

شرکت ملی گاز ایران - آموزش و تجهیز نیروی انسانی - آموزش فنی و تخصصی



اصول و مکانیزم بازیافت گوگرد
آموزش فنی و تخصصی شرکت ملی گاز ایران
شهریور ماه ۱۳۸۸

نام کتاب: اصول ومکانیزم بازیافت گوگرد

مؤلف: رضا مسگریان

تایپ و صفحه آرایی: رضا مسگریان

نوبت چاپ: اول

تیراژ: ۲۰۰ نسخه

ویرایش: سیروس امیری

ناشر: انتشارات داخلی شرکت ملی گاز ایران

سال نشر: شهریور ماه یک هزار و سیصد و هشتاد و هشت

آدرس: تهران - میدان هفت تیر - خیابان مفتح جنوبی - خیابان شیرودی - پلاک

هشت - ساختمان آموزش - شرکت ملی گاز ایران - طبقه دوم - آموزش فنی

وتخصصی

تلفن ۰۲۱-۸۱۳۱۵۷۲۰-۲۴ نمابر ۰۲۱-۸۱۳۱۵۷۴۴-۲۱

مقدمه آموزش فنی و تخصصی:

اهداف اصلی هر سازمان را می توان در دو عنوان بیان کرد؛ جلب رضایت ارباب رجوع یا به عبارت دیگر مشتری مداری و سود آوری سازمان. سازمان ها برای رسیدن به اهداف خود اقدام به وضع قوانین و قراردادهای خاصی جهت طی این فرآیند می نمایند. قراردادهای وضع شده تحت استانداردهای مشخص از منابع هر سازمان که شامل منابع انسانی و منابع اطلاعاتی و منابع مادی می باشند استفاده کرده تا به اهداف تعیین شده دست یابند. جدای از سه محور اصلی یعنی منابع ، فرآیند و اهداف سازمان ، آنچه این چرخه را از لحاظ درستی عملکرد تضمین می نماید بازبینی و نظارت مستمر مؤثر واحدهای سنجش عملکرد سازمان با قراردادهای وضع شده می باشد هرگونه عدم تطابق عملکرد یک یا چندین واحد مختلف از سازمان با استانداردهای تعیین شده برای آن سازمان یک مساله و مشکل به حساب می آید که در چرخه ذکر شده اثر نامطلوبی خواهد داشت . منابع هر سازمان اساس فعالیت و راهکارها محسوب می شود. داده ها و اطلاعات هر سازمان نسبت به دو منبع دیگر (منابع انسانی و منابع مالی) از جایگاه ویژه ای برخوردار است.از آنجا که موفقیت کارکنان ریشه در اطلاعات و آگاهی افراد سازمان از قوانین و استانداردهای وضع شده و داده ای مختلف مرتبط با نوع فعالیت آنها داشته و نقش جهت دهی به کارکنان را بر عهده دارد. منابع انسانی با آموزشهایی که راستای ارتقای سطح دانش فردی و گروهی می بینند به نوعی فرآیند رسیدن به اهداف مورد نظر از طریق راهکار سازمان را تعیین می کنند. آموزشهای هدفمند خود نیز بر اساس منابع اطلاعاتی استوارند که در اثر تجربیات گذشته و مراحل آزموده شده قبلی بدست آمده اند. مبنی براین دیدگاه میزان اثر بخشی فعالیت های سازمان در جهت رسیدن به اهداف والای خود رابطه مستقیم با منابع سازمان داشته و پرورش کارکنان و آگاهی بخشی به آنها نیز با میزان سودمند بودن منابع اطلاعاتی رابطه مستقیم دارد. منابع اطلاعاتی سازمانها را مستنداتی چون کتب و جزوات آموزشی تایید شده توسط واحدهای مرتبط با سطح سنجی منابع آموزشی تشکیل می دهد. از این رو آموزش و تجهیز نیروی انسانی شرکت ملی گاز ایران در راستای اهداف خود و استاندار نمودن دوره های آموزشی و یکسان نمودن منابع تدریس اقدام به تهیه کتاب های آموزشی مرتبط با هر دوره آموزشی نموده است که منطبق با سرفصل آن دوره می باشد. کتابی که در پیش رو دارید توسط مهندس رضا مسگریان تهیه شده و منبع اصلی تدریس دوره آموزشی **باز یافت گوگرد با کد آموزشی ۱۸۱۱۰** می باشد که ضمن تشکر از ایشان لازم است کلیه ادارات آموزش شرکت های تابعه جهت تدریس آن دوره از این منبع استفاده نمایند امید است همکاران با ارائه نظرات و پیشنهادات از طریق آدرس الکترونیکی training.nigc@gmail.com ما را در این امر مهم همچون گذشته یاری نمایند.

آموزش فنی و تخصصی شرکت ملی گاز ایران
شهریور ماه یک هزار و سیصد و هشتاد و هشت



پیش گفتار:

امروزه جداسازی گازهای اسیدی از جریان گازی میادین مستقل و یا گازهای همراه نفت، به لحاظ محدودیت های ایمنی و زیست محیطی، امری اجتناب ناپذیر است. پروسه های تکامل یافته باز یافت گوگرد در طی زمان، فراز و نشیب های فراوانی داشته است و اینکه هر روز فرآیندهای جدیدتر و سازگارتر با محیط زیست ایجاد شود، دور از انتظار نیست. موضوع تدوین کتاب اصول و مکانیزم باز یافت گوگرد جهت کارآموزان و کارکنان شرکت ملی گاز ایران از آنرو اهمیت پیدا می نماید که بیش از ۷۰ درصد از میادین گازی کشف شده در ایران دارای ذخایر گاز ترش بوده و علیرغم اهمیت واحدهای باز یافت گوگرد در چرخه تولید گاز و حفظ محیط زیست، متأسفانه تا کنون کتابی که بتواند بطور تخصصی به این مهم بپردازد، تدوین و تالیف نشده است. با استعانت از خداوند متعال و با توجه به مطالب مذکور، کتاب اصول و مکانیزم باز یافت گوگرد را که مشتمل بر شش فصل بشرح زیر می باشد، برشته تحریر در آمد:

فصل اول: فرآیندهای مختلف باز یافت گوگرد

فصل دوم: تجهیزات مورد استفاده و نقش آنها در واحد کلاوس

فصل سوم: نقش متغیرهای عملیاتی در واحد باز یافت گوگرد

فصل چهارم: مکانیسم کاهش فعالیت و افزایش عمر کاتالیزورها در واحد باز یافت گوگرد

فصل پنجم: ذخیره سازی، گاززدایی، دانه بندی گوگرد و فرآیندهای عاری سازی گاز خروجی از واحد

فصل ششم: نکاتی در مورد گوگرد و خواص فیزیکی آن

فصل هفتم: اصطلاحات رایج در باز یافت گوگرد

با توجه به اهمیت و در دسترس بودن نرم افزارهایی نظیر **Sulsim®** و **Promax** در خصوص شبیه سازی واحدهای باز یافت گوگرد و سایر واحدهای مرتبط در جهت طراحی و بهینه سازی این واحدها و در جهت جلوگیری از حجیم شدن مطالب که معمولاً باعث عدم پرداخت مناسب به موضوع می شود، در کتابی جداگانه به آموزش نرم افزارهای شبیه ساز واحدهای باز یافت گوگرد پرداخته خواهد شد. بدون تردید این کتاب دارای نواقص و کاستیهای فراوانی است که در این مجال از تمامی همکاران محترم و متخصص و سایر دوستان علاقمند به موضوع، استدعا دارم نظرات اصلاحی خود را به آدرس الکترونیکی rmesgarian@yahoo.com و یا mesgarian@khangiran.com ارسال نمایند. برخورد لازم می دانم از زحمات همکاران فرهیخته در آموزش فنی و تخصصی شرکت ملی گاز ایران بویژه آقایان مهندس خلیل قنادی، مهندس فرید بن سعید و مهندس جواد دانشیار و همکاران محترم پالایش، خصوصاً جناب آقای مهندس سیروس امیری که نظرات ارزنده ای ابراز نمودند، تشکر و قدردانی نمایم.

رضا مسگریان – کارشناس ارشد مهندسی شیمی

۱۳۸۸/۰۶/۰۱



عنوان دوره: اصول و مکانیزم بازیافت گوگرد	کد دوره: ۱۸۱۱۰	مدت: ۲۵ ساعت
شرایط شرکت کنندگان: کارآموزان بدو استخدام و یا در حال اشتغال در واحدهای مرتبط		
نوع پودمان: پالایش	سطح: کلیه مقاطع تحصیلی	پیش نیاز: ندارد
امکانات اجرایی: پاور پوینت <input checked="" type="checkbox"/> کلاس <input checked="" type="checkbox"/> کارگاه <input type="checkbox"/> آزمایشگاه <input type="checkbox"/> فیلم/CD <input checked="" type="checkbox"/> جزوه <input checked="" type="checkbox"/>		
اهداف آموزشی: آشنایی با فرآیندها، عملیات، عیب یابی و راهکارهای بهبود راندمان در واحدهای بازیافت گوگرد		
جزء پودمان	محتوا	زمان
فرآیندهای مختلف بازیافت گوگرد	مقدمه/فرآیند های فراکس / گلاذ / منچستر / ... / فرآیند سولفیران / بازیافت گوگرد با فرآیند کلاوس / روش های مختلف فرایند کلاوس	۴ ساعت
تجهیزات مورد استفاده و نقش آنها در واحد کلاوس	مخزن جداسازی مایعات همراه گاز اسیدی / کوره واکنش / دیگ بازیافت دما / کوالیسر / کندانسور های / گرم کننده های مجدد / کنورتور / زباله سوز / اندازه گیری دما، فلو، فشار و / کنترل واکنشها در واحد بازیافت گوگرد / ویژگیهای دیرگدازهای کلاوس	۵ ساعت
نقش متغیرهای عملیاتی در واحد بازیافت گوگرد	روشهای مختلف بالا بردن دمای کوره واکنش / استفاده از جریان کنارگذر / پیش گرم نمودن هوا و گاز اسیدی / استفاده همزمان از مشعل راه اندازی / استفاده از هوای غنی شده از اکسیژن / عملیات در کوره واکنش / عملیات در بستر کاتالیستی	۴ ساعت
مکانیسم کاهش فعالیت و افزایش عمر کاتالیزورها	کاتالیزورهای مورد استفاده در واکنش کلاوس / مشخصات و نکات کلیدی در انتخاب کاتالیست / دلایل کاهش فعالیت کاتالیزورها / روش احیاء کاتالیست (Regeneration) / روش احیاء کاتالیست (Rejuvenation)	۵ ساعت
ذخیره سازی، گاززدایی، دانه بندی گوگرد و فرآیندهای عاری سازی گاز خروجی از واحد	مقدمه / ذخیره سازی گوگرد مایع و جامد / گاززدایی از گوگرد مایع / گاززدایی با فرآیند شل (Shell) / اس ان ای آ (SNEA) / اکسون (D'GAASS/Exxon) / ذخیره سازی گوگرد مایع / فرآیندهای مختلف شکل دادن / روش های تهیه گوگرد مرطوب / مقایسه روش های گاززدایی و تهیه گوگرد جامد / پروسه های پایین تر از نقطه شبنم / اکسیداسیون انتخابی / جذب انتخابی / فرآیندهای عاری سازی گاز خروجی از واحد / فرآیند اسکات (Scot) / سولفرین Claus Pol II	۴ ساعت
نکاتی در مورد گوگرد	خواص فیزیکی / خصوصیات مورد نیاز گوگرد / مصارف صنعتی گوگرد	۲ ساعت
اصطلاحات		۱ ساعت

فهرست مطالب	
صفحه	موضوع
۱	فصل یک - فرآیندهای مختلف بازیافت گوگرد
۲	مقدمه
۴	فرآیند های فراکس / گلاذ / منچستر / استر تفورد اسید دی سولفونیک آنتراکوبینون
۶	فرآیندهای / تاکهاکس / تیلوکس / پروکس و گیلمارکو- و تروکوک
۷	فرآیند سولفیران
۸	بازیافت گوگرد با فرآیند کلاوس
۱۱	روش های مختلف فرایند کلاوس
۱۵	فصل دوم - تجهیزات مورد استفاده و نقش آنها در واحد کلاوس
۱۶	مخزن جداسازی مایعات همراه گاز اسیدی
۱۸	کوره واکنش واحد بازیافت گوگرد
۲۳	دیگ بازیافت دما
۲۵	کوالیسر واحد بازیافت گوگرد
۲۷	کندانسور های واحد بازیافت گوگرد
۲۹	گرم کننده های مجدد واحد بازیافت گوگرد
۳۳	کنورتور در واحد بازیافت گوگرد
۳۴	زباله سوز واحد بازیافت گوگرد
۳۹	اندازه گیری دما، فلو، فشار و سطح در واحد بازیافت گوگرد
۴۰	کنترل واکنشها در واحد بازیافت گوگرد
۴۱	ویژگیهای دیر گدازهای مورد استفاده در واحد کلاوس
۴۳	فصل سوم - نقش متغیرهای عملیاتی در واحد بازیافت گوگرد
۴۴	روشهای مختلف بالا بردن دمای کوره واکنش
۴۵	استفاده از جریان کنارگذر
۴۶	پیش گرم نمودن هوا و گاز اسیدی
۴۷	استفاده همزمان از مشعل راه اندازی
۴۹	استفاده از هوای غنی شده از اکسیژن
۵۲	عملیات در کوره واکنش
۵۵	عملیات در بستر کاتالیستی
۵۹	فصل چهارم - مکانیسم کاهش فعالیت و افزایش عمر کاتالیزورها در واحد کلاوس

۶۰	کاتالیزورهای مورد استفاده در واکنش کلاوس
۶۱	مشخصات و نکات کلیدی در انتخاب کاتالیست کلاوس
۶۵	دلایل کاهش فعالیت کاتالیزورهای آلومینا (کلاوس)
۷۳	روش احیاء کاتالیست آلومینا (Regeneration)
۷۴	روش احیاء کاتالیست آلومینا (Rejuvenation)
۷۶	فصل پنجم - ذخیره سازی ، گاززدایی ، دانه بندی گوگرد و فرآیندهای عاری سازی گاز خروجی از واحد
۷۷	مقدمه
۷۷	ذخیره سازی گوگرد مایع و جامد
۷۹	گاززدایی از گوگرد مایع
۸۱	گاززدایی گوگرد با فرآیند شل (Shell)/ اس ان ای آ (SNEA)/اکسون D'GAASS/(Exxon)
۸۵	ذخیره سازی گوگرد مایع
۸۵	فرآیندهای شکل دادن گوگرد/ ورقه ای / استوانه ای/ گرانول سازی / کروی / پاستیل
۹۳	روش های تهیه گوگرد به صورت مرطوب
۹۳	مقایسه روش های مختلف گاززدایی و تهیه گوگرد جامد شکل دهی شده
۹۴	فرآیندهای عاری سازی گاز خروجی از واحد
۹۵	پروژه های پایین تر از نقطه شبنم
۹۶	پروژه های اکسیداسیون انتخابی
۹۸	پروژه های جذب انتخابی
۹۸	فرآیندهای عاری سازی گاز خروجی از واحد با فرآیندهای آمین
۹۹	فرآیند اسکات (Scot) / سولفرین / Stretford / Claus Pol II
۱۰۹	فصل ششم - نکاتی در مورد گوگرد و خواص فیزیکی آن
۱۱۱	خواص فیزیکی گوگرد
۱۱۳	خصوصیات مورد نیاز گوگرد تولیدی
۱۱۴	مصارف صنعتی گوگرد / بتن و آسفالت گوگردی
۱۱۹	فصل هفتم - ضمائم و اصطلاحات
۱۲۰	اصطلاحات رایج در بازیافت گوگرد
۱۲۶	منابع

فصل اول

فرآیندهای مختلف

بازیافت گوگرد



فرآیندهای مختلف بازیافت گوگرد

مقدمه:

گوگرد در طبیعت هم به فرم عنصری و هم در ترکیب با مواد معدنی و هیدروکربنها وجود دارد. میزان گوگرد در سراسر جهان بسیار زیاد است و مقدار آن حدود ۳۵۰۰ میلیون تن تخمین زده شده است که حداقل ۴۰٪ آن با توجه به مسائل اقتصادی روز قابل بازیافت میباشد. عمده سولفور در دنیا با توزیع ۱۸٪ در روسیه و آسیای میانه، ۱۱٪ در کانادا و ۱۰٪ در آمریکا می باشد. با توجه به لایه های زمینی، سولفور عنصری ممکن است در زمین بماند و یا بوسیله آب داغ توسط فرآیند Frasch استخراج گردد که در این روش از لوله های متحد المحور جهت پمپاژ آب گرم به لایه های حاوی سولفور استفاده می شود تا گوگرد ذوب شود و تا سطح زمین جهت بازیابی بالا بیاید. این گوگرد به لحاظ تجاری با خلوص بالا و در تلفیق با گوگرد های معدنی قابل عرضه به بازار می باشد.

با بکارگیری فرآیندهای جذب مایع- اکسیداسیون، صنعت بازیافت گوگرد آغاز و حرکت بسوی نقطه عطف در این صنعت، با اختراع فرآیند کلاوس (اکسیداسیون مستقیم)، ادامه یافت. در طی یکصد سال اخیر، تمامی پروسه هایی که میزان سولفید هیدروژن آنها در گاز اسیدی ورودی به واحدهای بازیافت گوگرد بالایی باشد (بیش از ۱۰ درصد) از فرآیند کلاوس سود می جویند و در این راستا اگرچه تغییرات زیادی در بازیافت گوگرد ایجاد شده، اما اساس کار همچنان ثابت باقی مانده است.

امروزه، علاوه بر روش کلاوس که برای جداسازی سولفید هیدروژن در غلظت های بالا استفاده می شود، روش های بیولوژیک (Bio Sulfur Removal) و یا تولید مستقیم گوگرد از سولفید هیدروژن برای مقادیر کم، بصورت پروسه همزمان و یا غیرهمزمان با شیرین سازی گاز ترش، استفاده می شود.

عموماً گوگرد موجود در هیدروکربنها که به صورت H_2S می باشد، توسط فرآیندهای گوناگونی بازیابی می شود که در بخشهای بعدی این فصل در مورد آن بحث خواهد شد. امروزه فرآیندهای متنوعی با هدف تولید گوگرد از سولفید هیدروژن (H_2S) شناخته شده و کاربرد دارند. در بعضی از این فرآیندها هدف تولید گوگرد است و در برخی، بازیافت H_2S از یک جریان گاز، همراه با تولید گوگرد مد نظر است. معمولاً فرآیندهای موجود در دو دسته تقسیم بندی می شوند:

➤ فرآیندهای جذب مایع- اکسیداسیون^۱

1. Liquid Absorption- Oxidation



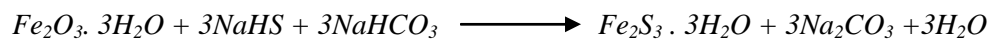
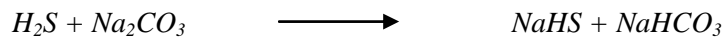
فرآیندهای اکسیداسیون مستقیم^۱

فرآیندهایی که در این فصل به توصیف آنها پرداخته می‌شود صرفاً در جهت شیرین‌سازی گاز اسیدی مورد استفاده قرار می‌گیرند، از طرفی در حال حاضر تعداد کمی از این روش‌ها استفاده می‌شود، بنابراین این مرور، صرفاً جهت شناخت تاریخی پروسه‌ها و کاربرد آنها بوده و آشنایی با آنها خالی از لطف نیست.

