کوره و اکنتش با دمایی بین ۱۲۰۰-۸۰۰°C وارد WHB می‌شود. در این قسمت بسته به شرایط عملیاتی تا ۵۰٪ از کل ظرفیت واحد کلاوس بازیافت می‌شود. جریان آب تغذیه از پایین وارد WHB شده و بعد از تبدیل به بخار از بالای مبدل به شبکه بخار وارد می‌شود.

صفحه لوله جلویی (Front Tubesheet) بویلر استفاده کننده از گازهای هدر رفتنی معمولاً دیواره بیرونی کوره و اکنتش را تشکیل می‌دهد. صفحه لوله جلویی از ماده مقاوم نسوز (Refractory) پوشانده شده است، لوله‌ها دارای سرپوش سرامیکی (Ceramic Ferrule) (Tube Inserts) بوده که صفحه لوله و بخش جلویی لوله‌ها را در برابر دمای بالای و اکنتش محافظت می‌کند. این بویلر، Fire-Tube می‌باشد که می‌تواند از نوع Kettle و یا نوع Thermosiphon با محفظه بخار باشد. بویلرهای نوع WHB بخاری با فشار ۵۰-۶۰ psig تولید می‌کند.

#### د «کندا سوره‌های گوگرد»

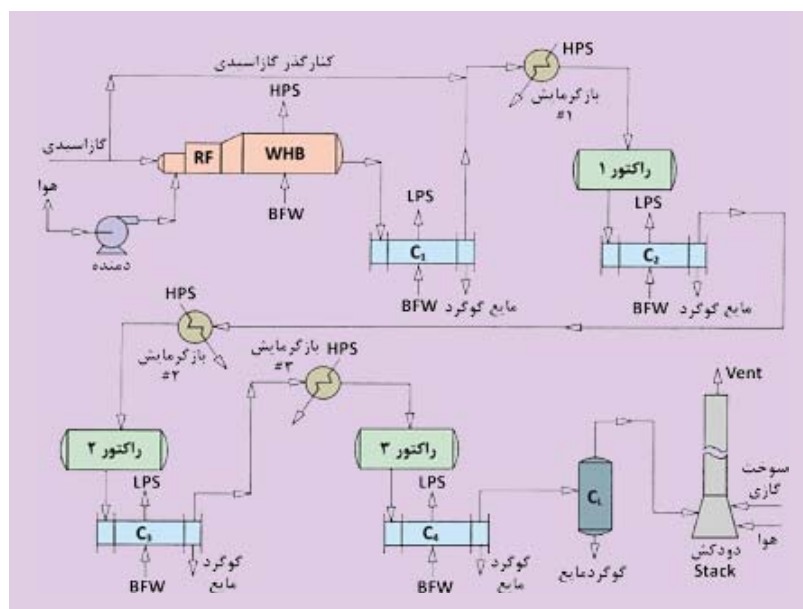
این تجهیز یک مبدل حرارتی است که وظیفه میعان نمودن بخار گوگرد و جداسازی گوگرد از جریان گازی را برعهده دارد. جریان گازی خروجی از WHB وارد این تجهیز می‌شود. شایان ذکر است در فرایند کلاوس به غیر از روش Split-flow، به علت فشار پایین جریان گازی داخل لوله، افت فشار داخل لوله‌های مبدل باید کمتر از سایر مبدل‌ها باشد. طراحی و ساینمودن این مبدل با سایر مبدل‌های مورد استفاده در پالایشگاه تفاوت دارد. در این نوع مبدل سرعت جریان گازی بدون گوگرد فاکتور مهمی در طراحی می‌باشد. فاکتور مورد استناد در طراحی  $PV^2$  می‌باشد. در این رابطه  $P$  چگالی سیال بر حسب  $lb/ft^3$  و  $V$  سرعت خطی سیال بر حسب  $ft/m$  می‌باشد. عدد مناسب



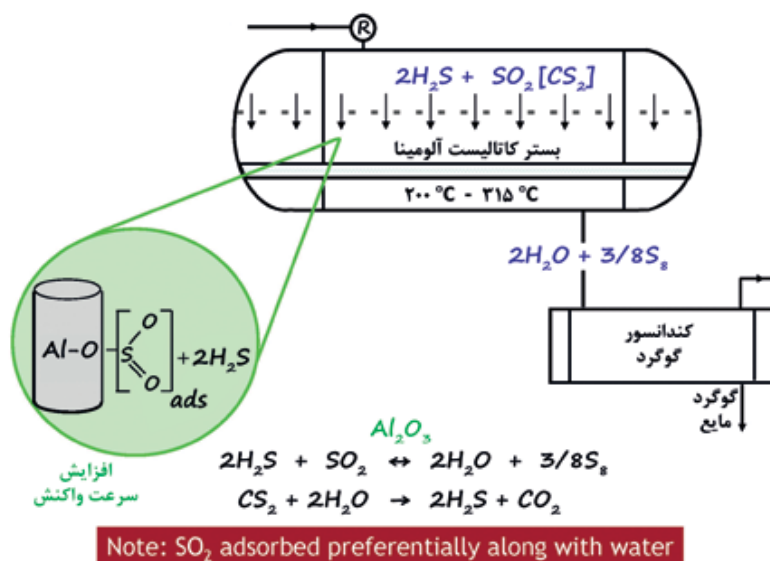
لیسانس ساخت واحدهای بازیابی گوگرد به صورت پیوسته در حال بهبود عملکرد این فرایند می‌باشند. ازین بردن ناخالصی‌ها، تولیدشعله‌ای با دمای بالا، ایمنی، انعطاف پذیری مناسب در نسبت خوراک به هوا و سوختن فقط یک سوم از گاز اسیدی حداقل خواسته‌هایی هستند که مشعل و کوره واحد بازیابی باید بتوانند تامین نمایند. مقدار هوا یا اکسیژن، سرعت مخلوط شدن و پاشش هوای باقی مانده در خروجی غالباً توسط سازنده مشعل تعیین می‌شوند. استفاده از آجرهای نسوز از جنس Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> در ساخت آجرهای نسوز داخل کوره، ساخت نازل‌های سوخت اسیدی و سر مشعل دارای اهمیت می‌باشند. در مورد دیواره‌های مشبک (Checker wall) درصد Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> به ۸۷٪ می‌رسد. نقش این دیواره؛ جلوگیری از انعکاس حرارت به محفظه احتراق، ایجاد اختلاط مناسب و افزایش زمان ماند می‌باشد. برای تنظیم دقیق دما مجموعه‌ای از تجهیزات ابزار دقیق و کنترل نظیر سنسورهای نوری اندازه گیری دما، سیستم کنترل، رله‌های الکترونیکی و تجهیزات کنترل سوخت و هوا بکار گرفته می‌شوند. شکل ۵ یک نمونه از مشعل ساخت شرکت Lurgi آلمان را نشان می‌دهد.