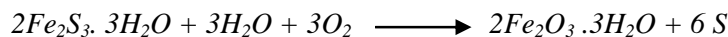
فرآیندهای مایع، معمولاً بر پایه استفاده از یک اکسیدانت^۲ یا کاتالیست در فاز مایع برای تماس با گاز حاوی H_2S می‌باشد. تعدادی از این ترکیبات که معمولاً مورد استفاده قرار می‌گیرند شامل: پلی تیونات‌ها^۳ (Polythionates)، کمپلکس‌های سیانید- آهن، اکسید آهن، کاتالیست‌های آلی (Organic Catalysts)، تیو آرسنات‌ها (Thioarsenates) و پرمنگنات پتاسیم، دی کرومات پتاسیم یا دی کرومات سدیم، می‌باشند. تمامی مواد ذکر شده قابل احیا بوده و تنها پرمنگنات‌ها و دی کرومات‌ها در فرآیندهای غیر قابل احیاء، مورد استفاده دارند و بنابراین بسیار گران هستند. فرآیندهای زیادی بر پایه مصرف سوسپانسیون اکسید آهن توسعه یافته‌اند که در اساس کار همانند یکدیگر می‌باشند، شیمی تمامی این پروسه‌ها یکی است، در این قسمت، شیمی اکسیداسیون مایع به اختصار بیان می‌شود.

اساس کار واکنش H_2S با یک ترکیب قلیایی (معمولاً کربنات سدیم یا آمونیاک) است که در آن اکسید آهن با هیدروسولفید واکنش خواهد داد، کار احیاء، با دمیدن هوا به محلول، جهت تبدیل سولفید آهن به گوگرد عنصری و اکسید آهن انجام خواهد پذیرفت.

Reaction



Regeneration



در عمل، واکنشهای جانبی از جمله تشکیل تیوسیانات‌ها باعث تولید ترکیبات نامناسب گوگردی خواهد شد که باید با کنترل دما و شرایط واکنش، امکان بوجود آمدن این واکنشها را کاهش داد.

-
1. Direct Oxidation
 2. Oxidant
 3. Polythionates

فرآیند فراکس^۱

این فرآیند توسط شرکت Koppers صنعتی و بکارگیری شد. در این فرآیند از محلول شیرین‌سازی شامل ۳٪ سدیم کربنات و ۵٪ اکسید آهن استفاده می‌شود. این محلول از بالای برج جذب به طور غیر هم جهت با گاز ترش وارد شده و جذب گازهای اسیدی از مخلوط جریان گازی در برج مذکور انجام می‌شود. محلول مصرف شده (Spent) که از پایین برج جذب خارج می‌شود وارد محفظه دمنده هوا (Areator) شده و توسط هوا به گوگرد و اکسید آهن تبدیل می‌شود. در این میان، دوغاب (Slurry) گوگرد از قسمت بالای مخزن دمنده هوا بازیابی می‌شود. محلول بازیابی شده بعد از گذشتن از یک مبدل حرارتی (جهت پیش گرم شدن) مجدداً به برج جذب باز می‌گردد. محفظه دمنده هوا معمولاً ظرفی بلند و کم عمق با طول و قطر بیشتری نسبت به محاسبات تئوری به خاطر کاهش میزان تماس می‌باشد، مقدار بازیابی گوگرد توسط چرخش اکسید آهن (هیدروکسید) افزایش خواهد یافت. معمولاً تا ۸۵٪ بازیابی H_2S در این روش گزارش شده است. اگر بازیابی بیشتری مدنظر باشد می‌توان از دو واحد جذب استفاده نمود، دوغاب گوگرد تولیدی از مخزن دمنده هوا برای جداسازی به فیلترهای تعبیه شده فرستاده می‌شود و گوگرد تولیدی از این فیلترها شامل ۴۰٪ گوگرد عنصری و حدود ۴۰٪ و گاهی شامل ۱۰٪ تا ۲۰٪ هیدروکسید آهن یا کربنات سدیم است، به همین دلیل گوگرد تولیدی توسط فرآیند فراکس معمولاً خلوص مناسب را ندارد، از طرفی هزینه‌های تأمین هرز رفت مواد شیمیایی نیز بالا است.

فرآیند گلا^۲

این فرآیند، شبیه فرآیند فراکس است و در آلمان توسعه یافته است، اختلاف اولیه در محلول رقیق کننده (کربنات آمونیم) است که برای تهیه سوسپانسیون اکسید آهن به جای کربنات سدیم بکار گرفته می‌شود، این پروسه با بکارگیری برجهای احیاء کم عمق و افقی که از فرآیند قبلی بلندتر هستند، احیاء محلول را انجام می‌دهند. استفاده از برجهای عمودی ممکن است هوای کمتری نیاز داشته باشد اما فشارهای بالاتری برای عملیات نیاز است.

1. Ferrox
2. Gluud

فرآیند منچستر^۱

فرآیند منچستر، شکل اصلاح یافته پروسه فروکس است، اختلاف اصلی در برجهای چندگانه شستشو با محلول تزریقی تازه به هر مرحله شستشو در فرآیند منچستر نسبت به پروسه فروکس می باشد، درحالیکه در فرآیند فروکس فقط یک برج تماس بین محلول و گاز ترش وجود دارد. در فرآیند منچستر گاز ترش با محلولی از کربنات سدیم حاوی هیدروکسید آهن شسته می شود و در هر مرحله محلول کربنات تازه وارد شده و در تانک تاخیری^۲ بین هر مرحله جذب و برج احیاء جهت زمان دادن برای ایجاد واکنش تعبیه شده است، این زمان اقامت، واکنش بین سولفیدهای قلیایی و اکسید آهن را کامل می کند، محلول واکنش داده از پایین هر جذب کننده به برجهای احیاء فرستاده می شود که در این برجها با هوا جهت بازیابی محلول مواجه می شود. اکسیداسیون مناسب در برجهای جذب ضروری بوده و اکسیداسیون نامناسب تولید تیوسولفات سدیم می نماید که محصول جانبی می باشد.

بخاطر مشکلات جدی سیستم های اکسید آهن - بیکربنات سدیم، انگلیسیها از فرآیندهای دیگری که در آن یک ماده آلی اکسیژن دار وجود دارد، سود جستند، یکی از این مواد، متیلن بلو (Methylene Blue) می باشد که حاوی اکسیژن است و در برج احیاء، کاربرد دارد. این فرآیند نیز مشکلات خاص خود را دارد از جمله دی متیلاسیون متیلن بلو، که این ماده را بسیار نامحلول می کند، بنابراین استفاده از حاملهای آلی اکسیژن به فراموشی سپرده شد، در عوض کار روی توسعه و استفاده از محلولهای قلیایی نمک های سدیم مانند اسید دی سولفونیک آنتراکوینیون که از آنتراسن مشتق می شود و نوعی کتون با فرمول $C_{14}H_8O_2$ می باشد، ادامه یافت.

فرآیند استر تفورد اسید دی سولفونیک آنتراکوینیون^۳

این فرآیند در پنج مرحله واکنش مختلف انجام می پذیرد و به زمان ماندگاری بیشتری از فرآیند منچستر نیاز دارد، بطوریکه احیاء A.D.A بوسیله هیدروسولفید سدیم نیاز به ۴۵ دقیقه زمان جهت تکمیل واکنش دارد، این اضافه زمان ماند، طبیعتاً به ظرفیت مخازن می افزاید، علاوه بر این، پروسه مذکور به دی کربناسیون خارجی جهت تنظیم pH نیز نیاز خواهد داشت، درحالیکه در روش منچستر بعلت حذف قسمتی از جریان گردش، نیازی به دی کربناسیون خارجی نیست، با این وجود، این روش مزایای زیادی نظیر: حداقل اتلاف محلول، عدم بسته شدن منافذ برج جذب و تولید گوگرد با کیفیت بسیار مناسب دارد.

1. Manchester
2. Delay Tank
3. A.D.A

فرآیند تاکاهاکس^۱

این فرآیند توسط شرکت گاز توکیو توسعه یافته است، شیمی فرآیند شبیه استر تفورد است و از محلول های قلیایی حاوی دوسدیم سولفونات و A.D.A. بعنوان کاتالیست اکسیداسیون - احیاء سود می جوید، گاز ترش با محلول تاکاهاکس در برج جذب مواجه شده و H_2S با کربنات سدیم واکنش داده تا بی کربنات سدیم و یا بی سولفید سدیم تشکیل شود.

فرآیند تیلوکس^۲

این روش در اواخر دهه ۱۹۲۰ توسط کمپانی Koppers پایه گذاری شد و کاربرد بسیار وسیعی در خالص سازی و شیرین سازی گازهای صنعتی پیدا نمود. در ایالات متحده واحدهای مذکور از ماده تیوآرسنات آمونیوم یا سدیم بعنوان ماده فعال استفاده می نمودند، تیوآرسنات در محلول خنثی یا کمی قلیایی به گردش در می آید و هیدروژن سولفید را به گوگرد عنصری با کمتر از ۰/۵٪ آرسنیک، تبدیل می نماید، گوگرد تولیدی برای موارد صنعتی مختلفی مناسب می باشد، این پروسه بسیار پیچیده بوده و تحت شرایط عملیاتی می تواند تند و یا کند باشد.

فرآیند پروکس^۳

در اواخر دهه ۱۹۴۰ فرآیند پروکس در آلمان برای خالص سازی گاز زغال سنگ توسعه یافت ، فرآیند شامل جذب H_2S در محلول آبی آمونیاک حاوی ۳٪ از کاتالیست اکسیداسیون آلی نظیر هیدروکوبنون می باشد، در این روش گاز ترش ابتدا از کولر عبور کرده و سپس بطور غیر همسو با محلول پروکس در برج تماس مواجه می شود، محلول پروکس با دمیدن هوا در ظرف اکسیدکننده احیاء می شود.

فرآیند گیلمارکو - وتروکوک^۴

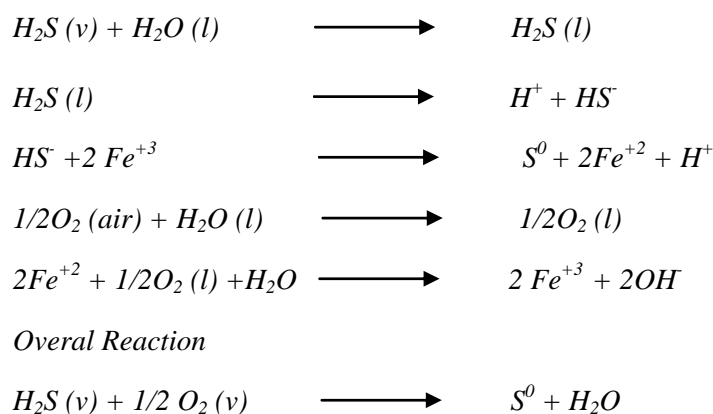
از این روش برای بازیابی H_2S و CO_2 استفاده می شود، بازیافت H_2S بر پایه جذب آن در محلول قلیایی آرسنیت (Arsenites) و آرسنات (Arsenates) است، واکنشهای بعدی، گوگرد تولید خواهد نمود، آرسنیت ها و آرسنات ها در محلول کربنات پتاسیم حل شده و بعنوان فعال کننده استفاده می شوند، محلول غنی از سولفید هیدروژن از برج جذب خارج شده و وارد مخزن هضم^۵ که

1. Takahax
2. Thylox
3. Perox
4. Giammarco-Vetrocoke
5. Digester

یک مخزن کوچک است، می شود ، این مخزن زمان لازم برای واکنش را بوجود می آورد، سپس محلول غنی وارد کولر شده و نهایتاً گوگرد جدا می شود.

فرآیند سولفیران^۱

فرآیند حذف مستقیم گوگرد از گاز ترش یکی از روشهای پیشرفته جهانی به شمار می آید و شرکتهای معتبری نظیر Shell و Dow Chemical بطور مشترک با نام SULFEROX پس از ۱۶ سال کار تحقیقاتی توانسته اند به آن دست یابند و همچنین شرکت ABI آمریکایی ، با روشی به نام LOCAT آن را انجام داده است. این روش هم اینک در ۱۵۰ پلنت در سراسر دنیا مورد استفاده قرار می گیرد. پژوهشگاه صنعت نفت طی تحقیق بیست ساله به این روش دست یافته است، در این روش مستقیماً H_2S را به کمک کاتالیست کیلات آهن گوگرد تبدیل می کند . پژوهشگاه صنعت نفت این روش را سولفیران (Sulfiran) نامیده و ثبت جهانی نموده است. سولفیران فرآیندی است که گوگرد را از جریان های گازی حذف و بصورت مستقیم و در یک مرحله بوسیله یک کاتالیست هموزن حاوی محلول کمپلکس، از نمک آهن معروف به کیلات آهن به گوگرد عنصری تبدیل می کند. فرآیند سولفیران دارای سه بخش جذب، بازیابی کاتالیست و جداسازی گوگرد، تشکیل شده است ابتدا جریان گازی حاوی سولفید هیدروژن در برج جذب با کاتالیست کیلات آهن آمیخته شده و مقدار زیادی هیدروژن سولفور از گاز ترش جدا می شود. در برج جذب ابتدا سولفید هیدروژن جذب شده، یونیزه شده و سپس یون سولفید با یون سه ظرفیتی آهن که درعامل کمپلکس گرفتار شده و تبدیل به گوگرد عنصری می شود. واکنش های زیر در پروسه سولفیران اتفاق می افتد.



جریان دوغابی مخلوط شده نیز به قسمت پایین برج جذب وارد می شود سپس جریان گاز که حاوی مقداری سولفید هیدروژن است بدلیل اختلاف دانسیته از مایع جدامی شود و بطرف بالای برج حرکت می کند و در طول برج با محلول کیلات آهن که از بالای برج بطرف پایین برج جریان دارد تماس داده می شود. بدین ترتیب باقیمانده سولفید هیدروژن جذب می گردد، بدین ترتیب گاز خارج شده از برج جذب تقریباً عاری از سولفید هیدروژن می باشد (کمتر از 10 ppm)، جریان مایعی که از پایین برج جذب خارج می شود بدلیل واکنش شیمیایی احیاء شده و حاوی ذرات گوگرد ریز عنصری است. بمنظور احیای کاتالیست ابتدا دمای آن در یک مبدل تنظیم شده و سپس وارد مخزن اکسیدایزر می شود. اکسیژن موجود در هوا به مخزن اکسیدایزر دمیده شده و آهن سه ظرفیتی را اکسید نموده و به آهن دو ظرفیتی تبدیل می نماید. کاتالیست بازیابی شده از اکسیدایزر به برج جذب بازگردانده می شود و بخشی از جریان دوغابی از ظرف اکسیدایزر خارج شده و به بخش جداسازی هدایت می شود. تا در این بخش پس از جداسازی گوگرد محلول شفاف کاتالیست به بخش جذب عودت داده شود، در نهایت کیک گوگرد تولید شده برای کشاورزی مناسب است و برای استفاده های دیگر صنعتی باید خالص سازی شود.

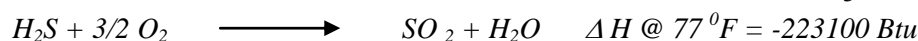
بازیافت گوگرد با فرآیند کلاوس^۱

اولین بار در سال ۱۸۸۳ روش کلاوس جهت تولید گوگرد توسط شیمیست انگلیسی به نام Friedrich Claus Carl پایه گذاری گردید. واکنش اصلی کلاوس بر پایه اکسیداسیون هیدروژن سولفید با هوا (اکسیژن) در حضور کاتالیست (بوکسیت) در یک راکتور تک مرحله ای بود، محصولات این واکنش، گوگرد عنصری و آب است. کنترل واکنش به شدت گرمای فوق، مشکل بود و بازده بازیافت گوگرد در محدوده ۹۰-۸۰ درصد قرار می گرفت. از طرفی ظرفیت واحدها محدود بود.

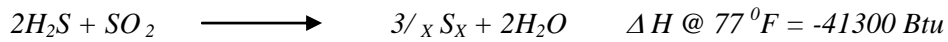


اولین اصلاحات در روش کلاوس توسط شرکت I.G.Farbenindustrie در سال ۱۹۳۷ جهت از بین بردن نواقص روش اصلی کلاوس آغاز شد، در این روش، یعنی کلاوس اصلاح شده (Modified Claus) دو مرحله شامل:

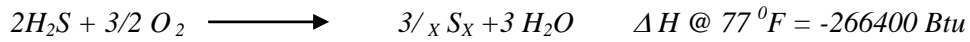
۱- سوزاندن $\frac{1}{3}$ از گاز اسیدی با تمام هوای لازم جهت واکنش.



۲- ترکیب $\frac{2}{3}$ باقیمانده گاز اسیدی با دی اکسید گوگرد تولیدی از مرحله اول.



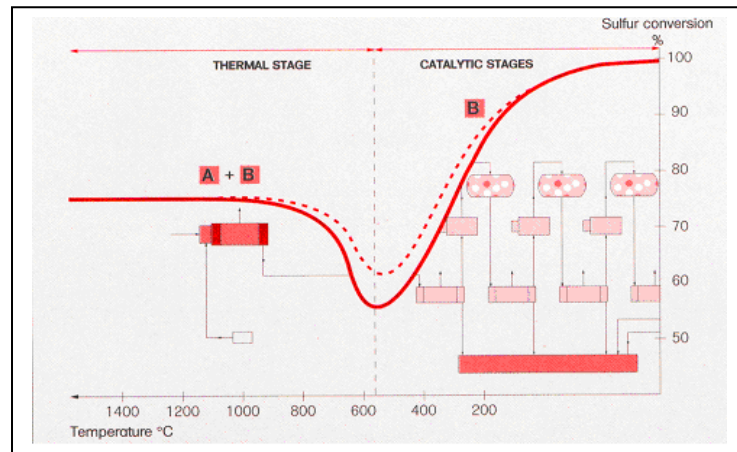
واکنش کلی را می توان بصورت زیرنوشت:



در این واکنش‌ها فرض شده است هیچ ناخالصی و مواد مزاحم وجود ندارد، با توجه به اینکه درصد تبدیل گوگرد تابع دما می‌باشد، معمولاً تا ۷۰٪ از کل واکنش در این مرحله تکمیل می‌گردد، بنابراین غیر از مرحله احتراق (Combustion) یک یا چند مرحله کاتالیتیکی نیز مورد نیاز می‌باشد، گوگرد تولیدی بعد از مرحله احتراق و مراحل کاتالیتیکی باید به منظور پیشرفت واکنش کندانس شده و از جریان گاز جدا شود.

همانطوری که در شکل (۱-۱) دیده می‌شود، به منظور پیشرفت واکنش در مرحله کاتالیتیکی و نگهداشتن دمای جریان گازی در درجه حرارت بیشتر از نقطه شبنم گوگرد، جریان گاز قبل از ورود به بسترهای کاتالیتیکی باید مجدداً گرم شود.

گاز نهایی (خروجی از کندانسور آخر) نیاز به فرآورش بیشتری جهت سازگاری با محیط زیست دارد. این سازگاری بسته به مکان، ملاحظات زیست محیطی کشورها متفاوت خواهد بود.



شکل ۱-۱ درصد تبدیل بعنوان تابعی از دما در مراحل حرارتی و کاتالیتیکی

این شکل نشان می دهد که چنانچه دمای کوره واکنش کمتر از ۹۰۰ درجه سانتیگراد باشد، میزان تبدیل در ناحیه حرارتی (کوره واکنش) کمتر از ۷۰ درصد خواهد بود. بنابراین در مجموع، فرآیندهای بازیافت گوگرد توسط روش کلاوس، شامل مراحل عملیاتی زیر می باشد:

✚ احتراق یعنی سوزاندن هیدروکربن ها و دیگر مواد قابل احتراق (مقدار یک سوم از جریان گاز اسیدی واحد برای تولید SO_2 در پروسه کلاوس).

✚ دیگ بازیافت دما^۱ جهت خنک کردن محصولات احتراق کاربرد دارد، در این مرحله بیشتر واحدهای کلاوس بخار (150-500 psig) ، (181-241 °C) تولید می کنند، دمای جریان گاز خنک شده معمولاً در محدوده (315-870 °C) خواهد بود.

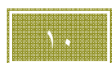
✚ تبدیل کاتالیتیکی که واکنش H_2S ، SO_2 را بهبود می بخشد، این مرحله معمولاً شامل ۲ تا ۴ راکتور کاتالیستی است، گاهی کاتالیست ها واکنش های جانبی تولیدی در مرحله احتراق را نیز هیدرولیز می کنند.

✚ گرم کردن مجدد^۲ بعد از کندانس نمودن و جداسازی گوگرد، به منظور بالا نگهداشتن جریان گاز در دمایی بالاتر از نقطه شبنم گوگرد، انجام می پذیرد.

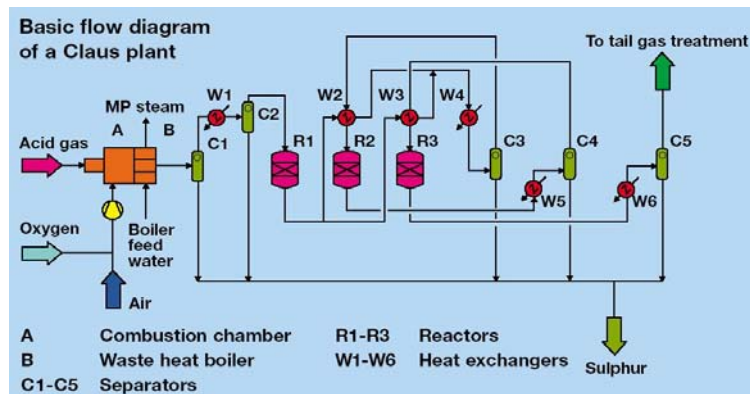
✚ کندانس نمودن گوگرد، به این معنی که جریان گازی خروجی از تبدیل کننده های کاتالیتیکی باید خنک شده و در این مورد بخار فشار ضعیف^۳ با فشار (50-70 psig) تولید می شود در این پروسه جریان گاز معمولاً تا دمای 175 °C و در مورد کندانسور آخر (125-150 °C) سرد می گردد.

نمایی کلی از واحدهای بازیافت گوگرد بروش کلاوس در شکل (۱-۲) قابل مشاهده است، کوره واکنش، دیگ بازیافت دما، کندانسورها، کوالیسرها، بسترهای کاتالیستی، گرم کننده های مجدد، زباله سوز و دودکش، تجهیزات اصلی مورد استفاده در روش تولید گوگرد با تکنولوژی کلاوس می باشند. معمولاً ترکیب گاز ورودی به واحدهای کلاوس به صورت H_2S (20-80 mol%)، هیدروکربن ها (0.5-1.5%)، اشباع از آب و مابقی CO_2 می باشد. در پروسه های اصلاح شده کلاوس، دمای مرحله حرارتی در حدود 530-1150 °C می باشد. مطالعات نشان می دهد که بازیافت گوگرد از جریان گاز پالایشگاه نسبت به گاز سرچاه به علت وجود هیدروکربور بیشتر، کمتر خواهد بود. تبدیل تعادلی محاسبه شده برای هر دو خوراک گاز اسیدی به طور نزدیکی با منحنی H_2S خالص، همخوانی دارد، تبدیل H_2S به گوگرد عنصری در مرحله احتراق در

-
1. Waste Heat Boiler
 2. Reheating
 3. Low Pressure steam



دماهای بیشتر از (980°C) و در مرحله تبدیل کننده‌های کاتالیتیکی (Catalytic Converters) در دماهای کمتر از (370°C) مناسب خواهد بود.



شکل ۱-۲ نمایی کلی از واحدهای بازیافت گوگرد بروش کلاوس

روش‌های مختلف فرایند کلاوس^۱

روش‌های مختلفی از فرآیند کلاوس اصلی تاکنون مشتق شده است تا محدوده وسیعی از ترکیبات گاز خوراک را پوشش دهد. اساس تقسیم بندی در این روش ها درصد H_2S در خوراک ورودی می باشد که این پارامتر به ترکیب درصد گازهای استحصال از چاه های گازی و یا گازهای همراه نفت بستگی دارد، البته گاهی اوقات روش های تکمیلی جهت بالا بردن میزان H_2S در ورودی واحدهای بازیافت گوگرد با روش کلاوس استفاده می شود، این روش ها که تغلیظ گاز اسیدی^۲ نامیده می شوند معمولاً پروسه های تکمیلی شیرین سازی بوده و اگر چه هدف آنها بالا بردن میزان H_2S در گاز اسیدی ورودی به واحدهای بازیافت گوگرد می باشد، اما با توجه به نوع فرآیند و مواد شیمیایی بکار رفته که آمین های با کاربرد ویژه می باشند در پروسه های شیرین سازی جای می گیرند از مهمترین این روش ها، می توان به تکنولوژی شرکت Flour آمریکا اشاره نمود، این شرکت با استفاده از آمین فرموله شده جذب انتخابی

1. Claus Process Variations
2. Acid Gas Enrichment

CO₂ را در مقابل H₂S ارایه نموده است، در این روش امکان تغلیظ گازاسیدی تا میزان ۷۵ درصد H₂S در خوراک ورودی واحدهای بازیافت گوگرد وجود دارد. یکی دیگر از روشهای مهم در تغلیظ گاز اسیدی پروسه Palmer است که با استفاده از یک برج احیاء با فشار پایینتر نسبت به برجهای معمول در فرآیند شیرین سازی، باعث جداسازی CO₂ از مخلوط گازی شده و گاز جداشده به زباله سوز واحد بازیافت گوگرد ارسال می شود. روش های مختلف مورد استفاده در فرآیند کلاوس، با توجه به میزان H₂S در جریان گازی خوراک در جدول (۱-۱) لیست شده است:

جدول ۱-۱ روش های مختلف مورد استفاده در فرآیند کلاوس با توجه به ترکیب خوراک

درصد مولی H ₂ S در خوراک	روش مورد استفاده
55-100	Straight- through (Once- through)
30-55	Straight- through or Straight- through with acid gas and or air preheat
15-30	Split flow or Straight- through with feed and or air preheat
10-15	Split flow with acid gas and or air preheat
5-10	Split flow with fuel added or with acid gas and or air preheat, or direct oxidation or sulfur recycle
<5	Sulfur recycle or variations of direct oxidation or other sulfur recovery processes.

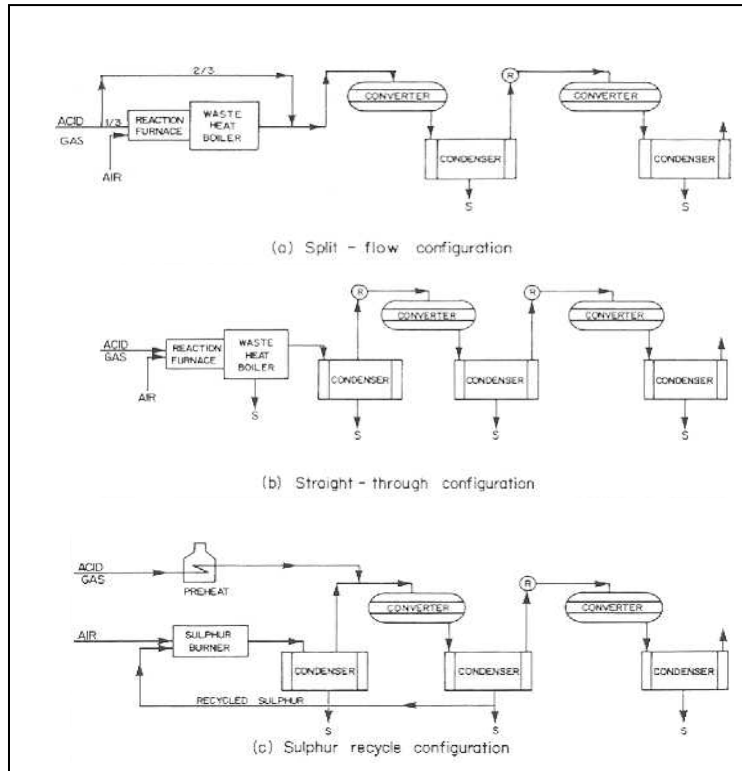
روش اصلی (Straight through) برای گازهای اسیدی که بیشتر از ۵۰٪ H₂S دارند، مورد استفاده داشته و بیشترین بازده را در کل پروسه‌ها دارد، تا جایی که ممکن باشد این روش توصیه می‌شود. در این روش، جریان خوراک گاز اسیدی ابتدا با هوای استوکیومتریک جهت سوزاندن یک سوم از کل H₂S موجود و نیز تبدیل آن به SO₂ و تبدیل همه هیدروکربن‌ها به CO₂ استفاده می‌شود. در این روش با توجه به دمای بالای کوره واکنش، تقریباً دوسوم از کل گوگرد تولیدی را می‌توان در کندانسور اول جدا نمود. گازهای محفظه احتراق تقریباً 800-1200 °C دما دارند. در این دما تقریباً تمامی ناخالصی‌های همراه جریان گاز شکسته می‌شوند. گاهی اوقات این روش نیاز به پیش گرم کردن گاز ویا هوای ورودی به کوره دارد که بطور خاص برای شکستن هیدروکربونها و جریانهای گازی حاوی آمونیاک مورد استفاده قرار می گیرد.

✚ برای جریان های گازی که کمتر از ۵۰٪ و بیشتر از ۱۰٪ H_2S دارند، روش ترکیبی استفاده می شود، برای بالابردن دمای کوره واکنش، نیاز به کنار گذر کردن گاز اسیدی و یا پیش گرم نمودن هوا و گاز اسیدی و یا استفاده از ترکیب این روش ها با سایر کارهایی است که بتوان دمای مورد نظر کوره را، تامین نمود.

✚ برای جریان های خوراک ضعیف تر (<10% از H_2S معمولاً، بازگشت بخارات گوگرد (Sulfur recycle) مد نظر قرار می گیرد، این روش گاهی همراه با اضافه کردن گاز سوخت همراه شده و برای گاز اسیدی با غلظت های بسیار پایین مورد استفاده دارد، گوگرد تولیدی از کندانسور اول و یا دوم جداسازی و مجدداً وارد کوره واکنش می شود این عمل باعث افزایش میزان دی اکسید گوگرد در جریان گاز اسیدی و بالارفتن میزان دمای کوره واکنش خواهد شد.

نمایی از روش های مختلف کلاوس (a: Split-flow) ، (b: Straight through) و (c: Sulfur recycle) در شکل (۱-۳) نشان داده شده است. این اشکال مکمل جدول بالا است، همان طور که مشاهده می شود، اساس کار در روش کلاوس یکی است، به این معنی که تجهیزات مورد استفاده شامل کوره واکنش، بسترهای کاتالیستی، کندانسورها، گرم کننده های مجدد و... با اندکی تغییر در طراحی داخلی مشابه یکدیگر بوده و تمامی تغییرات جهت به حداقل رساندن مزاحمت مواد همراه جریان گاز و کنترل عملیاتی مناسب همراه با ملاحظات زیست محیطی مدنظر قرار گرفته است.

در روش های مختلف تولید گوگرد با فرآیند کلاوس ، برای استفاده بهینه از حرارت ایجاد شده در مرحله احتراق معمولاً از جریان های گاز داغ به صورت بای پاس استفاده می شود.



شکل ۱-۳ روش‌های مختلف کلاوس (a: Split- flow) و (b: Straight- through) و (c: Sulfur recycle)

فصل دوم

تجهیزات مورد استفاده

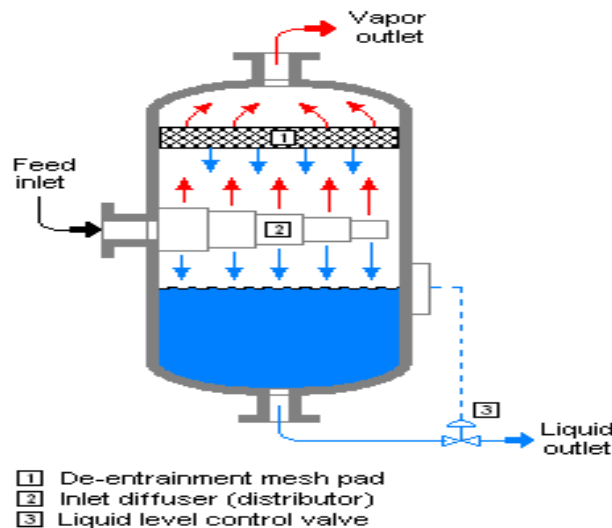
و نقش آنها در واحد

کلاوس

تجهیزات اصلی مورد استفاده در واحدهای کلاوس

مخزن جداسازی مایعات همراه گاز اسیدی^۱

با توجه به آنالیز گاز ورودی به واحد بازیافت گوگرد که در هنگام طراحی انجام می شود، بطور معمول بخار آب، متان، دی اکسید کربن (CO_2) و سولفید هیدروژن (H_2S)، آمونیاک و سایر گازها نظیر N_2 ... وجود دارد، عملاً وجود هیدروکربن های مایع و مقادیر ناچیزی آمین در جریان خوراک ورودی به واحدهای بازیافت گوگرد به اثبات رسیده است. وجود این ترکیبات در مرحله احتراق کوره واکنش، واکنش های ناخواسته ای را پدید خواهد آورد که در ادامه مفصلاً بحث خواهد شد. جهت جداسازی مایعات مذکور از مخزن عمودی (K.O.Drum, A.G) استفاده می شود. در ورودی مخزن با نصب Baffle مسیر حرکت گاز تغییر جهت پیدا نموده و شناس جداسازی مایعات با توجه به نیروی وزن افزایش می یابد.



شکل ۱-۲ نمایی از مخزن جداسازی مایعات همراه گاز اسیدی

در قسمت بالای مخزن مشهایی (Meshes) از جنس فولاد زنگ نزن^۲ وجود دارد که توسط یک نگهدارنده^۳ در بالای مخزن نگاهداشته می شوند. جهت تخلیه مداوم مایعات از یک شناور^۴

1. Acid Gas K.O. Drum
2. Stainless Steel
3. Support
4. Floater

استفاده می‌شود. این تله^۱ فقط مایعات را از خود عبور داده و براساس نیروی شناوری عمل می‌نماید. وجود توپک توخالی مانع از خروج گاز و باعث عبور مایعات خواهد شد، وجود مایع بیشتر، باعث بالا رفتن گیره متصل به توپک می‌شود و خروجی بیشتر باز خواهد شد، اگر گاز به علت مایعات زیاد فشرده شود، توسط لوله ای که تعبیه شده به مخزن برخواهد گشت. اگر شناور تعبیه شده جوابگوی ظرفیت مایعات نباشد توسط خط کنار گذر^۲ مایعات به سمت مخزن آمین (Amine Sump, Drain Drum) واحد شیرین سازی گاز فرستاده می‌شود.

سطح مایعات در این مخزن توسط نشاندهنده سطح مایعات (Gauge Glass) دیده می‌شود. جهت جلوگیری از ورود مایعات به S.R.U. و افت فشار بیش از حد گاز اسیدی آلارم افزایش سطح High Alarm و H.H. Alarm که بطور منطقی با از سرویس خارج شدن^۳ واحد همراه است، نصب گردیده است، دمای طراحی مخزن و شیر اطمینان فشار در طراحی مخزن و بکارگیری آن باید رعایت شود. فشار عملیاتی مخزن معمولاً کمتر از دو کیلوگرم بر سانتی‌متر مربع (مطلق) می‌باشد.

در هنگام تعمیرات اساسی واحد، بازدید از این مخزن همراه با باز نمودن ورودی امکان‌پذیر است. مشها باید باز، خارج، بررسی، تمیزکاری و مجدداً نصب شوند. خوردگی مخزن توسط بازرسی فنی چک و تمهیدات لازم اتخاذ می‌گردد. در خصوص شناور، باید تمیزکاری ترپ انجام پذیرد، توپک ترپ مورد بازرسی قرار گیرد و در صورت نیاز (سوراخ شدن) تعویض شود. در زمستان نیز در مدار بودن تجهیزات گرمایشی تمامی تجهیزات از قبیل گیج گلاس، ترپ و... ضروری است.

وجود گیج گلاس در مخازن و سایر تجهیزات S.R.U. نیاز به نگهداری ویژه‌ای در مقابل کثیف شدن احتمالی، یخ زدن در اثر سردی هوا و ترک احتمالی دارد. بنابراین جهت تمیزکاری، ابتدا باید آن را از سرویس خارج نمود، مایعات محتوی تخلیه شده و پس از باز شدن، تمیزکاری صورت پذیرد، جهت جلوگیری از یخ زدن، در سرویس قرار دادن لاین‌های گرم کننده ضروری است.

زمان اقامت در مخزن جداکننده مایعات همراه گاز اسیدی حدود ۱/۵-۱ ثانیه با توجه به مقدار فلوی گاز اسیدی ورودی به S.R.U. متغیر می‌باشد. چنانچه دمای گاز اسیدی ورودی به واحد بازیافت گوگرد بیشتر از میزان طراحی باشد، مایعات بیشتری همراه با گاز اسیدی وارد این واحد می‌شوند که در K.O.D.A.G جدا نشده و وارد کوره واکنش خواهند شد و مشکلات خاص خود

-
1. Trap
 2. By pass
 3. Shut down

را در پی خواهد داشت. افزایش دما معمولاً با عدم کارکرد صحیح کولرهای گاز اسیدی واحدهای شیرین سازی گاز و یا اشکال در برج احیای آمین در این واحدها بوجود می آید.

کوره واکنش^۱

مهمترین وسیله (Vessel) در واحدهای بازیافت گوگرد با روش کلاوس ، کوره واکنش است. کوره واکنش محلی است که یک سوم از گاز اسیدی همراه با تمامی ترکیبات مصرف کننده اکسیژن (هیدروکربورها و...) توسط هوا سوخته می شود.