#### ج «بویلر گازهای هدر رفتنی»

برای کاهش دمای محصولات خروجی کوره و اکنتش بیشتر از یک مبدل حرارتی خاص استفاده شده که از این گرما برای تولید بخار استفاده می‌کند. این مبدل خاص، بویلر گازهای هدر رفتنی WHB [Waste Heat Bolier] نامیده می‌شود. در واقع دلیل بویلر نامیده شدن این تجهیز مربوط به تولید بخار با فشاری در محدوده ۱۵۰-۵۰۰ psig می‌باشد. دمای خروجی جریان گازی در WHB بالاتر از نقطه شبنم گوگرد می‌باشد. اما بهرحال مقداری از



شکل ۶: بخش حرارتی با جریان تقسیم شده



شکل ۷: واکنش اصلی مبدل کلاوس در بخش کاتالیستی

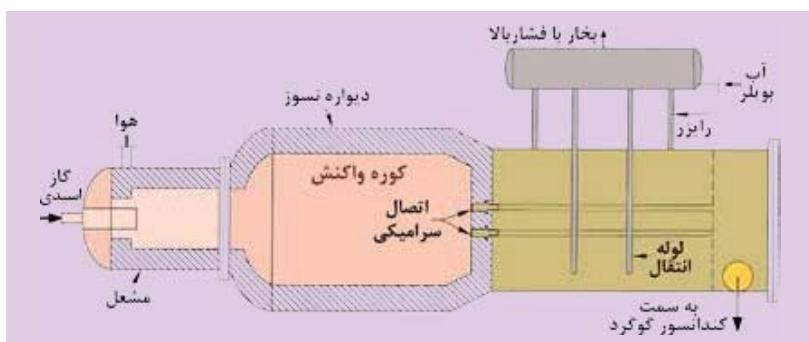
باید به اندازه‌ای باشد که از باز شدن آن توسط ازدیاد فشار خوراک گاز اسیدی یا دمنده هوای احتراق جلوگیری کند. خطوط لوله تخلیه (Rundown Lines) نشستی گیرهای گوگرد را می‌توان در یک لوله مشترک جمع‌آوری کرد یا اینکه هر کدام از آنها را به طور جداگانه وارد یک ظرف جمع‌آوری گوگرد نمود.

#### ظرف تکمیل مرحله قطره‌گیری

یک ظرف قطره‌گیر باید در پایین دست آخرین کنندانسور گوگرد تعبیه گردد. این بدین معنی است که حتی اگر کانال خروجی کنندانسور خیلی خوب هم طراحی شده باشد و هم به یک Demister Pad مجهز شده باشد، قبل از آنکه گازهای باقیمانده واحد بازیابی به Incinerator و TGCU فرستاده شوند، یک ظرف قطره‌گیر Co-alescer برای جداسازی قطرات بسیار ریز گوگرد [Sulfur Mist] لازم است. در این موارد یک ظرف قطره‌گیر معمولاً یک ظرف عمودی مجهز به Demister Pad از جنس فولاد ضدزنگ است. ظرف قطره‌گیر باید گرم نگهداشته شده و به طور کامل عایق بندی شده باشد. لوله تخلیه گوگرد مایع ظرف قطره‌گیر باید در اطراف خود مجهز به محفظه گرم‌کن حاوی بخار آب باشد و خیلی شبیه به لوله تخلیه گوگرد کنندانسورها باشد.

#### «تجهیزات باز گرمایش»

تجهیزات باز گرمایش (Reheaters) بخشی از تجهیزات واحد بازیابی می‌باشند که وظیفه گرمایش مجدد جریان گازی که در کنندانسور سرد شده را تا دمای مناسب واکنش در راکتور کاتالیستی برعهده دارند. شرایط دمایی مناسب برای تبدیل H<sub>2</sub>S، نگه داشتن دمای عملیاتی بالاتر از دمای نقطه شبنم گوگرد و تامین دمای مناسب برای انجام واکنش هیدرولیز COS و CS<sub>2</sub> حداقل شرایطی است که این تجهیز می‌بایست تامین نماید. این تجهیز می‌تواند به شکل‌های مختلفی طراحی شود. روش‌های متعددی برای باز گرمایش گاز فرایندی در بین دو دستگاه