واکنش شیمی شعله، مشهور به پیچیدگی است و این امر محققان را سالها به خود مشغول ساخته است. در عین حال هنوز اطلاعات در مورد واکنشهای پیچیده ای که در کوره واکنش اتفاق می افتد، کافی نیست. در واحدهای غنی از گاز اسیدی تا ۷۰٪ از سولفور در مرحله حرارتی می تواند تولید شود. علاوه بر این، در این محفظه تمامی ناخالصیها باید شکسته شوند تا از تشکیل دوده^۲، تولید نمکهای آمونیوم و دیگر ترکیبات مؤثر در کاهش فعالیت کاتالیستها جلوگیری شود، از طرفی اکسیژن اضافی در این محفظه نباید وجود داشته باشد تا از سولفات شدن^۳ کاتالیست، ممانعت نماید. مرحله احتراق (Combustion) برای رسیدن به بازده مناسب در فرآیند کلاوس حیاتی است. چرا که در شرایط نامناسب ترکیبات ناخواسته گوگرد با دیگر مواد موجود نظیر N₂، آمونیاک، مرکاپتانها، سیانیدها و... باعث هدر رفتن مقدار زیادی گوگرد خواهد شد. در صورتی که H₂S در خوراک واحد کلاوس کم باشد، ایجاد و نگهداری شعله پایدار مشکل است.

جزء کلیدی در کوره واکنش مشعل (Burner) است ، از یک مشعل انتظار می رود که:

✚ تمام ناخالصیها را از بین ببرد.

✚ شعله ای با دمای بالا تولید نماید.

✚ قابلیت ایمنی و انعطاف پذیری بالایی داشته باشد.

نسبت انعطاف پذیری (Turn down) برای گاز اسیدی در واحدهای بازیافت گوگرد بطور معمول ۱:۵ و برای گاز سوخت این مقدار ۱:۴ می باشد. افت فشار در محفظه احتراق و محفظه های توزیع برای هوا و گاز اسیدی (یک سوم) در حدود 200-300 mm H₂O طراحی می شود ، این مقدار برای گاز دو سوم به 200-400 mm H₂O افزایش پیدا می نماید. از داخل محفظه مشعل های کوره واکنش برای گاز دو سوم باید حداقل جریانی معادل یک سوم گاز ورودی به

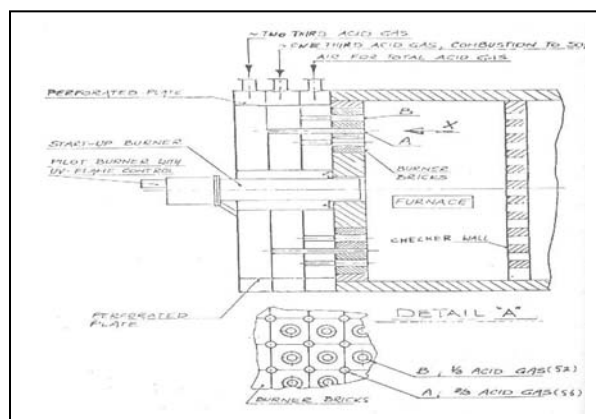
1. Reactor Furnace
2. Soot
3. Sulphation

واحد جهت جلوگیری از افزایش دمای ناگهانی و آسیب به تجهیزات^۱ بگذرد. سرعت مخلوط گاز و هوا (یک سوم) در دهانه نازل‌های مشعل در حدود 25-30 m/sec باید باشد که این مقدار در نازل‌های دوسوم گاز اسیدی ۵۰-۳۰٪ بیشتر از سرعت گاز یک سوم طراحی می‌شود (جلوگیری از سوختن گاز دو سوم). ترتیب و نظم هندسی قرار گرفتن مشعل‌های گاز اسیدی یک سوم و نازل‌های تزریقی دو سوم باید به طریقی باشد که گاز اسیدی دو سوم در شعله توزیع نشود و از طرفی اطمینان از تکمیل واکنش گاز یک سوم با هوا و تولید SO₂ حاصل گردد. اکسیژن موجود در گاز خروجی کوره در حالت عملیات نرمال کمتر از 100 ppm O₂ باید باشد، مقدار مطمئن اکسیژن برای عملیات با گاز اسیدی O₂ 250 ppm، در حالت راه‌اندازی با گاز سوخت O₂ 1-0.8% و هنگام از سرویس خارج شدن (S/D) واحد باید O₂ 0.5-0.8% باشد. دیواره‌های آجری داخل کوره، نازل‌های اسیدی، سر مشعل گاز سوخت باید از آجرهایی با حداقل 85% Al₂O₃ تهیه شوند. در مورد دیواره‌های لانه زنبوری این مقدار به 87% Al₂O₃ باید برسد. نقش دیواره‌های لانه زنبوری^۲ عبارتند از:

✚ جلوگیری از انعکاس مجدد حرارت متصاعد شده به محفظه احتراق.

✚ ایجاد اختلاط مناسب .

✚ بالا بردن زمان اقامت (Residence time).



شکل ۲-۲ ترتیب قرار گرفتن مشعلهای ۱/۳ و ۲/۳ گاز اسیدی در یک واحد کلاوس

ترتیب قرار گرفتن مشعلهای ۱/۳ و ۲/۳ گاز اسیدی بعنوان نمونه در یک پالایشگاه بخوبی در شکل (۲-۲) دیده می‌شود، لازم بذکر است طراحی واحدهای مختلف بایکدیگر کمی تفاوت دارد و این شکل به

1. Overheat
2. Checker wall

عنوان نمونه آورده شده است. هوای مورد نیاز جهت سوخت گاز ۱/۳ قبل از خروج از دهانه برنر با آن مخلوط می شود، جزییات قرار گرفتن برنرها در شکل قابل مشاهده است. مشعل راه اندازی در کوره واکنش مجهز به تجهیزات الکترونیکی حس کننده شعله UV Visible با رله های لازم و سیستم الکترونیکی پیشرفته، ترمینال های نوری حس کننده شعله، ترانسفر جرقه و جرقه زن پایلوت است، برنر نیز جهت اختلاط مناسب سوخت و هوا مجهز به پره های اختلاط جهت اطمینان از اختلاط مناسب می باشد. گاز سوخت پس از عبور از شیر کنترلی وارد برنر راه اندازی می شود، طراحی به گونه ای است که این مشعل در هنگام نرمال عملیاتی از سرویس خارج می شود. تعداد واکنش های جانبی در محفظه احتراق بی شمار است. آنچه از اهمیت زیادی برخوردار است تولید هیدروژن (H_2)، منوکسید کربن (CO)، کربونیل سولفید (COS) و کربن دی سولفید (CS_2) است. احتراق H_2S و شرایط گرمایی موجود در ناحیه حرارتی منبع مناسبی برای تولید H_2 است، به طوری که غلظت H_2 متناسب با غلظت H_2S در جریان خوراک می باشد. تشکیل COS / CS_2 , CO به مقادیر CO_2 و هیدروکربن های موجود در خوراک وابسته است. جدول زیر پتانسیل تشکیل COS , CS_2 در کوره های کلاوس به عنوان تابعی از ترکیب خوراک را نشان می دهد.

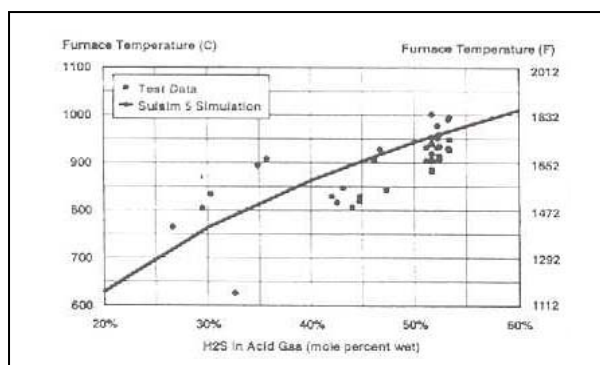
جدول ۱-۲ پتانسیل تشکیل $COS+CS_2$ بعنوان تابعی از ترکیب خوراک

تشدیل $COS+CS_2$	H_2S	CO_2	آب	هیدروکربن (C_3H_8)
۰/۵	۹۰	۴	۶	۰
۱/۵	۸۰	۱۴	۶	۰
۲/۵	۷۰	۲۴	۶	۰
۳/۵	۶۰	۳۴	۶	۰
۴/۵	۵۰	۴۴	۶	۰
۵/۵	۴۰	۵۴	۶	۰
۶/۵	۳۰	۶۴	۶	۰
۷/۵	۲۰	۷۴	۶	۰
۲	۸۸	۴	۶	۲
۳	۷۸	۱۴	۶	۲
۴/۵	۶۸	۲۴	۶	۲
۶	۵۸	۳۴	۶	۲
۷	۴۸	۴۴	۶	۲

۲	۶	۵۴	۳۸	۹
۲	۶	۶۴	۲۸	۱۱
۲	۶	۷۴	۱۸	۱۴
۴	۶	۴	۸۶	۳/۵

با توجه به جدول (۱-۲) تفاوت مقدار تولید CS_2 , COS در کوره واکنش، به فشار و دمای عملیاتی، زمان اقامت، اختلاط و بازده مشعل بستگی دارد، معمولاً واحدهای H_2S <30% از روش‌های مختلفی جهت کاهش این ترکیبات (بالا بردن دمای کوره واکنش) استفاده می‌نمایند. نمودار (۱-۱) اثر غلظت H_2S را بر روی دمای کوره واکنش نشان می‌دهد، مقایسه مقادیر عملی و داده‌های ترسیم شده با Sulphur Simulation که Sulsim نامیده می‌شود، در این نمودار مشخص است. داده‌ها در محدوده وسیعی از گاز اسیدی (ضعیف تا متوسط) ترسیم شده است. آنچه ثابت شده است اینکه دمای حداقل کوره برای نگه داشتن شعله به صورت پایدار 820-950 $^{\circ}\text{C}$ می‌باشد، این دما هنگامی بدست می‌آید که حداقل ۴۰٪ H_2S در جریان خوراک وجود داشته باشد، اگر غلظت کمتری از H_2S موجود باشد، ایجاد امکان عملیات خاصی برای رسیدن به حداقل دما، بعنوان مثال استفاده از (Split - flow) مورد نیاز خواهد بود. به منظور رسیدن به داده‌های قابل اعتماد، اندازه‌گیری‌های حقیقی با دمای محاسبه شده از طریق موازنه جرم و حرارت مورد مطالعه قرار می‌گیرند. در تمامی تست‌های گزارش شده حداقل یک داده حقیقی مورد نیاز است، در هر واحد، تجهیزات اندازه‌گیری خارجی براساس I.R جهت ثبت دقیق دما بکارگرفته می‌شود. دمای آدیاباتیک محاسبه شده با گرمای از دسته رفته برای هر کوره واکنش (معادل $30-60^{\circ}\text{C}$) باید ارتباط داده شود، این محاسبات با مقادیر اندازه‌گیری شده (موجود) مقایسه می‌شوند، البته محدودیت‌هایی در این مقایسه وجود دارد از جمله نواحی سرد (Cold Spots)، نواحی چرخشی مجدد، نواحی جریان غیر فعال در کوره و عدم دسترسی دقیق به نوع واکنش‌های موجود در محفظه احتراق، باعث کاهش و اختلاف در درجه حرارت‌های محاسبه شده خواهد شد. اثرات دمای کوره واکنش در از بین بردن آلودگی‌های ناشی از هیدروکربن‌ها نیز بعنوان پارامتر مهم نباید نادیده گرفته شود. جهت کنترل دما در کوره واکنش گاهی از ترموکوپل‌های دوگانه استفاده می‌شود و اخطار^۱ دمای پایین و بالا برای آن تنظیم می‌شود، بدین معنی که در صورت پایین بودن و یا بالا بودن دمای کوره واکنش، جریان گاز اسیدی به واحد قطع خواهد شد و از بروز هر گونه خطر احتمالی جلوگیری می‌شود. علاوه بر دما، فشار هوا نیز یک عامل مهم در کوره واکنش است، که بالا یا پایین بودن آن می‌تواند ناشی از مشکلات

عملیاتی و یا زمینه ای برای بوجود آمدن مشکلات باشد، دمای هوا در دامنه $24-160^{\circ}\text{C}$ می تواند متغیر باشد و نقش زیادی در بالا یا پایین آوردن دمای کوره واکنش دارد. گاهی اوقات دمای کوره واکنش با استفاده از دو ترموکوپل جهت اطمینان از صحت عملکرد تجهیزات و یا نیاز به کارهای تعمیراتی موردی اندازه گیری می شود. در هنگام تعمیرت اساسی، با استفاده از دریچه های آدم رو، بازدید کامل دیواره های کوره واکنش، دیوارهای لانه زنبوری، مشعل راه اندازی و مشعل های گاز یک سوم و دو سوم صورت می پذیرد. ترموکوپل های موجود مجدداً تست و تنظیم شده و روزه های دید^۱ بازدید کامل شده و تمیز می شوند. برای جلوگیری از Overheat شدن مشعل اصلی در هنگام عملیات نرمال، خط جانبی مربوطه هوا و یا گاز خنثی را هدایت کرده که این جریان مثبت هوا باعث جلوگیری از افزایش دمای برنر و یا گرفتگی مسیر در اثر تشکیل مه گوگرد (کندانس شدن) خواهد شد. معمولاً برای جلوگیری از بسته شدن مسیر روزه های دید از هوای ابزار دقیق استفاده نمی شود چون مقدار هوای ورودی به کوره واکنش باید محاسبه شده باشد، از طرفی با از سرویس خارج شدن دمنده هوا گرفتگی روزه های دید امری اجتناب ناپذیر استبه این علت و همچنین جهت جلوگیری از ازدیاد دما به هنگام از سرویس خارج شدن واحد و یا گوگردسوزی واحد، هنگام تخلیه سیستم می توان از یک گاز خنثی (نیترژن) استفاده نمود،



نمودار ۱-۲ دمای کوره واکنش بعنوان تابعی از درصد H_2S در گاز اسیدی

در نمودار (۱-۲) نقاط سیاه نشان می دهد، داده های واقعی بدست آمده از آزمایش عملیاتی با آنچه از راه نرم افزار محاسبه شده است به طور موفقیت آمیزی همخوانی دارند. با توجه به این

1. Observation Ports

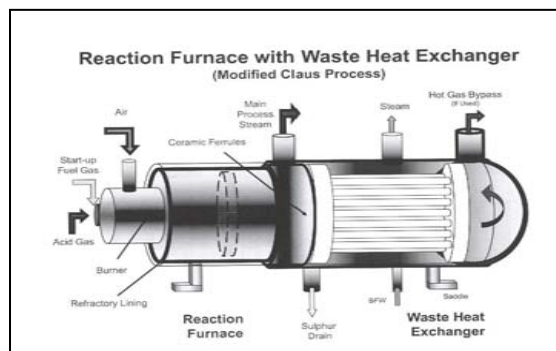
نمودارها انتظار می‌رود که در واحدهای کلاوس یک پالایشگاه گاز با حدود ۳۰٪، H_2S حداکثر به دمای $810^{\circ}C$ در کوره واکنش بتوان رسید (Straight-Flow) که در واحد مذکور می‌توان با ترکیب این روش با Split-Flow دمای کوره واکنش را به $920-960^{\circ}C$ افزایش داد.

دیگ بازیافت دما^۱

معمولاً در بیشتر واحدهای جدید بازیافت گوگرد با روش کلاوس، مبدل بازیافت حرارت و کوره واکنش، در یک مخزن با هم ترکیب شده‌اند.

گازهای خروجی از کوره واکنش در پالایشگاهها بسته به میزان سولفید هیدروژن در گاز اسیدی با درجه حرارت‌های متفاوتی در محدوده $800-1200^{\circ}C$ از لوله‌های داخلی مبدل بازیافت حرارت که بطور معمول از نوع پوسته ولوله می‌باشد، عبور نموده و گرمای خود را صرف تولید بخار آب می‌نمایند. در این مرحله تا ۵۰٪ از کل گوگرد تولیدی واحد کلاوس، می‌تواند بدست آمده و بازیابی شود.

جریان آب تغذیه بویلر^۲ از پایین وارد دیگ بازیافت دما شده و بخار آب با فشار مطلق ۳۸ kg/cm^2 و درجه حرارت $140-200^{\circ}C$ در قسمت پوسته خارجی تولید شده و توسط لوله‌های بالارونده (Riser) به Stream drum وارد می‌شود و از آنجا با فشار مطلق ۲۰-۳۰ kg/cm^2 به سیستم بخار آب وارد می‌شود، فشار بخار تولیدی توسط شیر کنترل فشار، تنظیم می‌شود. گاهی اوقات از این بخار برای به چرخش درآوردن توربین بخار دمنده ها و یا تبدیل به بخار فشار پایین، استفاده می‌شود. برای جلوگیری از بالا رفتن فشار دیگ بازیافت دما، شیر فشار شکن طراحی و نصب می‌شود.



شکل ۲-۳ کوره واکنش و دیگ بازیافت دما (Waste Heat Boiler)

1. Waste Heat Boiler
2. Boiler Feed Water (B.F.W.)

گاهی اوقات در مبدل بازیافت دما برای استفاده بهینه از درجه حرارت و استفاده از گاز پروسس، بعنوان یک کوره پیش گرم کننده، از لوله‌ای با قطر معین موسوم به Hot Gas استفاده می‌شود که دمای گاز خروجی از این لوله متغیر و در محدوده $500-850^{\circ}\text{C}$ است. تعداد لوله های W.H.B بسته به میزان حرارت تولید شده در کوره واکنش و دمای مورد نیاز جهت بازیابی داشته و در ورودی لوله های دیگ بازیافت دما، برای جلوگیری از Over heat شدن تیوب‌های W.H.B (به علت نازک بودن) قطعات سرامیکی با نام Ceramic ferrules در ورودی آنها استفاده می‌شود.

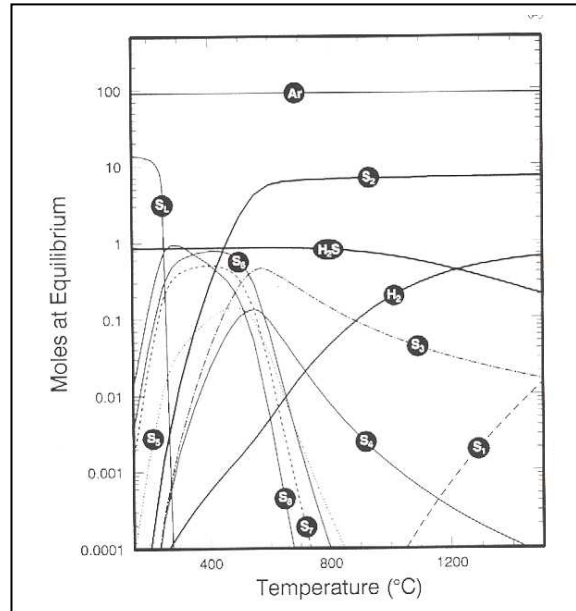
با توجه به دماهای موجود در کوره واکنش و دیگ بازیافت دما، توزیع گوگرد که در محفظه کوره واکنش به فرم S_{1-2} بود به شکل S_{3-8} تبدیل خواهد شد. نمودار (۲-۲) ترکیب انواع مختلف گوگرد را در دماهای مختلف نشان می‌دهد، با توجه به این شکل، در دمای کوره واکنش، گوگرد به شکل S_{3-8} وجود ندارد و لی در دیگ بازیافت دما تقریباً تمامی گونه های گوگرد با هم در تعادل بوده و ترکیب درصد عمدتاً به سمت تشکیل S_{3-8} پیش می‌رود، به محض ورود گوگرد مایع به مخزن زیر زمینی ذخیره سازی گوگرد (کاهش دما به 130°C)، ترکیبی از گوگرد مایع و گازهای حل شده در آن وجود خواهد داشت که در حال تعادل با یکدیگر می‌باشند.

کنترل ارتفاع آب در دیگ بازیافت دما، به وسیله نشان دهنده و کنترل کننده سطح^۱ تعبیه شده، اندازه گیری و کنترل می‌شود و چنانچه ارتفاع سطح آب از مقدار معینی بیشتر و یا کمتر شود، از سرویس خارج شدن واحد را در پی خواهد داشت. در موقع کاهش و یا افزایش سطح آب در دیگ بازیافت دما به هر دلیلی، حداقل زمان لازم بین سطح معمولی آب در موقع عملیات و بسته شدن اضطراری واحد مشخص بوده و در این زمان، اقدامات لازم جهت جلوگیری از آسیب به تجهیزات باید اندیشیده شود، این اقدامات شامل کاهش خوراک واحد و یا باز نمودن تخلیه آب از دیگ و ... خواهد بود، برای جلوگیری از تجمع رسوبات و لجن سیستم زیر آب زدن^۲ دائم و لحظه‌ای (دستی) تعبیه می‌شود.

برای تنظیم شرایط آب دیگ بخار و بخار تولیدی از مواد شیمیایی (فسفات و سود) استفاده می‌شود. در پایین‌ترین نقاط در روی دیگ‌های بخار برای جلوگیری از جمع شدن جامدات و رسوبات محفظه هایی در نظر گرفته می‌شود. جنس تیوب Hot Gas در محل‌هایی که با آب در تماس است از کربن استیل و در خروجی دیگ بازیافت دما فولاد زنگ نزن می‌باشد. علت این

-
1. Level Indicator Controller
 2. Blow down

امر به نحوه عملکرد فولاد معمولی در دماهای مختلف، خوردگی و ویسکوزیته گوگرد موجود در محیط دارد.



نمودار ۲-۲ توزیع انواع مختلف گوگرد بعنوان تابعی از دما

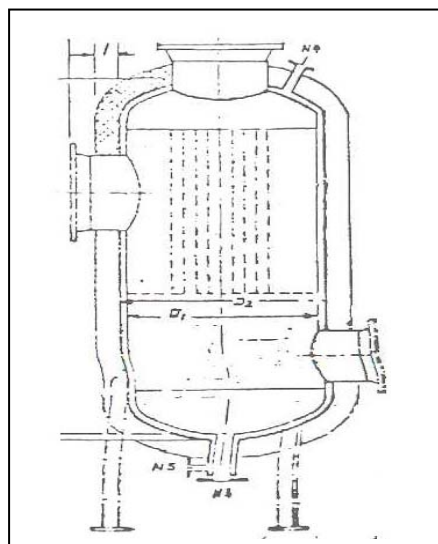
کوالیسر^۱ واحد بازیافت گوگرد

در بعضی از واحدهای بازیافت گوگرد، کوالیسرهایی بعد از هر مرحله کندانسور (سرد کننده‌های بخار گوگرد) و W.H.B قرار می‌گیرند تا جداسازی بهتری از بخارات گوگرد سرد شده (کندانسور) صورت پذیرد. با توجه به اینکه طراحی کندانسورها به گونه‌ای باید باشد که حداکثر گوگرد به صورت مایع خارج شده و از طرفی از تشکیل مه گوگرد (Fogging) در سرعت‌های جرمی پایین پرهیز شود، اضافه نمودن Mesh pads, Mist eliminator در کوالیسر ضروری است. ماندگی کم گوگرد در جریان گاز (حدود ۲-۴ کیلوگرم سولفور به ازاء هر ۱۰۰ کیلوگرم مول گاز یعنی ۰/۲-۰/۴ درصد کاهش راندمان) پذیرفته شده است، کوالیسر بعد از کندانسور آخر نیز جهت جلوگیری از ورود گوگرد (بخارات) به زباله‌سوز، بالا رفتن دمای زباله‌سوز در اثر گوگردسوزی و اثرات زیست محیطی تعبیه می‌شود.

1. Coalescer

در ورودی گاز اسیدی به کوالیسرها، بافل^۱ جهت اطمینان از جدا شدن قطرات مایع و ممانعت از گوگرد ورودی به بسترهای کاتالیستی وجود دارد.

برای جداسازی بیشتر مایعات از Mesh هایی با جنس فولاد زنگ نزن و Coalescer Plates استفاده می شود که در هنگام تعمیرات اساسی، بازدید و تمیزکاری این تجهیزات ضروری است. گوگرد های جدا شده به صورت مایع توسط Pots از پایین کوالیسر به سمت مخزن ذخیره گوگرد مایع هدایت می شود. برای جلوگیری از بسته شدن مسیر خروجی گازها (Meshes) بطور معمول کوالیسرها از مخازن دو جداره که در جداره خارجی آن بخار فشار پایین جریان دارد ساخته می شوند. اطمینان از برقراری جریان بخار حیاتی است، نمایی از کوالیسر در شکل (۲-۴) نشان داده شده است، لازم بذکر است امروزه در ضرورت و یا عدم ضرورت وجود کوالیسر بحث های جدی وجود دارد، چرا که طراحی صحیح کندانسورها نیاز به کوالیسر را مرتفع می سازد از طرفی، طراحان معتقدند معایب این دستگاه می تواند گاهی بیشتر از مزایای آن باشد.



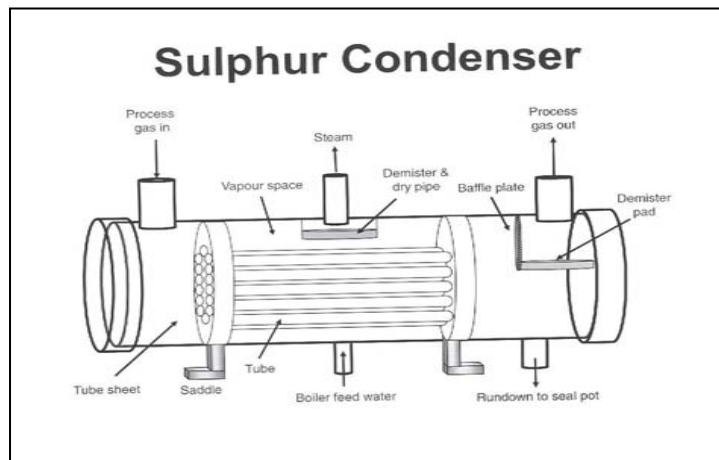
شکل ۲-۴ نمایی از کوالیسرهای واحد بازیافت گوگرد

کندانسور های واحد بازیافت گوگرد

کندانسورهای واحد بازیافت گوگرد که وظیفه جداسازی گوگرد از جریان گازی را بر عهده دارند، به صورت عمومی و از نوع پوسته و لوله (Shell & Tubes) می باشند، بعلت کم بودن فشار جریان گازی، افت فشار قسمت لوله ها باید کمتر از مبدلهای حرارتی مشابه باشد، بنابراین روش طراحی و ساینز نمودن این تجهیزات با سایر کندانسورهای صنایع دیگر متفاوت خواهد بود، در کندانسورهای گوگرد مهمترین فاکتور طراحی سرعت جریان گازی بدون گوگرد می باشد، فاکتور مورد استناد در طراحی PV^2 است بدین معنی که چنانچه این فاکتور ۶۰۰ و یا کمتر باشد نشان دهنده عملکرد مناسب کندانسور است و گوگرد در دیواره لوله های کندانسور میعان می شود، در این فرمول P دانسیته سیال برحسب پوند بر فوت مکعب و V سرعت خطی سیال برحسب فوت بر ثانیه می باشد.

کندانسورها می توانند به صورت یک مسیره (Single pass) و یا چند مسیره (Multi pass) ساخته شوند، به علت دمای پایین گاز پروسس معمولاً بخار اشباع فشار پایین در این تجهیزات تولید می شود. سرعت جرمی گاز پروسس در کندانسورها در محدوده $3-8 \text{ lb/sec/ft}^2$ باید باشد، سرعت گاز داخل لوله ها باید به قدری بالا باشد تا گوگرد به صورت ذرات ریز در نیاید، در این حالت ذرات ریز گوگرد^۱ از گاز جدا نمی شوند و امکان غیر فعال شدن کاتالیست ها وجود دارد، به همین علت، حداقل خوراک برای واحد بازیافت گوگرد توسط Turn down Ratio تعریف می شود و در کمتر از این حد، امکان عملیات در واحد وجود ندارد به عبارت دیگر، واحد در خوراک کمتر از مقدار تعریف شده اگر فعالیت نماید به مرور زمان، گوگرد تولیدی در مسیر کندانسور مایع شده و با توجه به بار حرارتی زیاد کندانسور، باعث بسته شدن خروجی های گوگرد و نهایتاً از سرویس خارج شدن واحد بعلت افزایش فشار سیستم می شود. تشکیل مه گوگرد^۲ نیز در سرعت های جرمی پایین اتفاق می افتد، در این حالت، قطرات گوگرد مایع وارد بسترهای کاتالیستی و یا در نهایت وارد زباله سوز می شوند که علاوه بر کاهش راندمان واحد، گاهی به طور کامل در کارایی بسترها اختلال به وجود می آورند. شکل (۵-۲) نمایی از یک کندانسور واحد بازیافت گوگرد را نشان می دهد، بطور معمول آب از پایین وارد پوسته مبدل حرارتی شده و بخار از بالا خارج می شود، جریان گاز پروسس وارد تیوب ها شده و در خروجی این گاز یک جداکننده ذرات ریز^۳ گوگرد مایع وجود دارد.

1. Mist
2. Fog
3. Mist Extractor



شکل ۲-۵ نمایی از کندانسور واحد بازیافت گوگرد

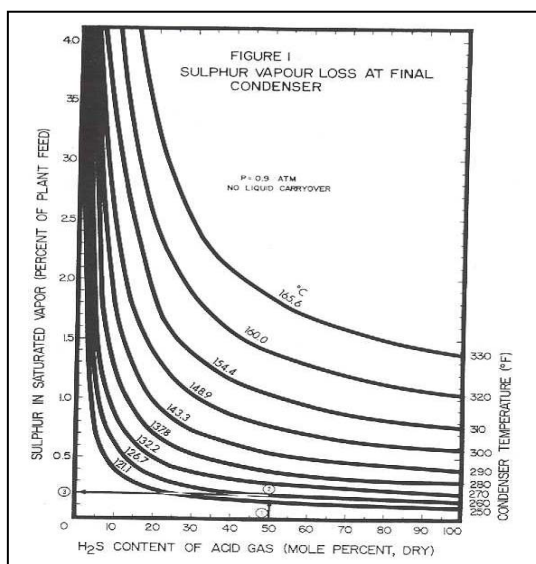
معمولاً جداکننده ذرات ریز از جریان گاز از جنس فولاد زنگ نزن (Stainless steel 304) بوده و حدود ۶ اینچ ضخامت دارد، جدول (۲-۱) سرعت های لازم در خروجی جداکننده ذرات ریز از جریان گاز را بر حسب فوت بر ثانیه، برای کندانسور های مرحله اول تا چهارم نشان می دهد، در این جدول افت فشار تخمینی از جداکننده ذرات ریز از جریان گاز، بر حسب اینچ آب وجود دارد. جدول ۲-۱ سرعت و افت فشار تخمینی در جداکننده ذرات ریز از جریان گاز (Mist Extractor)

	1st Stage	2st Stage	3st Stage	4st Stage
Velocity (fps)	10	11	12	12.5
Est. ΔP (in H ₂ O)	1.2	1.28	1.35	1.4

استفاده از کندانسورهای میان مرحله ای برای بازیافت محصول و کاهش نقطه شبنم در واحد بازیافت گوگرد، ضروری است. اما در مورد کندانسور آخر، اهمیت گرفتن گوگرد مایع به علت ورود جریان گاز به زباله سوز و محیط زیست و یا واحد پاک سازی گاز خروجی^۱ (T.G.C.U) بیشتر می شود. افزایش دما در کندانسور (کارکرد نامناسب کندانسور) باعث افزایش مقدار گوگرد در جریان گاز خروجی از آن خواهد شد. اختلاف دمای زیاد بین مایع سرد کننده و جریان گاز نیز می تواند باعث افزایش احتمال تولید مه گوگرد و یا ذرات ریز گوگرد شود.

1. Tail Gas Clean Up Unit

نمودار (۲-۳) نموداری است که با توجه به آن می توان میزان اتلاف گوگرد را با دمای کندانسور آخر (قبل از خروج گازها از واحد) بدست آورد به عنوان مثال اگر میزان H_2S در مخلوط گازی ۰.۵٪ و بازده کلی واحد ۹۷/۸۶٪ و دمای کندانسور آخر واحد $127^{\circ}C$ باشد، با توجه به نمودار، اتلاف گوگرد بصورت بخار حدود ۰/۲٪ و بازده کلی واحد ۹۷/۶۶٪ خواهد بود، این شکل برای فشار 0.9 atm بدست آمده است.



نمودار ۲-۳ اثر دمای کندانسور مرحله آخر و درصد گاز اسیدی برگوگرد در حالت اشباع

گرم کننده مجدد^۱ در واحد بازیافت گوگرد

در واحدهای بازیافت گوگرد به روش کلاوس، چون گوگرد مایع توسط کندانسورها از جریان گاز پروسس بازیابی شده و جهت به حداکثر رساندن بازده تولید از آن جدا می شود، در نتیجه جریان گاز فرآیند در خروجی کندانسورها از بخار گوگرد اشباع بوده و این جریان برای ورود به کنورتور بعدی نیاز به گرم نمودن دوباره دارد، برای هر کنورتور دمای مورد نیاز برای گاز پروسس در ورودی آن بستگی به عوامل ذیل دارد:

- ✚ میزان گوگرد جدا شده در مرحله قبلی
- ✚ محدوده نقطه شبنم گوگردی مناسب در خروجی
- ✚ حداکثر نقطه شبنم گوگرد خروجی
- ✚ افزایش دما در کنورتور

1. Reheaters

توانایی واکنش در کنورتور آخر، نقطهٔ شبنم گوگرد نهایی را تعیین می نماید، و محدودهٔ مطمئنی جهت اطمینان از صحت عملکرد این محدوده باید رعایت شود، دمای نقطهٔ شبنم ورودی هر کنورتور نیز بوسیلهٔ دمای کندانسور مرحلهٔ قبل تعیین می شود، معمولاً دو نوع دسته بندی عمومی برای گرم کردن مجدد وجود دارد، نوع اول گرم کننده های مستقیم^۱ هستند، که در این روش، جریان گاز با گازی با دمای بالاتر مخلوط شده و گرم می شود و نوع دوم گرم کننده های غیر مستقیم^۲ که همان مبدل های حرارتی می باشند.

اگرچه هزینه های اولیهٔ سرمایه گذاری و عملیاتی تغییر زیادی در روشهای گرم کردن مجدد ندارند، اثرات روشهای مختلف بر روی راندمان باید در نظر گرفته شوند.

گرم کننده های مستقیم

گرم کننده های مستقیم به سه بخش تقسیم بندی می شوند:

➤ مشعل های گاز اسیدی (کوره های کمکی)^۳

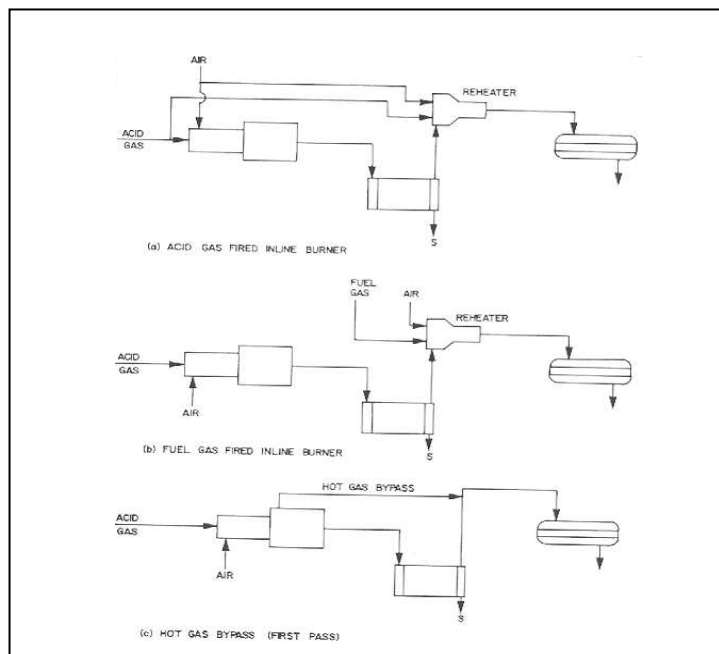
➤ مشعل های گاز سوخت

➤ گاز داغ کنار گذر^۴

در روش کنار گذر کردن گاز داغ ، با مخلوط کردن جریان گاز پروسس با گاز داغ ، دمای جریان گازی را بالایی برند مثلاً گرم نمودن جریان گاز می تواند توسط بای پاس نمودن گاز اسیدی داغ H.G.B.P انجام شود ، البته استفاده از این روش خصوصاً در مواردی که برای کنورتورهای دوم و سوم استفاده می شود، معایب زیادی دارد ، روش گاز داغ کنار گذر و مشعل های گاز اسیدی چون باعث کنار گذر نمودن جریان حاوی گاز اسیدی می شوند بر راندمان بازیافت گوگرد می توانند تأثیر گذار باشند، اما استفاده از کوره هایی که گاز مستقیم را می سوزانند، معمولاً برای کنورتورهای دوم و سوم متداول تر است اگر چه در این روش، آلوده کننده ها بای پاس نمی شوند اما تنظیم دقیق اکسیژن جهت جلوگیری از فرار اکسیژن به سمت کنورتورها و سولفاته شدن کاتالیست ها ضروری است، اکسیدهای نیتروژن و هیدروکربونهای نسوخته نیز در این روش بوجود آمده و وارد بسترهای کاتالیستی می شوند. بطور معمول در خوراک های غنی از H_2S استفاده از مشعل های گاز اسیدی متداول تر بوده و اثر گذاری این برنرها بر روی راندمان بسیار کم است. در مشعل های گاز اسیدی ۶۰ تا ۷۵ درصد H_2S سوزانده می شود که کاهش راندمانی کمتر از ۰/۱٪ را در پی دارند، برای

-
1. Direct reheater
 2. Indirect reheater
 3. Auxiliary burners
 4. Hot gas bypass (H.G.B.P.)

گازهای اسیدی با H_2S پایین، میزان گاز اسیدی که باید کنار گذر شود، افزایش یافته و بنابراین میزان اتلاف افزایش می یابد، اتلاف در این برنرها تا ۰/۲٪ افزایش خواهد یافت. برای جریان گاز اسیدی بسیار رقیق از H_2S ، استفاده از برنرهای گاز اسیدی برای بالا بردن دمای گاز پروسس غیر ممکن است. در جریان گاز داغ کنار گذر، جهت داغ نمودن جریان گاز فرآیند حدود ۵ تا ۱۵ درصد کل گاز فرآیند مورد نیاز می باشد. بخارات و ترکیبات گوگرد همراه جریان گاز باعث بالا رفتن بار گوگرد سایر تجهیزات پایین دست می شوند، چنانچه در کوره واکنش فرار اکسیژن وجود داشته باشد، استفاده از این جریان گازی باعث ورود اکسیژن به کنورتورهای بعدی می شود، این مشکل در بسیاری از واحدهایی که در آنها کوره واکنش با عملیات نامناسب در آنها وجود دارد، تشدید می شود، چنانچه از گاز داغ کنار گذر برای کنورتورهای دوم و سوم استفاده شود احتمال کنار گذر شدن CS_2 و COS و ورود آنها به کنورتور دوم به بعد وجود دارد، بنابراین نگرانی از عدم هیدرولیز این مواد به سبب دمای ناکافی و یا عدم وجود کاتالیست مناسب در این کنورتورها به قوت خود باقی است. یکی دیگر از مشکلات این روش، تشدید پدیده خوردگی می باشد، HGBP چون بطور معمول دمایی بیشتر از ۶۰۰ درجه سانتیگراد داشته و مواد خورنده ای مانند H_2S و SO_2 در حضور بخار آب (H_2O) دارد، محیطی مستعد برای انواع خوردگی ایجاد می نماید، معمولاً جنس خط مذکور از مواد خاصی نظیر فولاد نزن کم کربن باید باشد.