شکل ۸: کوره و بویلر واحد بازیافت گوگرد

این رابطه برحسب شرایط و مشخصات تجهیزات مشخص می‌شود، اما به عنوان مثال عدد ۶۰۰ و کمتر نشان‌دهنده عملکرد مناسب کنندانسور و میعان شدن گوگرد در دیواره لوله‌های کنندانسور می‌باشد. دمای خروجی مبدل اول در حدود  $165 - 182^\circ C$  و دمای بعد از کنندانسور آخر کمتر از  $127^\circ C$  می‌باشد. از تفاوت دمای زیاد میان دمای جریان گازی و سیال سردکننده باید اجتناب کرد تا از مه شدن [Fog] شدن بخار گوگرد جلوگیری شود. این موضوع به ویژه برای کنندانسور آخر دارای اهمیت زیادی می‌باشد. علاوه بر دما سرعت پایین جرمی نیز می‌تواند باعث تشکیل مه شود. سرعت مناسب در داخل کنندانسور در محدوده  $3 - 8 \text{ lb/Sec/ft}^2$  می‌باشد. کنندانسورهای گوگرد دارای ساختار افقی با صفحه لوله ثابت از نوع مبدل پوسته و لوله نوع Kettle می‌باشند. کنندانسور می‌تواند از نوع Kettle، یا از نوع با پوسته مستقیم (Straight Shell) و صفحه لوله‌ای باشد که بخشی از آن دارای لوله است.

کنندانسورها باید طوری طراحی شوند که خود به خود از مایع تخلیه شده و کانال ورودی (Inlet Channel) تا قسمت تختانی لوله‌ها از جنس مقاوم نسوز ساخته شده باشند و دارای شیب  $1/8 \text{ inch/Ft}$  تا انتهای خروجی باشند. کانال‌های خروجی از هر کنندانسور یا گذر کنندانسور (Condenser Pass) باید طوری طراحی شوند که جداسازی گوگرد مایع از گاز فرایندی خروجی به راحتی انجام شود. قطره‌گیرهای کانال خروجی (Outlet Channel Demister Pads) باید به جداسازی قطرات گوگرد مایع همراه از جریان گاز فرایندی کمک کند. لوله جریان تخلیه مایع گوگرد جهت جلوگیری از هرگونه انسداد (Plugging) باید دارای ژاکت‌های بخار (Steam Jacket) باشد و امکان اینکه انسداد لوله با استفاده از ابزار میله‌ای شکل قابل برطرف سازی باشد، وجود داشته باشد. کانال‌های خروجی کنندانسور شامل صفحه پوشش کانال (Channel Cover Plate) باید دارای عایق حرارتی کاملاً مناسبی بوده تا از هرگونه افت حرارتی بیشتر، جامد شدن گوگرد و خوردگی داخلی، جلوگیری نماید. کنندانسور گوگرد در شکل ۹ نشان داده شده است.

#### نشستی گیرهای گوگرد و لوله‌های تخلیه

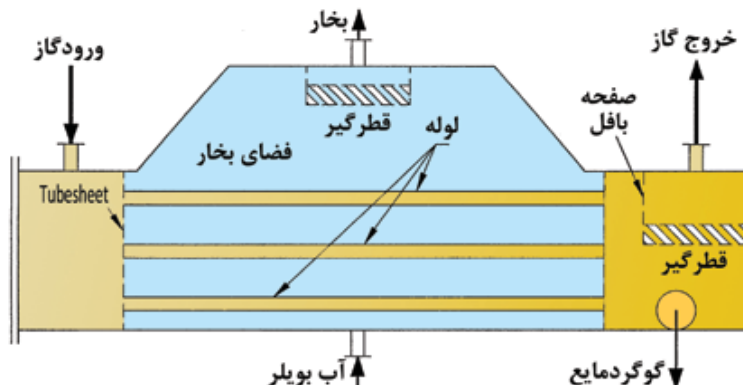
گوگرد مایع خروجی از هر کنندانسور به داخل یک نشستی گیر (Sulfur Seal) که بدنه آن با بخار گرم نگهداشته می‌شود، وارد می‌شود. این نشستی گیر، فرایند را از مخزن نگهداری گوگرد مایع (Sulfur Storage Pit) جدا می‌کند. فشار ناشی از عمق نشستی گیر گوگرد

مشکل اصلی مشعل‌های داخل جریان این است که دارای سیستم‌های کنترل بیشتری نسبت به مشعل‌های معمول بوده و این امکان وجود دارد که در این روش اکسیژن به داخل جریان وارد شده و دوده ایجاد شود. این پدیده مخصوصاً در هنگام راه اندازی و توقف واحد وجود داشته که می‌تواند منجر به غیرفعال شدن یا انسداد بسترهای کاتالیستی شود. روش‌های کنارگذر گاز داغ (Hot Gas Bypass) و مشعل‌های داخل جریانی با سوخت گاز اسیدی باعث خارج شدن بخشی از گاز اسیدی از مراحل واکنش و در نتیجه باعث کاهش درصد تبدیل و بازیافت گوگرد می‌شوند.

روش‌های غیرمستقیم بازگرمایش معمولاً از لحاظ کنترل فرایند آسانتر هستند زیرا هیچ گاز اسیدی از کنارگذر هیچ کدام از مراحل واکنش تبدیل عبور داده نمی‌شود. تجهیزات بازگرمایش با استفاده از بخار (Steam Reheaters) از لحاظ عملکرد بسیار قابل اعتماد و از لحاظ عملیاتی و کنترلی ساده تر بوده و در حالت کلی به سایر روش‌ها ارجحیت دارند. تجهیزات بازگرمایش الکتریکی (Electric Reheaters) در واحدهای بازیابی گوگرد با ظرفیت پایین کاربرد دارند. تجهیزات بازگرمایش غیرمستقیم با سوخت گازی (Indirect Fuel Gas Reheaters)، تجهیزات بازگرمایش با روغن داغ (Hot Oil Reheaters) معمولاً گران قیمت بوده بازده حرارتی پایینی داشته و به کوره‌های بیشتری نیاز دارند. مبدل‌های بازگرمایشی گاز - گاز (Gas-Gas Reheater Exchange) گران قیمت بوده، باعث افزایش افت فشار کلی واحد شده و بازده ظرفیت (Turndown) مناسبی ندارند.

### و «راکتورهای تبدیل کاتالیستی

راکتورهای تبدیل کاتالیستی (Catalytic Converters) معمولاً همگی در یک ظرف افقی با چند جداکننده داخلی (Internal Partition) قرار می‌گیرند. در واحدهای بازیابی گوگرد با ظرفیت تولید ۲۵۰ تا ۳۰۰ تن گوگرد مایع در روز و بیشتر، این راکتورها معمولاً از یکدیگر مجزا می‌باشند. عمق بسترهای کاتالیستی نیز معمولاً ۳۶-۴۸ اینچ می‌باشد. مرکز این بسترها در راستای خط مرکزی افقی خود راکتورها قرار می‌گیرند. در این راکتورها بدنه داخلی بخشی از ظرف که حاوی کاتالیست بوده باید با استفاده از جنس نسوز ریخته‌گری شده به ضخامت ۳-۲ اینچ پوشانده شود. این پوشش نسوز، بدنه راکتور را در برابر آتش‌سوزی و حرارت بیش از اندازه مقاوم می‌کند. برای جلوگیری از هدر رفتن گرما توسط قسمت بیرونی این راکتورها نیز باید به طور کامل عایق کاری شوند. معمولاً کاتالیست بر روی یک غربال از جنس فولاد ضدزنگ قرار داده می‌شود. خود این غربال بر روی یک شبکه فولاد ضدزنگ (Stainless Steel Grating) قرار داشته و وظیفه ثابت نگهداشتن و تحمل وزن کل این



شکل ۹: کندانسور گوگرد

کندانسور گوگرد و راکتور تبدیل کاتالیستی بکار رفته است. این روش‌ها را می‌توان به دو دسته کلی مستقیم و غیرمستقیم تقسیم کرد. در اینجا به آنها اشاره می‌شود.

روش مستقیم:

« استفاده از کنارگذر گاز داغ

« استفاده از مشعل‌های بازگرمایشی در مسیر جریان گاز فرایندی که سوخت آن گاز اسیدی است  
 « استفاده از مشعل‌های بازگرمایشی در مسیر جریان گاز فرایندی که سوخت آن سوخت گازی است  
 روش غیر مستقیم:

« استفاده از تجهیزات بازگرمایش با بخار

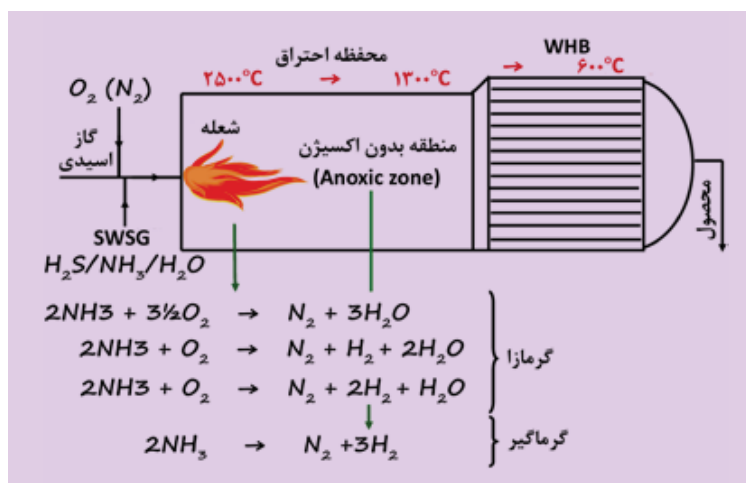
« استفاده از تجهیزات بازگرمایش برقی

« استفاده غیر مستقیم از کوره‌های سوخت گازی

« استفاده از تجهیزات بازگرمایش توسط روغن داغ

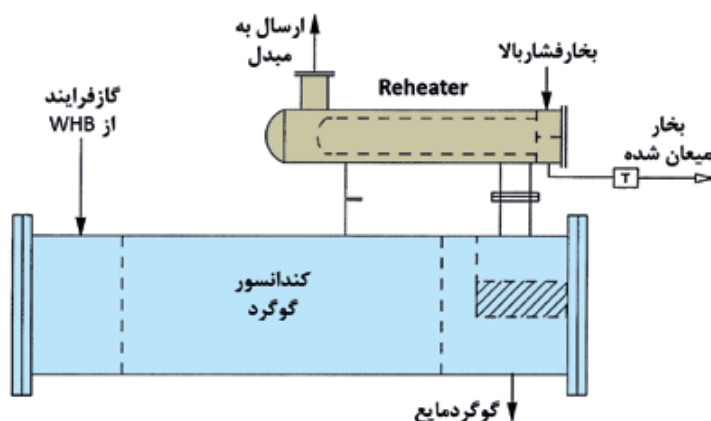
« استفاده از مبدل‌های حرارتی که در آن انتقال حرارت بین دو گاز انجام می‌شود

به طور کلی، روش‌های بازگرمایش مستقیم منجر به بازده تبدیل کلی کمتری نسبت به روش‌های غیرمستقیم می‌شوند. روش‌های بازگرمایش با کنارگذر گاز داغ (Hot Gas Bypass Reheats) از نظر اقتصادی مناسب می‌باشند، اما امروزه به علت بازده تبدیل کمتر، مشکلات کنترلی و حداقل ظرفیت‌های نامناسب (Poor Turndown) به ندرت مورد استفاده قرار می‌گیرند. مشعل‌های داخل جریان (Inline Burn-ers) مزیت توانایی رسیدن به دماهای بازگرمایش بالاتری را نسبت به اغلب روش‌های غیرمستقیم دارند.