شکل ۶-۲ روش های مختلف گرم کردن مستقیم

گرم کننده های مستقیمی که با گاز سوخت کار می کنند در صنعت بازیافت گوگرد متداول است در این نوع گرم کننده ها نگرانی کنار گذر شدن گوگرد وجود ندارد اما در این تجهیزات باید همیشه هوا کمتر از حد استوکیومتری استفاده شود تا اطمینان از عدم فرار اکسیژن حاصل شود، از طرفی محصولات واکنش می توانند کاهش راندمان بازیافت گوگرد را با افزایش بخار گوگرد تعادلی در مخلوط جریان گازی، در پی داشته باشند، امکان مسمومیت کاتالیست ها با هیدروکربونهای موجود در گاز سوخت و همچنین تشکیل NO نباید نادیده گرفته شود. مخلوط نمودن کافی جریان گاز داغ شده در تمامی روشهای مذکور اهمیت دارد و نصب یک مخلوط کننده ثابت^۱ در پایین دست توصیه می شود. شماتیک این سه روش در شکل (۶-۲) نشان داده شده است.

گرم کننده های غیرمستقیم

گرم کننده های غیر مستقیم به سه بخش تقسیم می شوند:

🔧 گرم کننده های غیر مستقیم با بخار

🔧 گرم کننده های غیر مستقیم با گاز سوخت

🔧 مبدلهای حرارتی گاز - گاز

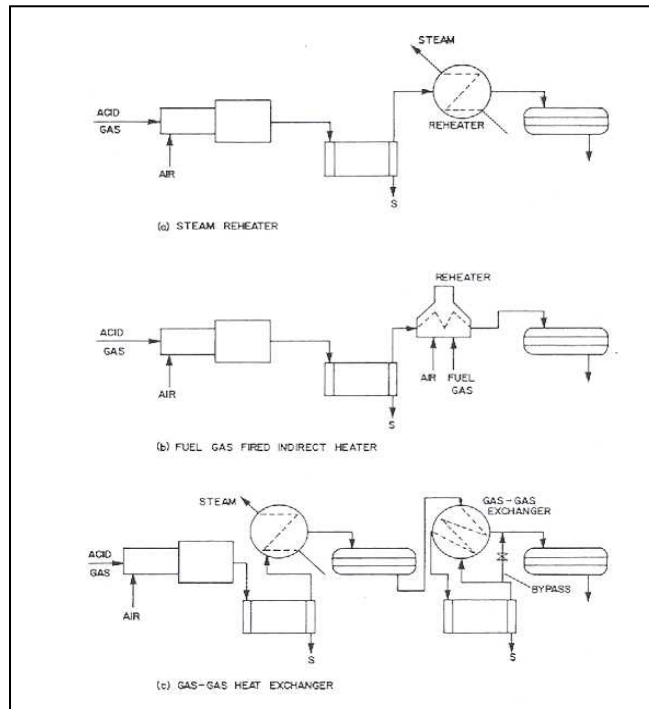
استفاده از این گرم کننده ها در صنعت توصیه می شود، چون در این روش مشکلات آلوده کننده ها بکلی حذف می شود، اما هزینه سرمایه گذاری و احتمال گرفتگی مبدلها زیاد است، انعطاف پذیری عملیات در این روش، خصوصاً وقتی از مبدلهای حرارتی گاز - گاز استفاده می شود، کاهش می یابد، هنگامی که گرمای زیادتری برای تکنیک های احیای کاتالیست نیاز می باشد، این عمل امکان پذیر نیست، لازم بذکر است این مشکل برای مشعل های کمکی نیز وجود دارد. در مبدلهای گاز - گاز، یک جریان کنار گذر برای ایجاد گرمای کمتر جهت کنورتورهای دوم به بعد طراحی و نصب می شود، می توان گفت که جهت احیای کاتالیست ها در این روش، محدودیت وجود دارد چون ضرایب انتقال حرارت در این گرم کننده ها کم بوده و تجهیزات حجیم می باشند، شکل (۷-۲) روشهای مختلف گرم کننده های مجدد غیر مستقیم را نشان می دهد.

بطور خلاصه می توان گفت چنانچه یک مشعل کمکی در ورودی کنورتور اول در یک واحد کلاوس (اطمینان از بدست آمدن دمای کافی جهت هیدرولیز CS_2 و COS) نصب شده و برای کنورتورهای بعدی از روش گرم کننده غیر مستقیم استفاده شود، هیچگونه افت راندمان برای این واحد وجود نخواهد داشت.

محاسبات با نرم افزارها و همچنین بررسی های عملیاتی در پلنت های مختلف نشان داده است، تغییر نوع گرم کننده ها از مستقیم به غیر مستقیم، بویژه در واحدهایی که از گاز اسیدی و سوخت

برای گرم کردن مجدد استفاده می شود، می تواند تا ۵٪ میزان راندمان و تولید گوگرد را افزایش دهد.

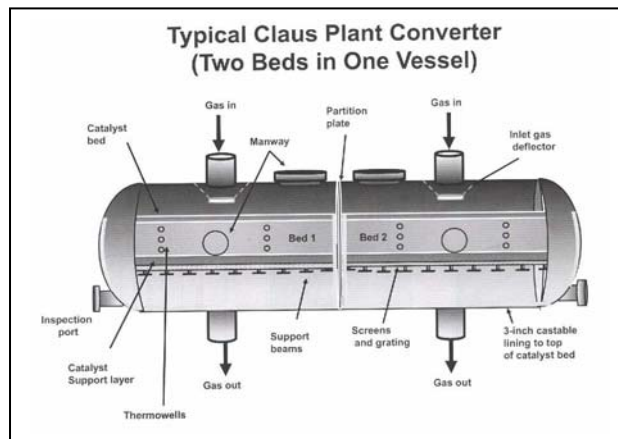
روش ترجیحی در واحدهای بازیافت گوگرد، استفاده از گاز اسیدی جهت افزایش دمای خروجی کندانسور اول (ورودی کنورتور اول) و استفاده از گرم کننده های مجدد که با بخار فشار بالا کار می کنند برای سایر کنورتورها می باشد.



شکل ۷-۲ روش های مختلف گرم کردن غیر مستقیم

کنورتورهای واحد بازیافت گوگرد

وظیفه اصلی کنورتورها در واحدهای بازیافت گوگرد بروس کلاوس، کاتالیز واکنش H_2S/SO_2 و هیدرولیز واکنش های CO_2 و COS می باشد. در فصل سوم و چهارم به تفصیل در خصوص نحوه عملکرد و نقش کنورتورها بحث خواهیم نمود شکل (۸-۲) نمایی از کنورتور را نشان می دهد.



شکل ۸-۲ نمایی از کنورتور واحد بازیافت گوگرد.

زباله سوز^۱ واحد بازیافت گوگرد

جریان گاز خروجی از انتهای واحد بازیافت گوگرد، حاوی ترکیبات گوگردی مختلفی است که امکان رها سازی آنها بصورت مستقیم در محیط وجود ندارد، جدول (۲-۲) محدوده ترکیب هر ماده را نشان می دهد، روش معمولی تخریب و خنثی سازی این مواد سمی، سوزاندن می باشد. چون مواد قابل سوختن در گاز خروجی از واحد بازیافت گوگرد کم بوده و این مواد به تنهایی احتراق کامل را تضمین نمی نمایند، اضافه نمودن گاز سوخت جهت بالابردن دمای جریان گاز و اکسیداسیون ترکیبات گوگردی ضرورت دارد.

رها سازی محصولات سوخته شده در زباله سوز در دمای بالا، توسط دودکش^۲ های بلند، امکان آزادسازی ترکیبات در محیط را فراهم می سازد، بنابراین گام اول یعنی سوزاندن ترکیبات گوگردی و گام دوم رها سازی ایمن ترکیبات اکسید شده در محیط از وظایف اصلی زباله سوز می باشد، ممکن است شرط لازم برای اکسیداسیون ترکیبات گوگردی شرط کافی برای رها سازی ترکیبات گوگردی اکسید شده در محیط نباشد و برعکس، هر دو عمل زباله سوز، به قوانین کنترل آلودگی در کشورها بستگی دارد.

پارامتری که برای آلودگی زباله سوزها تعیین کننده است، " کل ترکیبات گوگردی احیاء شده"^۳ نامیده می شود که در نقاط مختلف، مقدار متفاوتی با توجه به قوانین زیست محیطی

1. Incinerator
2. Stack
3. Total reduced sulfur (TRS)

برای آن تعریف می شود بعنوان مثال برای آلبرتای کانادا این مقدار باید (TRS<300 ppm) باشد.

جدول ۲-۲ درصد ترکیبات رها شده توسط واحد بازیافت گوگرد در محیط

Component	Typical Range (mole %)
N ₂	20-80
CO ₂	20-80
H ₂ O	10-35
Ar	0.5-1.0
CO	0.4-2.0
H ₂ S	0.2-1.0
SO ₂	0.1-0.5
H ₂	1.0-3.0
COS	0.05-0.5
CS ₂	0.05-0.5
S _v	0.01-0.1
S _l	0.01-0.1

در بیشتر کشورها، حد مجاز برای رها سازی H₂S در محیط 10 ppm می باشد، در منطقه خلیج فارس بیشتر زباله سوزها بصورت مکش طبیعی^۱ هوا را برای سوزاندن با میزان زیادی سوخت استفاده می نمایند، اما در کشورهای اروپایی موضوع متفاوت است چون در این کشورها کاهش میزان سوخت مصرفی و رعایت قوانین زیست محیطی اهمیت زیادی دارد، بنابراین زباله سوزهایی با هوای اجباری^۲ (استفاده از دمنده هوا) استفاده می شوند. تفاوت زباله سوزهای مکش طبیعی و اجباری در چهار پارامتر: اختلاط، کنترل، انعطاف پذیری و ایمنی است، بطور خلاصه در مورد این پارامترها می توان موارد ذیل را مطرح نمود:

✚ اختلاط^۳

اختلاط در زباله سوزهای با هوای اجباری، به سبب فشار بالای هوا، بسیار بهتر از زباله سوزهایی است که هوا را بصورت طبیعی مکش می نمایند.

✚ کنترل

زباله سوز با هوای اجباری نیاز به لوپ کنترلی و تجهیزات زیادی دارد، بنابراین امکان کنترل عملیات و بهینه سازی آن به سادگی صورت می پذیرد، سیستم کنترل هنگامی می تواند درست عمل نماید که بتوان میزان اکسیژن و سوخت را کنترل نمود، گاهی اوقات میزان رها سازی مواد سمی تغییر پیدا می نماید (در اثر شرایط عملیاتی مثل تغییرات راندمان). در

1. Natural draft
2. Forced draft
3. Mixing

این شرایط، یک لوپ کنترل مجهز، می تواند میزان اکسیژن و سوخت که به تغییرات دمایی منجر می شود را به درستی تنظیم نماید.

انعطاف پذیری^۱

نسبت انعطاف پذیری (Turn down) در زباله سوزهایی با مکش اجباری، حدود ۱۰ به ۱ می باشد در حالی که در زباله سوزهای با مکش طبیعی این مقدار ۳ به ۱ می باشد.

ایمنی

ایمنی زباله سوزهایی با مکش طبیعی، نسبت به نوع دیگر زباله سوزها، پایین است. در این تجهیزات، سر و صدا^۲ زیاد بوده و احتمال سوختن ناخواسته مشعل و تجهیزات مربوطه گزارش شده است.

الزامات طراحی زباله سوزها

چهار الزام در طراحی زباله سوزهای حرارتی باید رعایت شود، در اصطلاح به آن پارامتر T 3 و در دسترس بودن اکسیژن گفته می شود.

دمای زباله سوز (Incinerator Temperature)

غلظت اکسیژن

قابلیت اختلاط ((Mixing capability (Turbulence / Burner design))

زمان اقامت (Residence Time)

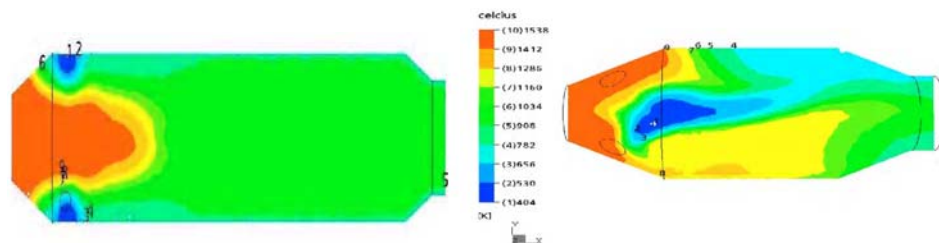
غلظت اکسیژن و دمای زباله سوز دارای محدوده بوده و در طی عملیات انعطاف پذیر می باشند اما زمان اقامت و قابلیت اختلاط، هنر طراحی زباله سوز بوده و بعد از طراحی غیر قابل تغییر می باشند.

زمان اقامت (Residence Time)

زمان اقامت موثر به زمانی گفته می شود که گازهای انتهایی واحد بازیافت گوگرد با هوای احتراق در دمای زباله سوز مخلوط شده و بطور معمول حدود 0.8-1.0 Sec می باشد، زمان

1. Flexibility
2. Noise

اقامت موثر و موجود، بستگی به ترتیب قرارگیری تجهیزات و قابلیت های اختلاط دارد، شکل (۲-۹) این اختلاف را نشان می دهد.



شکل ۲-۹ پروفایل دما در زباله سوز با قابلیت اختلاط مناسب (چپ) و اختلاط نامناسب (راست)

دمای زباله سوز (Incinerator Temperature)

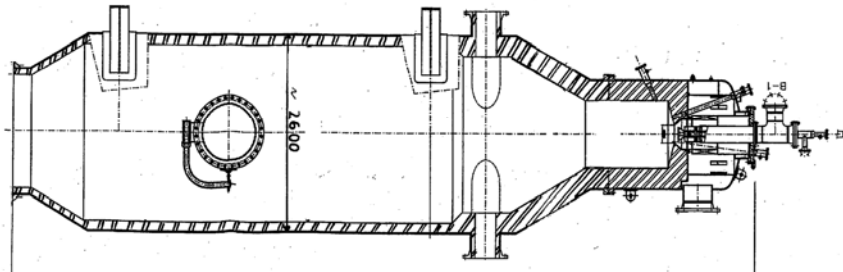
شکل (۲-۹) نشان می دهد که اختلاط مناسب می تواند گازهای سمی بیشتری را در معرض دمای بالا قرار دهد در حالی که اختلاط نامناسب ملی که دمای بالا دارد، گازهای کمی برای سوختن را احاطه می نماید و در محل هایی که دمای پایین تری وجود دارد، غلظت گازهای سمی، بسیار بیشتر است. شکل سمت چپ پروفایل هموزن از دما را به تصویر می کشد که البته دمای بالاتری را ایجاد می نماید، اما شکل سمت راست پروفایل ناهمگن و محدوده دمایی متفاوتی را در اختیار گازهای سمی قرار می دهد.

قابلیت اختلاط (Mixing capability (Turbulence / Burner design))

این پارامتر به نوع طراحی زباله سوز بستگی دارد، زباله سوزهایی که هوای آن توسط دمنده تامین می شود، قابلیت اختلاط بالاتری دارند، البته امکان بهینه کردن شرایط زباله سوزهای با مکش طبیعی نیز وجود دارد، در صورتی که این امر صورت پذیرد، میزان سوخت و هوای مورد نیاز کاهش یافته و گازهای سمی با اطمینان بیشتری در هوا پراکنده می شوند، در اندازه گیری ضریب اختلاط از پارامتری به نام K استفاده می شود که بصورت تجربی از بهینه سازی زباله سوزهای مختلف بوجود آمده و از روی آن و با استفاده از نرم افزار CFD^۱ می توان درصد هموزن بودن را بدست آورد و تغییرات را به گونه ای ایجاد نمود که به حداکثر میزان اختلاط برسیم.

کنترل (Control)

حداقل کنترل مورد نیاز زباله سوز، شامل اندازه گیری دمای گازهای خروجی و تنظیم نسبت سوخت و هوا با آن می باشد، کنترل بهتر هنگامی بدست می آید که آنالیز گاز خروجی زباله سوز وجود داشته باشد، چون زباله سوز در حالت نرمال عملیاتی گازهای باقیمانده خروجی را می سوزاند اما در هنگام از سرویس خارج شدن واحدهای بازیافت گوگرد، ترکیبات خروجی واحد تغییر پیدا نموده و بنابراین نیاز به آنالیز بسیار مهم می باشد، گازهای خروجی از مخزن نگهداشت مخزن ذخیره سازی گوگرد مایع به زباله سوز وارد شده و نیاز به کنترل را تقویت می نماید. شکل (۲-۱۰) نمایی از زباله سوز را نشان می دهد.



شکل ۲-۱۰ نمایی از زباله سوز واحد بازیافت گوگرد

اندازه گیری دما، فلو، فشار و سطح در واحد بازیافت گوگرد

برای اندازه گیری دما، علاوه بر نشانگرهای محلی که از جنس بی متالیک (Bimetalic) می باشند از ترموکوپل استفاده می شود، ترموکوپل از دو فلز غیر همجنس که در دو نقطه به هم جوش شده اند و اختلاف درجه حرارت در آن تولید انرژی الکتریکی (میلی ولت) می کند، تشکیل شده است. این دو نقطه سرد و گرم نامیده می شوند، مزیت این نوع حرارت سنج، دقت، رنج وسیع کاربرد و انتقال مناسب اطلاعات است.

در واحد بازیافت گوگرد ترموکوپل های نوع J و K استفاده می شود، جهت صحت عملکرد در کانورتورها از ترموکوپلهایی که میانگین سه نقطه را می دهند، استفاده می شود، در قسمت بالای کانورتورها حداقل سه ترموکوپل، میان کانورتور حداقل دو ترموکوپل و سه ترموکوپل در قسمت پایین بستر کاتالیستی باید تعبیه شود. نشانگرهای دمایی نقاط مختلف بستر را ضبط می نمایند، تحلیل دماهای نقاط مختلف برای بررسی دقیق وضعیت عملکرد بستر کاتالیستی در طول زمان اهمیت بسیاری دارد. برای جلوگیری از تماس مستقیم ترموکوپل با سیال از ترموول (Thermowell) استفاده می شود.