شکل ۱۰: تجزیه آمونیاک





شکل ۱۱: کندانسور گوگرد و بازگرمکن افقی

همزمان در گاز اسیدی حاوی آمین موجود بوده و دمای خوراک واحد پایین تر از  $175^{\circ}\text{C}$  باشد، جهت جلوگیری از تشکیل نمک‌های آمونیوم، خوراک ورودی ابتدا باید گرم شود.

### ح «غنی‌سازی یا تغلیظ اکسیژن»

بیشتر واحدهای کلاوس از هوا برای سوختن استفاده می‌کنند. بخش عمده هوا از نیتروژن تشکیل شده است. با تغلیظ اکسیژن (Oxygen Enrichment) میزان اکسیژن در دسترس سوخت افزایش یافته و نیتروژن کاهش می‌یابد و در نهایت عملکرد شعله بهتر می‌شود. گازهای اسیدی رقیق را می‌توان در یک واحد بازیابی گوگرد با طراحی گذر مستقیم، با استفاده از اکسیژن خالص یا هوای دارای درصد اکسیژن بالا جهت جانشینی بخشی از یا تمام هوای احتراق مورد فرآورش قرار داد. با حذف بخشی یا کل نیتروژن موجود در هوای احتراق، مقدار محصولات ناشی از وجود مواد بی اثر کاهش یافته که این امر منجر به افزایش دمای شعله و پایداری آن می‌گردد. برای گازهای اسیدی رقیق محتوی حدود ۲۰٪ مولی سولفید هیدروژن، حتی با وجود اکسیژن خالص می‌بایستی مقدار بیشتری از سوخت استفاده کرد.

مقدار لازم تغلیظ اکسیژن بستگی به ترکیبات گاز اسیدی در خوراک ورودی به واحد دارد. برای گازهای اسیدی حاوی ۴۰٪-۳۰٪ مولی از سولفید هیدروژن می‌توان از مقدار کمتری اکسیژن غلیظ شده که از ترکیب اکسیژن خالص با جریان هوای احتراق تشکیل شده، استفاده نمود. حداکثر غلظت اکسیژن مورد استفاده در چنین فرایندی ۲۸٪ و نیتروژن ۷۲٪ بر مبنای خشک (بدون رطوبت) است. حداکثر غلظت اکسیژن ورد استفاده با احتساب نکات

فرایند	تعدادمبدل	درصدبازیابی	هزینه نسبی
1 Modified Claus	3	97	1
2 ProClaus	3-4	99-99/5	1/15
3 Sub-Dewpoint	3	99	1/2
4 Sub-Dewpoint	4	99/5	1/4
5 Direct oxidation	3	98/8	1/15
6 Direct oxidation	4	99/3	1/3
7 BSR/Selectox	4	98/5-99	1/45
8 BSR/Hi-activity	4	99/2	1/35
9 BSR/amine or SCOT	3+amine	99/9	1/7

جدول ۲: روش‌های پاکسازی گازهای باقیمانده

مجموعه کاتالیست، غربال و بخش مشبک] بر عهده یک سری میله از جنس فولاد کربنی با پوشش نسوز می‌باشد. معمولاً یک یا دو لایه از گلوله‌های محافظ (Support Balls) به قطر  $\frac{1}{2}$  تا  $\frac{1}{4}$  کاتالیست را از غربال جدا می‌کنند. این راکتورها باید در ورودی مجهز به یک توزیع کننده جریان بوده تا از برخورد مستقیم گاز فرایندی با کاتالیست جلوگیری نماید. این عمل مانع جابجایی بستر کاتالیستی و بروز پدیده کانالیزه شدن جریان گاز فرایندی در داخل بستر می‌شود.

### ز «تجزیه یا تخریب آمونیاک»

خوراک واحدهای بازیابی گوگرد از گازاسیدی خروجی از واحد شیرین سازی و همچنین گازاسیدی [SWS(Sour Water Stripper) تامین می‌شود. گازهای اسیدی واحد SWS حاوی آمونیاک است و به سختی در واحد بازیابی قابل فرآورش می‌باشد. گازهای اسیدی واحد SWS معمولاً حاوی درصد حجمی مساوی یک-سوم از  $\text{H}_2\text{S}$ ،  $\text{NH}_3$  و آب می‌باشد. دمای این گاز در حدود  $200^{\circ}\text{C}$ - $180^{\circ}\text{C}$  می‌باشد. آمونیاک باعث کاهش ظرفیت فرآوری گوگرد در SRU می‌شود. آمونیاک می‌تواند با  $\text{H}_2\text{S}$ ،  $\text{CO}_2$ ،  $\text{SO}_2$  و دیگر ترکیباتی که در SRU هستند، واکنش داده و باعث تولید نمک‌های آمونیومی جامد در شرایط خاص گردد. به همین دلیل می‌بایست  $\text{NH}_3$  را تجزیه یا تخریب نمود. برای تجزیه آمونیاک در واحد بازیابی از روش‌هایی نظیر تقسیم جریان (Split Flow) گاز اسیدی حاوی آمین و سیستم تجزیه آمونیاک Comprimo استفاده می‌شود. سیستم تقسیم جریان معمولاً دارای مشکلات زیادی بوده، مخصوصاً اگر مقدار آمونیاک خوراک کم باشد. در این فرایند، بخشی از گاز اسیدی حاوی آمین از کنارگذر کوره واکنشی پایین دست مشعل‌ها عبور داده می‌شود. اگر گاز اسیدی حاوی آمین عبور داده شده از کنارگذر حاوی  $\text{NH}_3$  یا هیدروکربن باشد، ممکن است باعث انسداد و یا رسوب در کاتالیست و دیگر تجهیزات پایین دست شود. سیستم Comprimo از یک مشعل بسیار متراکم (High Intensity Burner) استفاده می‌کند که می‌تواند گاز اسیدی حاوی آمین و گاز SWS را از خود عبور داده و مورد فرآورش قرار دهد. فرایند Comprimo مشکلات ناشی از جریان کنارگذر را حذف نموده و لذا سیستم کنترل آن ساده تر می‌باشد. سیستم Comprimo می‌تواند به شکل موفقیت آمیزی آمونیاک با غلظت‌های بیشتر از ۲۰٪ کل خوراک اسیدی را تجزیه کند. در هر یک از دو این فرایندها، زمانی که ترکیبات  $\text{NH}_3$  و  $\text{H}_2\text{S}$  به صورت

محیط زیستی بیشتر کشورهای دنیا راندمان بازیابی ۹۹ درصد را به عنوان حد پایین میزان کلی گوگرد (Over-al Sulfur) تعیین کرده‌اند. در این رابطه جالب است که بیشتر کشورهای اروپایی میزان ۹۸/۵، کشور امارات متحده عربی میزان ۹۸ درصد و کشور عربستان سعودی میزان ۹۵/۵ درصد را قابل قبول می‌دانند. به منظور کاهش میزان گوگرد موجود در گازهای باقی مانده بخش به نام واحد پاکسازی گازهای باقیمانده (Tail Gas Clean-up Unit یا TGTU) احداث می‌گردد.

روش‌های متعددی برای این فرایند توسعه یافته‌اند. Direct Oxidation, Sub-dewpoint نمونه‌ای از این روش‌های می‌باشند. با استفاده از این روش‌ها می‌توان به بازده ۹۹/۹۹ درصد دست یافت. غالباً

گازهای باقی مانده

این واحد در

مربوط به متالورژی [جنس مواد بکار رفته] تجهیزات ابزار دقیق و لوله کشی و تمیز بودن سیستم هوای احتراق محدود می‌گردد. هر چه مقدار غلظت اکسیژن زیادتر باشد، می‌بایست از سیستم لوله کشی خاص انتقال اکسیژن و متالورژی تجهیزات مخصوص تمیز نگهداشتن سیستم و فناوری خاص مشعل استفاده نمود.

هنگامی که از اکسیژن بسیار غلیظ شده استفاده می‌شود، باید از سیستم‌های خاص کنترل دما جهت جلوگیری از ازدیاد دما (Overheating) که منجر به صدمه به کوره و اکنش و بخش‌های مرتبط می‌شود، استفاده گردد. این گونه روش‌های محدود کردن دمای شعله، مانند استفاده از Recycle Blower در فرایند COPE یا احتراق چند مرحله‌ای (Multistage Combustion) در سایر فرایندها، برای گازهای اسیدی رقیق کاربرد ندارند. دمای شعله گاز اسیدی رقیق حتی در صورت استفاده از اکسیژن خالص، آنقدر بالا نبوده که به پوشش‌های شدیداً مقاوم به دما صدمه بزند.

استفاده از فناوری تغلیظ اکسیژن مزایای دیگری نیز دارد. بعنوان مثال هر چه مقدار نیتروژن بی اثر کاهش یابد، بار هیدرولیکی [منظور مقدار موادی که باید مورد فراورش قرار گیرند] وارد به واحد بازیابی نیز کاهش می‌یابد. هنگامی که بار هیدرولیکی کاهش می‌یابد، واحد بازیابی می‌تواند مقادیر بیشتری از گاز اسیدی را مورد فراورش قرار دهد. بدین صورت ظرفیت فراورش گازهای اسیدی می‌تواند در محدوده ۵۰ تا ۱۰۰٪ افزایش یابد.

### ط « فرایند سوزاندن مواد زاید

علیرغم همه تمهیدات در نظر گرفته شده محیط زیستی، باز هم مقدار بسیار اندکی ترکیبات گوگرد دار و سایر ترکیبات زیان آور در انتهای فرایند بازیابی گوگرد باقی می‌ماند. در گذشته غالباً این گازهای باقیمانده را در فلر می‌سوزاندند. به هر حال این گازها به ویژه در مکان‌هایی نظیر مجتمع پارس جنوبی که مجموعه‌ای از پالایشگاه‌های گاز و واحدهای پتروشیمی و نیروگاه برق وجود دارد، تجمع شده و منطقه را آلوده می‌نمایند. برای حل این مشکل از زباله‌سوزهای صنعت جهت سوزاندن گازهای زاید استفاده می‌شود. این تجهیز در