در مورد اندازه گیری فشار، از نشاندهنده های محلی Burdon Tube استفاده می کنند و جنس آن بستگی به سیال مورد استفاده دارد، تغییر شکل در اثر فشار، میزان فشار وارده را می دهد، در مورد فشارهای پایین از نوع Spiral یا Helix بجای فرم بیضوی استفاده می شود. برای اندازه گیری سطح مایع، می توان از Gauge Glass استفاده نمود که بر طبق قانون ظروف مرتبطه و برای اطمینان از صحت عملکرد ترانسسمیترهای سطح (Level Transmitter) استفاده می شود.

برای اندازه گیری جریان می توان از اریفیس و ونچوری استفاده نمود، درحقیقت این دو وسیله بطور غیرمستقیم، جریان را با توجه به اختلاف فشار ایجاد شده، محاسبه می نماید، چون جریان با جذراختلاف فشار متناسب است، در فشارهای بالا معمولاً از اریفیس استفاده می شود، ضریب ثابت برای مایعات 0.15-0.75 و برای گازها 0.4-0.6 می باشد، معمولاً به سه طریق فلنج Venta Contracta که H_p leg به فاصله ای به اندازه قطر لوله از اریفیس و L_p leg در محل حداقل فشار نصب می شود و روش سوم Pipe leg که H_p leg به فاصله $2/5$ برابر قطر لوله از اریفیس و L_p leg به فاصله ۸ برابر قطر لوله از اریفیس نصب می شود.

در فشارهای پایین و قطر بالای لوله ها (مسیر هوا و گاز اسیدی در واحدهای بازیافت گوگرد) معمولاً برای اندازه گیری فلو از ونچوری استفاده می شود، زاویه کاهش قطر لوله در ورودی ۲۳-۱۹ درجه و در خروجی ۱۵-۵ درجه در نظر گرفته می شود.

کنترل واکنشها در واحد بازیافت گوگرد

با کنترل و آنالیز مناسب، می توان بازده بازیافت گوگرد را افزایش داد، مشکلات عملیاتی را کم نمود و افزایش عمر کاتالیست ها ، کاهش سوخت مصرفی زباله سوز ، کاهش بار و اندازه تجهیزات T.G.C.U. را تضمین نمود، انواع کنترل به دو صورت:

کنترل روبه جلو یا Feed Forward Control

کنترل روبه عقب یا Feed Back Control

قابل پیاده سازی می باشد. کنترل اولی بر پایه واکنش دهنده های H_2S و CO_2 است و کنترل دوم بر پایه اطلاعات محصولات میانی واکنش یعنی H_2S و SO_2 می باشد .

در کنترل F.F.C آنالیز کاملی از ترکیبات مصرف کننده اکسیژن در جریان خوراک باید در دسترس باشد، این نیازها، عملی و اقتصادی نیست، از طرفی باید دقت زیادی روی اندازه گیریهای جریان و ترکیب صورت پذیرد. حداقل نیازها برای کنترل F.F.C شامل آنالیز گاز اسیدی ، اندازه گیری میزان جریان ، دما و فشار است و آنالیز واقعی در زمان بدست نمی آید.

کنترل F.B.C. که بر پایه محصولات میانی واکنش بنا شده است، با اندازه گیری نسبت H_2S/SO_2 بوسیله آنالایزر گاز خروجی (Tail Gas) به کنترل واکنشها می پردازد، با وجود محدودیتهایی نظیر زمان تاخیر زیاد، کنترل باریک باند و زمان تاخیر ۳۰-۴۵ ثانیه برای لوپ فیدبک، این روش در بسیاری از موارد استفاده می شود، در این صورت آنالایزر موجود در انتهای واحد بازیافت گوگرد، دستورات کنترلی را به شیر کنترل هوای کوچک در مسیر ورودی به کوره واکنش، ارسال نموده و با تنظیم میزان هوا از طریق این خط، نسبت H_2S/SO_2 برابر دو نگهداری می شود.

در هنگام کار با آنالایزر باید از ورود بخارات گوگرد، نمک های آمونیوم ، Mist و... با نصب تجهیزات مناسب جلوگیری کرد، معمولاً با از سرویس خارج شدن آنالایزر با استفاده از تست های آزمایشگاهی توسط آزمایشی که تات وایر نامیده می شود، نسبت H_2S/SO_2 محاسبه و این نسبت با تغییر میزان هوای ورودی به کوره واکنش، تامین می شود، در این روش چون فاصله بین نمونه گیریها زیاد است، نتایج با خطای زیادی همراه است.

دیرگدازها^۱

نسوزها به موادی اطلاق می شود که نقطه خمیری شدن آنها بالاتر از ۱۵۲۰ درجه سانتیگراد می باشد، این نقطه با استفاده از مخروط های زیگرسنجیده می شود، علاوه بر ویژگی دیرگداز بودن، نسوزها باید درمقابل عواملی از قبیل سایش، ضربه مکانیکی باردردمای زیاد، شوک حرارتی، حمله شیمیایی و عوامل مخرب تا حد امکان مقاوم باشند. مواد دیرگداز مخلوطی از فازهای متبلور و شیشه ای متخلخل را تشکیل می دهند، انواع مختلف دیرگدازها شامل خاک نسوز (۳۵-۲۰ درصد آلومین)، آجرکائولن (۴۵ درصد) آجرهای دارای ۵۰ درصد آلومین آجرهای سیلیمانیتی (۶۰ درصد آلومین) آجرهای مولیتی (۷۰ درصد آلومین)، آجرهای با آلومین بیش از ۷۰ درصد و آجرهای سیلیسی (۷۰ درصد سیلیس) منگنزهای پخته شده (۸۵ درصد اکسید منیزیم) و کرومیت است.

ویژگیهای مهم دیرگدازهای مورد استفاده

ویژگیهای مهم دیرگدازها شامل پایداری در برابر شوک حرارتی، پایداری در برابر فشارها، پایداری در برابر فروریختگی، پایداری حجمی در برابر فروریختگی و گرم کردن مجدد، داشتن ضریب انبساط مناسب، قابلیت هدایت حرارت مناسب، تراکم و فشردگی لازم، استحکام کافی در برابر ذرات موجود در گاز و مقاومت در برابر ضربه می باشد.

انواع آجرهای دیرگداز^۲

آجرها را می توان از نظر ترکیب شیمیایی به سه طبقه متمایز اسیدی، بازی و خنثی و از نظر چگونگی تولید به روشهای پرس خشک، اکستروژن، ریخته گری ذوبی، ریخته گری دوغ آبی و از نظر دیرگدازی به آجرهای مقاوم دردمای متوسط و مقاوم دردمای فوق العاده زیاد طبقه بندی نمود.

ماده اصلی تشکیل دهنده آجرهای اسیدی، سیلیس SiO_2 با نقطه ذوب ۱۷۲۳ درجه سانتیگراد می باشد، اینگونه آجرها دارای ۹۳ تا ۹۸ درصد سیلیس می باشند، سیلیس به سه صورت عمده کوارتز، تری دیمیت و کریستوبالیت وجود دارد، در این آجرها آهک بعنوان تشکیل دهنده فاز شیشه ای سیلیکات کلسیم بوده که ذرات را به یکدیگر چسبانده و تبدیل کوارتز به تریدیمیت را تسهیل می کند، برای تهیه آجرهای سیلیسی مخلوط مرطوب سنگ سیلیس

1. Refractory
2. Refractory Bricks

خردشده را با دو درصد آهک، در شکل آجر مورد نظر قالب گیری می کنند. آجرهای بدست آمده بسرعت خشک شده و در کوره ای با دمای ۱۴۶۰ درجه سانتیگراد بمدت ۱۰ روز می پزند. در آجرهای آلومینوسیلیکاتی با توجه به اینکه نقطه ذوب سیلیس ۱۷۲۳ درجه سانتیگراد و نقطه ذوب Al_2O_3 برابر ۲۰۵۰ درجه می باشد، این دو در دمای ۱۵۹۰ و ۱۸۴۰ درجه، تشکیل اتکتیک داده برحسب میزان آلومینوسیلیکاتی که دارند، طبقه بندی می شوند.

از آنجا که آجرهای کوره ها اکثراً تحت فشار و کشش قراردارند، بررسی استحکام کششی و فشاری آنها از اهمیت ویژه ای برخوردار می باشند، چون تعیین استحکام کششی نسوزها در دمای بالا مشکل و گران است. و تنها راه دسترسی به استحکام کششی بر انجام آزمایش خمش روی آجرهای نسوز استوار می باشد، تنشی که در آن آجرها می شکنند مدول گسیختگی آجر نامیده می شود. نسوزها با افزایش دما منبسط می شوند، برای تمامی نسوزها محدوده ای با انبساط سریع وجود دارد و هرگاه در یک فاصله کوتاه اختلاف زیادی در دما حاصل گردد، نسوز پوسته پوسته می شود چون سطح درونی آجر در حال انبساط بوده ولی سطح بیرونی به دمای انبساط نرسیده و همین اختلاف سبب ایجاد تنشهای کششی می شود و پوسته شدن بوجود می آید. بنابراین در کوره هایی که در آنها آجرهای سیلیسی استفاده می شود باید بسیار آرام گرم شوند. این مطلب هنگام سرد نمودن نیز صادق است.

برای آن دسته از تجهیزاتی که نیاز به سیمان و آجر نسوز جهت حفاظت در برابر حرارت دارند، منحنی کیورینگ^۱ تعریف می شود. بر طبق منحنی مشخصه و اختصاصی انواع مختلف آجرها و سیمان نسوزها که توسط سازندگان این مواد در اختیار مصرف کنندگان قرار می گیرد، دمای مواد نسوز در طی زمان با روند منطقی و مشخصی افزایش می یابد تا آب ساختاری نسوزها خارج و از شکنندگی آنها در طی عملیات و شوک های حرارتی ممانعت بعمل آید.

در طی عملیات راه اندازی اولیه و پس از نصب آجرهای نسوز، بطور معمول زمان رسیدن به شرایط نرمال طولانی است، اما این زمان در راه اندازی های مجدد واحد، پس از خواباندن برای کارهای تعمیراتی و یا از سرویس خارج شدن ناخواسته واحد کاهش می یابد.

فصل سوم
نقش متغیرهای
عملیاتی بر راندمان
واحد بازیافت گوگرد

روشهای مورد استفاده در بالابردن دمای کوره واکنش

با توجه به مشکلات ناشی از کم بودن دمای کوره واکنش در بعضی از واحدهای بازیافت گوگرد (کمتر از ۴۰ درصد H_2S) در صورت عدم حذف ناخالصیهای موجود در جریان گاز اسیدی، مشکلات زیادی برای واحدهای کلاوس، بوجود خواهد آمد، بنابراین یکی از مهمترین بخشهای مطالعاتی در این واحدها، چگونگی افزایش دمای کوره واکنش در جریانهای با خوراک ضعیف از گاز اسیدی است.

وجود ناخالصیها و مواد مزاحم نیز در واحدهای بازیافت گوگرد، علاوه بر کاهش دمای کوره واکنش، باعث ایجاد واکنش های جانبی ناخواسته می شوند که می تواند مشکلات زیادی را برای بخش های مختلف بوجود آورد.

مشکلات واحدهایی با خوراک ضعیف، علاوه بر از بین رفتن ناخالصیها، عدم دستیابی به شعله پایدار می باشد، با توجه به نمودار (۱-۳) میزان حذف متان در کوره واکنش با دمای ۸۵۰ درجه سانتیگراد حداکثر ۹۵٪ است که این مقدار برای هگزان به ۷۰٪ و در مورد بنزن (Benzene) به صفر درصد می رسد، یعنی اگر فرض شود در جریان خوراک یک واحد بازیافت گوگرد ۱٪ متان وجود داشته باشد و در هر ساعت ۶۰۰۰۰ متر مکعب بر ساعت گاز اسیدی وارد واحد شود، حدود ۳۰ مترمکعب در ساعت متان بصورت دست نخورده در سیستم باقی می ماند و یا بصورت ناقص سوخته و دوده تولید نماید، این دوده عوارض زیادی از جمله:

نشست بر روی بسترهای کاتالیستی و کاهش کارایی کاتالیزورها.

افزایش افت فشار سیستم.

تغییر رنگ گوگرد (Off color) به قهوه ای و سیاه و کاهش خلوص گوگرد تولیدی.

بسته شدن تدریجی مسیرهای تخلیه گوگرد خصوصاً در مورد W.H.B. و کوالیسر اول.

بوجود خواهد آورد.

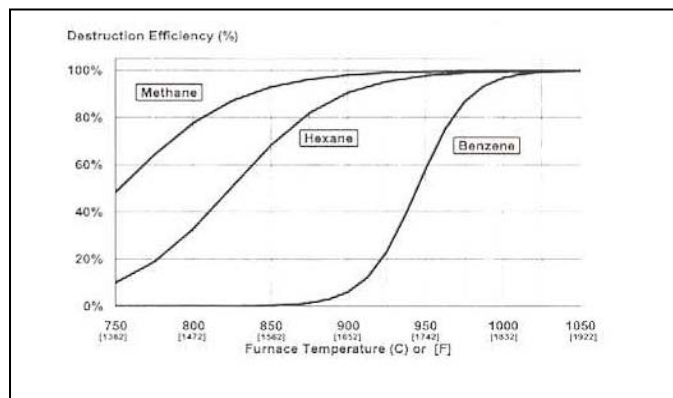
اگر در جریان خوراک واحد، آمونیاک وجود داشته باشد، دستیابی به دمای بالاتر از ۱۳۰۰ درجه سانتیگراد ضروری است، با توجه به نمودار (۱-۳) افزایش دمای کوره واکنش به ۹۲۵ درجه سانتیگراد، جهت حذف کامل ناخالصیها (متان) ضروری است، روشهای مختلفی برای افزایش دمای کوره واکنش وجود دارد که عبارتند از:

استفاده از بای پاس کردن گاز اسیدی (جریان کنارگذر)، و بهره مندی از روش Split-flow

پیش گرم نمودن هوا و گاز اسیدی (Acid and A.G. Preheat Air).

استفاده همزمان از مشعل راه اندازی در حالت نرمال عملیاتی (Cofiring of fuel gas).

استفاده از هوای غنی شده از اکسیژن (Oxygen enrichment).



نمودار ۱-۳ اثر دمای کوره واکنش در از بین بردن هیدروکربورها

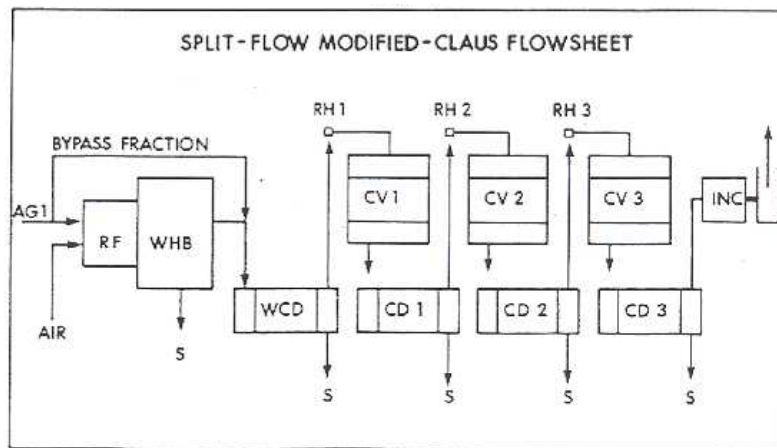
استفاده از جریان کنار گذر

در بسیاری از پروسه های بازیافت گوگرد که خوراک ضعیفی از گاز اسیدی ($H_2S < 50\%$) دارند، بویژه در پالایشگاههای گازی از این روش استفاده می شود، بعنوان مثال در پالایشگاه گاز شهید هاشمی نژاد (خانگیران) استفاده از این روش اهمیت زیادی دارد. در حالت نرمال، اگر در یک جریان گاز اسیدی که میزان H_2S کمتر از ۳۵٪ است، از جریان کنارگذر در پروسه کلاوس استفاده نشود، دمای کوره واکنش حداکثر ۸۳۰ درجه سانتیگراد خواهد بود، بنابراین در این دما، تولید دوده حتمی است (در این شرایط، متان و سایر هیدروکربورهای سنگین بطور کامل نمی شکنند).

معمولاً در طراحی ها با استفاده از خطوط کنارگذر، امکان عبور حداکثر دو سوم از گاز اسیدی ورودی به واحد وجود دارد، گاهی اوقات این مقدار جریان کنارگذر، برای پایداری شعله کوره واکنش، ضروری است، اما برای واحدهایی که میزان مواد هیدروکربوری، بویژه آروماتیک ها در خوراک آنها زیاد می باشد، استفاده از حداقل جریان (حداکثر ۳۰٪ از خوراک ورودی) به

صورت جریان کنارگذر توصیه می شود، چون استفاده از این جریان، ورود مستقیم ناخالصیه‌ها و سایر مواد مزاحم نظیر هیدروکربورها، را بدنبال خواهد داشت که علاوه بر مشکلات گرفتگی و تغییر رنگ گوگرد می تواند مشکلات کاهش فعالیت کاتالیزورهای مورد استفاده در واحدهای بازیافت گوگرد را بدنبال داشته باشد، از طرفی این مقدار بای پاس نسبت H_2S/SO_2 را بر هم زده و مشکلاتی نظیر ورود آلوده کننده ها به بستر کاتالیستی اول و عدم تنظیم دقیق نسبت ها را در پی خواهد داشت.

یکی دیگر از مشکلاتی که جریان کنارگذر ایجاد می نماید کاهش میزان تولید گوگرد در کوره واکنش است، اما برای واحدهایی که از سه و بیشتر بستر کاتالیستی استفاده می نمایند، رسیدن به راندمان بالا دور از دسترس نیست، شکل (۳-۱) شمایی از واحد با جریان کنار گذر را نشان می دهد.

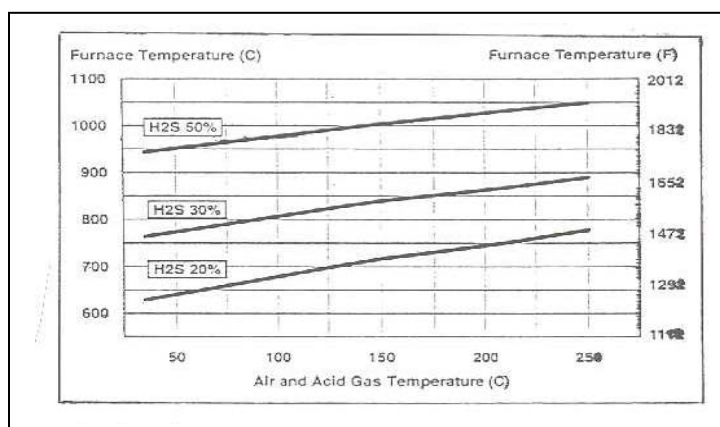


شکل ۳-۱ جریان کنار گذر برای بالا بردن دمای کوره واکنش

پیش گرم نمودن هوا و گازاسیدی (Air and Acid Gas Preheat)

یکی از متداولترین روشهای افزایش دمای کوره واکنش، پیش گرم نمودن هوا و گاز اسیدی است، در واحدهای بازیافت گوگرد که آمونیاک دارند و یا گاز اسیدی آنها میزان H_2S کمی دارد، این روش استفاده می شود، معمولاً هوا و گاز اسیدی در یک کوره بصورت مستقیم داغ شده و این گرما می تواند توسط بخار و یا روغن داغ انجام پذیرد، یکی از مشکلات این روش حداکثر حرارتی است که می توان به سیستم وارد نمود بدون اینکه به تاسیسات آسیبی وارد شود.