مرحله اول به صورت مناسب ترکیبات را می‌سوزاند و به خاکستر و محصولات گازی تبدیل

می‌کند. این تجهیز غالباً به یک دودکش (Stack) بلند متصل بوده و محصولات حاصل

از احتراق گازهای سوخته شده را در هوا منتشر می‌کند. دودکش می‌تواند به صورت

مکش طبیعی (Natural draft) یا مکش مصنوعی (Forced draft) عمل نمایند. در مکش

مصنوعی از دمنده برای ایجاد جریان مناسب استفاده می‌شود. در مکش مصنوعی اختلاف

هوا با گازهای احتراق بهتر صورت گرفته و فرایند قابل کنترل است. همچنین نسبت اختلاط می‌تواند به

صورت مناسب انتخاب شود. در حالی که در مکش طبیعی نسبت اختلاط به عوامل طبیعی بستگی داشته و معمولاً

در محدوده ۳:۱ می‌باشد. از طرف دیگر استفاده از یک سیستم زباله‌سوز با دمنده ایمن تر و دارای آلودگی صوتی

کمتری می‌باشد. پارامتری که در مورد زباله‌سوزها مطرح است، TRS [Total Reduced Sulfur] می‌باشد. به عنوان

مثال حداکثر مقدار TRS در کانادا ۳۰۰ ppm می‌باشد. در بیشتر کشورهای دنیا حداکثر مقدار مجاز گاز  $H_2S$  در

هوا ۱۰ ppm می‌باشد.

### ۱۰.۵ تصفیه گازهای باقیمانده واحد کلاوس

واحدهای بازیابی گوگرد در بهترین شرایط عملیاتی قادر به بازیابی ۱۰۰٪ سولفید هیدروژن نبوده

بطوریکه و مقدار کمی در حد ۰/۱ تا ۱ درصد و گاهی مقدار بیشتری از  $H_2S$  در گاز خروجی که غالباً سوخته

می‌شود، دیده می‌شود. این مقدار با گذشت چندسال از شروع بهره‌برداری از واحد SRU، افزایش نیز خواهد

یافت. از گذشته به دلیل غیراقتصادی بودن بازیابی این مقدار اندک باقی مانده از  $H_2S$ ، گاز خروجی واحد به

وسیله زباله‌سوز (incinerator) سوزانده می‌شد. در سال‌های اخیر به دلیل سخت تر شدن مقررات زیست محیطی

لازم است این مقدار اندک نیز بازیافت شود. مطابق مطالعات انجام شده، به ویژه مطالعه Mohtadi and Rowe که

در آن اظهار می‌کند در شرایط جوی خنثی، بادهای شدید در محدوده ۹m/s و بالاتر اکسیدهای گوگرد در

نزدیکی سطح زمین دارای غلظت‌های بالاتری می‌باشند. بنابراین رعایت استاندارد گازهای خروجی از نظر مقدار

گوگرد بازیافتی، لزوماً تضمین کننده استانداردهای انتشار گاز در سطح زمین نخواهد بود. مطابق استانداردهای

سیستم زباله‌سوز می‌سوزاند و ترکیبات گوگردی موجود را را به خاکستر تبدیل می‌کنند. همه روش‌های موجود برای تصفیه گازهای باقی مانده واحد کلاوس تجاری نبوده و دارای توجیه فنی و اقتصادی نمی‌باشند.



شایان ذکر است روش پیشنهادی سوم در تصفیه گازهای باقی مانده خروجی از واحد کلاوس متداول تر بوده بطوریکه در این فرایند تمام ترکیبات گوگردی موجود در گاز خروجی (باقیمانده) از SRU به H<sub>2</sub>S تبدیل می شود. گاز H<sub>2</sub>S تولید شده در این واحد از یک واحد آمین بایک حلال انتخابگر (Selective Solvent) عبور داده شده و به SRU برگردانده می شود.

### نتیجه گیری

از فرایند کلاوس به صورت گسترده در صنعت نفت و گاز استفاده شد و به عنوان یک واحد کاملاً قابل اعتماد شناخته می شود. در گذشته به نسبت امروز، صنعت این امکان را داشت که به نسبت کمتری به نوسانات واحد بازیابی گوگرد و درصد ترکیبات گازهای باقیمانده توجه نشان دهد و برای مقابله با نوسانات جریان گاز باقیمانده و درصد ترکیب آن از تجهیزات سوزاننده خاص نظیر Incinerator استفاده می شد. با تدوین مقررات و محدودیت های شدیدتر پیرامون کنترل انتشار گازهای آلاینده هوا، هم اکنون لازم است کنترل دقیق تری بر روی فرایند بازیابی گوگرد و نظارت بیشتری بر فعالیت اپراتورهای این واحدها وجود داشته باشد. کنترل دقیق واحدهای بالادستی جهت تهیه خوراکی با درصد ترکیبات و شدت جریان ثابت به منظور عملکرد کنترل مناسب SRU و TGCU مهم است. برای اینکه واحد بازیابی گوگرد به شکل موثری عمل نماید و قابلیت اعتماد بالایی در طول زمان داشته باشد، بایستی دارای دستگاه ها و تجهیزات ابزار دقیق و کنترل با کیفیت و دقت بالا باشد. عملکرد بهینه یک واحد بازیابی گازهای باقی مانده واحد کلاوس به عملکرد طراح، سازنده تجهیزات، پیمانکار ساخت و نصب، و اپراتور بستگی دارد. در این قسمت به برخی از ملاحظات مهم طراحی اشاره می شود:

« درصد ترکیبات خوراک گاز اسیدی (اصل فرایند و تغییرات احتمالی در مقدار H<sub>2</sub>S و ناخالصی ها)

« دما و فشار خوراک گاز اسیدی

« بازده جداسازی بخار - مایع

« زمان اقامت کوره واکنش

« دماهای بستر کاتالیستی

« سرعت فضایی بستر کاتالیستی

« روش یا روش های بهینه بازگرمایش

« دماهای جریان های خروجی از کندانسورهای گوگرد

« سرعت جرمی کندانسور گوگرد

« گوگرد همراه از گازهای خروجی از کندانسور

« نیازمندیهای مربوط به حداقل ظرفیت کاری

« متغیرهای اصلی عملیاتی و کنترلی

همچنین متغیرهای اصلی عملیاتی و کنترلی یک واحد کلاوس به شرح ذیل می باشند:

« کنترل نسبت H<sub>2</sub>S/SO<sub>2</sub> در مقدار بهینه ۲/۱، که با کنترل مقدار خوراک هوای احتراق

انجام می شود.

« دماهای گاز ورودی به مبدل های کاتالیستی در خروج از Reheater، دمای ورودی باید به اندازه کافی

بالا باشد که از میعان گوگرد در بستر کاتالیست جلوگیری کند

« دمای نهایی خروجی از کندانسورهای گوگرد

« تعمیر و نگهداری مناسب تجهیزات ابزار دقیق و بررسی قابلیت اعتماد آنها

« عملیات صحیح واحد آمین بالادستی و واحدهای عربان سازی آب ترش (SWS) بطوریکه هیدروکربن ها و

دیگر ناخالصی ها از خوراک گاز اسیدی حذف گردند.

« عملیات مناسب در حداقل ظرفیت کاری (Turndown)، راه اندازی و توقف واحد

روش های مناسب توسط برخی شرکت ها توسعه داده شده و به عنوان روش های تحت لیسانس ارائه می شوند. به صورت کلی می توان روش های مناسب را به چهار گروه زیر تقسیم نمود:

۱- فرایندهای مبتنی بر استمرار واکنش های کلاوس

برای تولید گوگرد بیشتر تحت شرایط مطلوب که به

صورت معمول در واحدهای کلاوس یافت می شود،

با این شرایط که دمای عملیات کمتر از نقطه شبنم

گوگرد یا در فاز مایع در دمای بالاتر از نقطه ذوب

گوگرد باشد

۲- فرایندهای مبتنی بر تبدیل همه ترکیبات

گوگردار به SO<sub>2</sub> و بازیابی این ترکیب

۳- فرایندهای مبتنی بر تبدیل همه



ترکیبات

گوگردار به H<sub>2</sub>S و

باز یافت گوگرد از این ترکیب

۴- فرایندهای که مستقیماً H<sub>2</sub>S گاز باقی مانده را به

گوگرد تبدیل می کنند.

مالکیت	فرایند	فناوری	
Open Art Technology	Standard SRU	Claus	۱
BP through Siirtec NIGI	SRU	Claus, Modified	۲
Shell Global Solutions International B.V.	SRU+TGCU	Shell SRU	۳
Jacobs Engineering Group	SRU	SUPERCLAUS Process	۴
Lurgi AG and Black Veatch Corp.	SRU	OxyClaus	۵
BP through Siirtec NIGI, SURE Parsons/BOE through Siirtec NIGI	SRU	Claus, Oxygen-Enriched	۶
BP through Siirtec NIGI	SRU / TGCU	Cold Bed Adsorption CBA	۷
Goar, Allison & Associates Inc. & Air Products & Chemicals Inc.	SRU	COPE®	۸
Lurgi AG	TGCU	LTGT®	۹
Shell Global Solutions International B.V.	TGCU	SCOT®	۱۰
CB&I TPA.	TGCU	Resulf	۱۱
Lurgi AG.	TGCU or Lean H <sub>2</sub> S gas	SULFREEEN	۱۲
Shell Global Solutions International B.V.	GSU+SRU	SulFerox	۱۳
Prosernat IFP Group Technologies, Le Gaz Integral	GSU+SRU	Sulfint HP	۱۴
Siirtec NIGI	TGCU	HCR-High Claus Ratio	۱۵
Jacobs Engineering Group	SRU	EUROCLAUS Process	۱۶
BP through Siirtec NIGI	Degassing	Sulfur degassing	۱۷
Goar, Allison & Associates Inc.	Degassing	D'GAASS	۱۸
Shell Global Solutions International B.V.	Degassing	Shell Sulfur degassing	۱۹
Lurgi AG.	Degassing	AQUISULF	۲۰
Prosernat/IFP Group Technologies	TGCU	ClausPol	۲۱
Siirtec NIGI	SRU and Ammonia Claus Technology	ACT	۲۲
Lurgi AG.	Total Solution with SRU+TGCU	OmniSulf®	۲۳
UOP LLC. , Paques B.V. , Monsanto Environchem System Inc.	Convert SO <sub>x</sub> to Sulfur of H <sub>2</sub> S	Thiopaq DeSOx	۲۴
UOP LLC. , Paques B.V. , Shell Global Solutions International B.V.	Biological Conversion of H <sub>2</sub> S Light RSH to Sulfur or Sulfate	Thiopaq H2S Removal	۲۵
Prosernat/IFP Group Technologies	TGCU	Sultimate	۲۸
Lurgi AG.	GSU+SRU	Purisol	۲۹
Thiosolv LLC	SRU and Recover NH <sub>3</sub>	ThioSolv SWAATS	۳۰

جدول ۳: فرایندهای تحت لیسانس بازیابی گوگرد

منابع:

1: GPSA, Engineering Data Book, 11th Edition, 2: Hydrocarbon Processing Magazine, Gas Processes 2009

3: <http://lurgi.com>, 4: <http://www.shell.com>

5: <http://www.jacobs.com>: Jacobs Comprimo® Sulfur Solutions