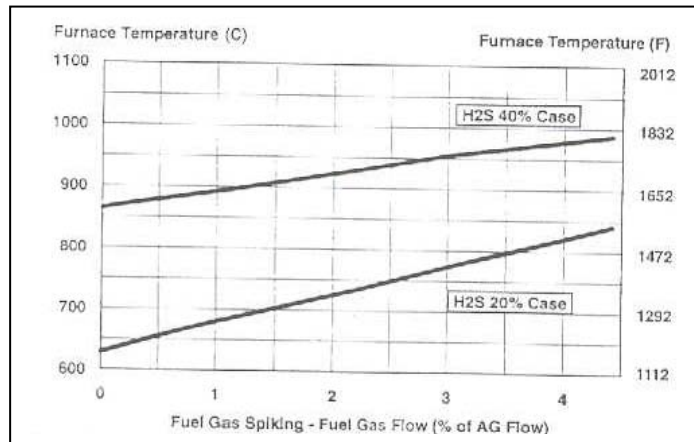
این روش هم اینک در برخی فازهای پالایشگاههای گازی پارس جنوبی استفاده می شود، با توجه به اینکه تقریباً تمامی لوله های رابط کربن استیل (فولاد) می باشد حداکثر دمای عملیاتی باید در محدوده ۳۰۰ تا ۳۵۰ درجه سانتیگراد باشد، در این روش، گاز اسیدی را می توان تا دمای 230°C و هوا را بدون محدودیت (در صورت عدم وجود مشکلات مکانیکی ذکر شده) گرم نمود، تنها مشکل بوجود آمده در این روش، کاهش ظرفیت واحد بازیافت گوگرد است، چون گرم نمودن هوا و گاز اسیدی باعث افزایش حجم گازها شده و در شرایط یکسان، گازهای گرم فضای بیشتری را اشغال می نمایند، گرم کردن خوراک و هوا پس از جداسازی مایعات همراه گاز صورت پذیرد، چون مواد آلوده کننده ناپیستی به کوره واکنش وارد شود، نمودار (۲-۳) نشان می دهد که افزایش دمای هوا و گاز اسیدی می تواند حدود ۱۰۰ تا ۱۵۰ درجه سانتیگراد دمای کوره واکنش را افزایش دهد. از مهمترین مزایای این روش، هزینه متوسط (قابل قبول) و عدم نیاز به اضافه نمودن جریان خاص می باشد، اما علاوه بر مشکل کاهش ظرفیت واحد، محدودیت در بالا بردن دما نیز یکی از معایب این روش می باشد، این مورد بطور معمول با استفاده از تلفیق روشهای مذکور (استفاده از دو روش و یا بیشتر) مرتفع می گردد.



نمودار ۲-۳ اثر دمای هوا و گاز اسیدی در افزایش دمای کوره واکنش

استفاده همزمان از مشعل راه اندازی (Cofiring of fuel gas)

استفاده همزمان از مشعل راه اندازی در هنگام عملیات، می تواند دمای عملیاتی کوره واکنش را افزایش دهد، نمودار (۳-۳) نشان می دهد که افزایش ۲٪ گاز سوخت به گاز اسیدی، حدود ۱۰۰ درجه سانتیگراد دمای کوره واکنش را افزایش خواهد داد.



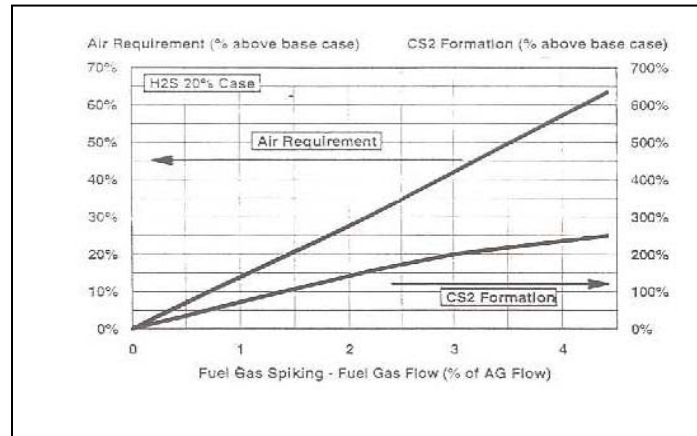
نمودار ۳-۳ اثر میزان گاز سوخت بر دمای کوره واکنش

اگرچه این روش براحتی قابل دستیابی است و نیازی به استفاده از تجهیزات اضافی ندارد، اما با از تنظیم خارج شدن مشعل راه اندازی و در نتیجه سوختن ناقص هیدروکربورها، اثرات نامناسبی بر تولید گوگرد (کیفیت و کمیت) خواهد گذاشت، علاوه بر این، احتمال ورود اکسیژن اضافی به سیستم برای ثابت نگاه داشتن شعله مشعل راه اندازی افزایش خواهد یافت که این عمل سولفاته شدن (Sulphation) بیشتر کاتالیست ها را بدنال دارد.

کاهش ظرفیت واحد در این حالت را نیز نباید دور از نظر داشت چون اضافه نمودن گاز سوخت به طبع، هوای زیادی (حدود ۱۱ برابر) بیشتر نیاز خواهد داشت که این مقدار هوا، حجم بسیار زیادی را اشغال خواهد نمود و ظرفیت دریافت گاز اسیدی را کم می کند، بویژه در واحدهایی که از ابتدا برای این روش طراحی نشده اند، بالابردن دمای کوره واکنش با این روش، محدودیت دارد. یکی دیگر از معایب این روش، هزینه زیاد گاز سوخت می باشد، با توجه به نوسان بسیار زیاد قیمت گوگرد در بازارهای جهانی، استفاده از گاز سوخت باید همراه با محاسبات اقتصادی کامل باشد، این روش هم اینک در برخی پالایشگاههای گازی پارس جنوبی استفاده می شود.

می توان میزان تشکیل واکنش های جانبی نظیر تولید COS و CS₂ و همچنین تولید دوده را با گرم نمودن جداگانه هوا و بصورت مستقیم با گاز سوخت و قبل از ورود به کوره واکنش به حداقل رساند. نمودار (۳-۴) نشان می دهد، افزایش ۲٪ گاز سوخت به جریان گاز اسیدی، حاوی ۲۰ درصد H₂S، میزان احتمال تشکیل دی سولفیدکربن را ۱/۵ برابر بیشتر می نماید (نسبت به حالتی که

مشعل راه اندازی وجود ندارد) ، در شرایط مذکور، مقدار هوای مورد نیاز حدود ۳۰٪ بیشتر از حالات نرمال عملیاتی خواهد بود.



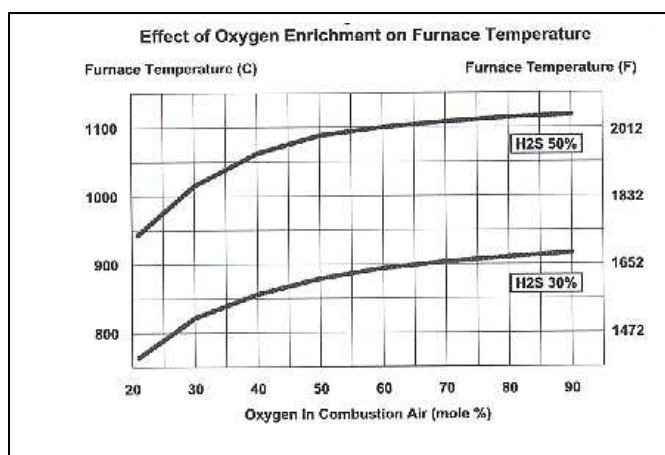
نمودار ۳-۴ اثر میزان گاز سوخت و هوای مورد نیاز و میزان CS_2 تشکیل شده

استفاده از هوای غنی شده از اکسیژن^۱

یکی دیگر از روشهای بالابردن دمای کوره واکنش، استفاده از اکسیژن خالص و یا هوای غنی شده از اکسیژن می باشد، که تجربه استفاده از آن به ابتدای دهه ۸۰ میلادی بر می گردد، به دلایل زیادی پلنت های مختلف در دنیا از اکسیژن غنی شده استفاده می کنند، آخرین گزارش ها نشان می دهد، تعداد این پلنت ها از یکصد شرکت گذشته است، استفاده از این روش، به میزان زیادی ظرفیت پلنت را افزایش می دهد و در بسیاری از واحدها، برای پایداری و بهبود شعله در کوره واکنش، از این روش استفاده می شود. بطور طبیعی، حداکثر ۲۱٪ هوا را اکسیژن تشکیل می دهد، اگر میزان اکسیژن تا ۳۰٪ افزایش یابد، میزان دمای کوره واکنش حدود ۱۰۰ درجه سانتیگراد افزایش می یابد. استفاده از روش غنی سازی اکسیژن، مزایای زیادی از جمله:

- ✚ افزایش ظرفیت واحد تا ۱۰٪ ظرفیت طراحی.
- ✚ کاهش هزینه سرمایه گذاری و دستیابی به دمای مناسب.
- ✚ عدم اضافه شدن هیچ ماده آلوده کننده به جریان گاز.
- ✚ پایداری شعله کوره واکنش.

H₂S کم، حتی غنی سازی اکسیژن در بالاترین حد خود (۱۰۰٪) نمی تواند دمای مطلوب کوره واکنش برای حذف کامل ناخالصیها را تامین نماید، بنابراین باید ترکیبی از روشهایی که تا کنون نام برده شد، برای بالا بردن دمای کوره واکنش استفاده شود.



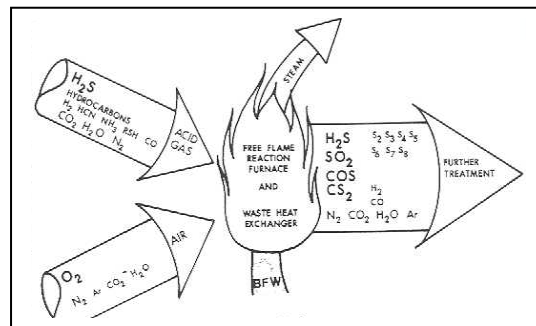
نمودار ۳-۵ اثر غنی سازی اکسیژن بر دمای کوره واکنش

یکی از مزایای مهم استفاده از اکسیژن غنی شده در کوره واکنش، بهبود عملکرد واحدهای پایین دستی نظیر واحدهای (TGCU) می باشد، یکی از ناخالصیهایی که وارد سیستم شده و دست ناخورده تا انتهای سیکل بازیافت گوگرد در جریان گاز باقی می ماند، نیتروژن است، بنابراین استفاده از اکسیژن خالص، حجم و عملکرد دستگاههای واحدهای پایین دستی را کاهش می دهد. تمامی روشهای ذکر شده معایب و مزایای خاص خود را به همراه خواهند داشت، اما همیشه برآیند این موارد در نظر گرفته می شود، در واحدهای کلاوس با خوراک غنی گاز اسیدی، نیازی به استفاده از این روشها نیست، و با استفاده از روش Straight-through، دمای شعله کوره واکنش مناسب بوده و شرایط لازم جهت حذف مواد مزاحم (هیدروکربورها) را تامین می نماید. شرکت های عمده ای که از این تکنولوژی در طراحی واحدهای خود استفاده می نمایند، عبارتند از: Lurg, TPA, Linde, Air Liquide, BOC-Parsons, GAA. در واحدهایی که نیاز به توسعه دارند، بررسی دقیق جایگزینی اکسیژن خالص با هوا، می تواند از نصب واحد جدید جلوگیری نماید، در این پلنت ها با توجه به افزایش ظرفیت تا دو برابر، می توان از نصب واحد جدید بی نیاز بود.

1. Tail Gas Clean up Unit

عملیات در کوره واکنش

چنانچه افت حرارتی در کوره واکنش نادیده گرفته شود، دمای کوره واکنش، تابعی از انرژی خالص تولید شده بوسیله دمای آدیاباتیک شعله، واکنش های شیمیایی و مقدار مواد عبوری از کوره می باشد، و در نتیجه انرژی خالص تولیدی برای هر واکنش ثابت خواهد بود، اما وقتی هوا استفاده می شود چون مخلوطی از گازهای خنثی مانند N_2 وجود دارد دمای نهایی بدست آمده کاهش خواهد یافت، آنچه در این میان اهمیت دارد آن است که بالای $560^{\circ}C$ تشکیل گوگرد از H_2S و SO_2 گرما گیر می باشد. شکل (۳-۳) عملیات واقعی را در کوره واکنش نشان می دهد، معمولاً مواد آلوده کننده همراه گاز اسیدی، هیدروکربونها، N_2 , H_2 , HCN , RSH , NH_3 , CO , همراه هوای ورودی به CO_2 , H_2O بوده و در حالی که موادی نظیر CO_2 , N_2 , H_2O , Ar همراه هوای ورودی به کوره واکنش وجود دارند، دمای واقعی کوره واکنش به ترکیبات گاز اسیدی و همچنین ترکیب درصد هوای ورودی به کوره واکنش بستگی دارد، البته در این میان، وجود موادی نظیر هیدروکربونها، آمونیاک و ترکیبات آمینی، باعث افزایش دمای کوره واکنش می شوند در حالی که موادی نظیر دی اکسید کربن، آرگن، نیتروژن و آب با جذب گرمای کوره واکنش و یا شرکت در واکنشهای گرماگیر، باعث کاهش دمای کوره واکنش می شوند، نوشتن معادلات کامل کوره واکنش بسیار پیچیده است و رادیکالهای میانی آزاد در این بین وجود دارند، شکل مذکور حالت نرمالی از واکنش ها را نشان می دهد که در آن تمامی واکنش ها بصورت نرمال اتفاق افتاده و در تمامی پلنت های موجود در دنیا وقوع آنها محتمل می باشد، در واقع آنالیز بیشتر از ۵۰ پلنت در دنیا آن را به اثبات رسانیده است. اما در بدست آوردن دید کلی نسبت به آنچه در کوره واکنش می گذرد شکل مذکور، کافی می باشد.



شکل ۳-۳ واکنشگرها و محصولات واقعی در کوره واکنش

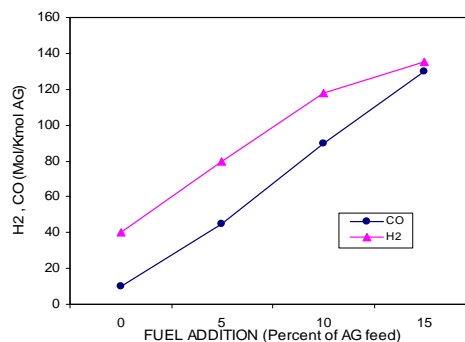
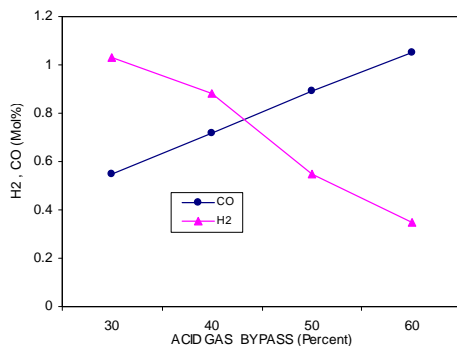
بطور کلی واکنشهای اکسیداسیون به سرعت انجام می شود یعنی مواد آلوده کننده قابل سوختن به سرعت با اکسیژن واکنش داده و همه اکسیژن ورودی را مصرف می نمایند، سولفید هیدروژن

H₂S نیز به سرعت اکسید شده و بطور موفقیت آمیزی با دیگر مواد سوختنی برای جذب اکسیژن رقابت می نماید. هنگامی که خوراک ورودی به کوره واکنش دارای H₂S زیادی نبوده و از روش جریان کنار گذر برای بالا بردن دمای کوره واکنش استفاده می شود، دمای پایین کوره واکنش بطور سینتیکی محدودیت پیشرفت واکنش ها را در پی خواهد داشت، بطوریکه اکسیژن اضافی در پایین دست، از جمله دیگ بازیافت دما وجود داشته و همچنین مواد آلوده کننده سوختنی همراه گاز اسیدی وجود خواهند داشت.

مقداری از مواد آلوده کننده همراه گاز اسیدی، شرایط جدیدی را بر کوره واکنش دیکته می کنند به عنوان مثال اکسیداسیون آمونیاک بطور نسبی در دماهای عملیاتی نرمال بسیار کند بوده و بنابراین زمان اقامت زیاد و دماهای بالاتری در کوره واکنش برای تخریب آن مورد نیاز می باشد.

شرایط تشکیل و نقش هیدروژن و مونوکسید کربن در کوره واکنش (H₂, CO)

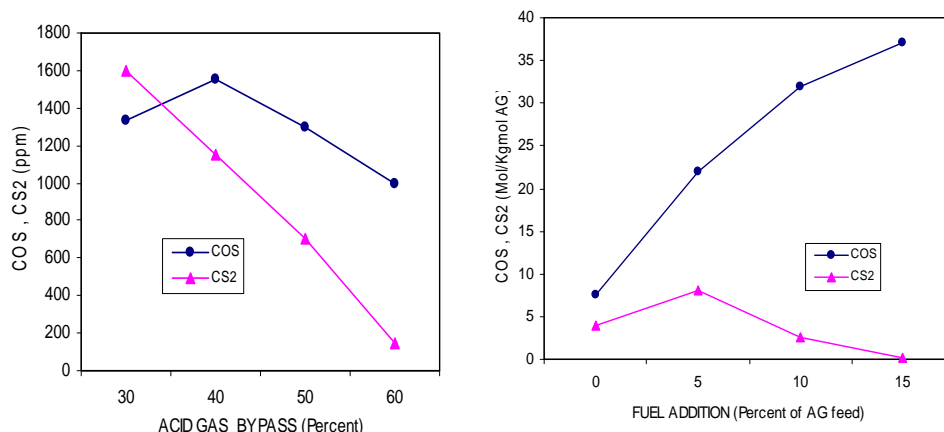
چون هیدروژن و مونوکسید کربن، گوگرد ندارند، اگر چه وجود آنها جالب است اما اهمیت چندانی ندارد، هنگامی که یک پلنت سولفور، طراحی و یا ارزیابی می شود، وجود این دو ماده باید در نظر گرفته شود، نتایج عملی از آزمایشات انجام شده، نشان می دهد مقدار واقعی تشکیل آنها، بسیار کمتر از مقداری است که پیش بینی می شود. مروری بر موازنه واقعی مواد، نشان می دهد مکانیزم اولیه تشکیل H₂ تخریب H₂S بوده و تشکیل CO از تخریب CO₂ نشأت می گیرد، گاهی اوقات میزان H₂ و CO، بترتیب ۱۰ و ۲۰٪ هیدروژن و کربن ورودی را شامل می شود، میزان هوای مورد نیاز ورودی به کوره واکنش نیز در این شرایط کاهش می یابد چون تجزیه شرایط H₂S نیاز به اکسیژن نداشته و تخریب CO₂ نیز تولید کننده اکسیژن خواهد بود، دمای کوره واکنش در این شرایط (تشکیل H₂ و CO) کاهش خواهد یافت چون اولاً میزان H₂S در خوراک کاهش یافته و ثانیاً تشکیل CO و H₂ گرماگیر می باشد، در کندانسورها و کنورتورها وجود این دو ماده، همانند بقیه مواد خنثی نظیر نیتروژن و آرگن عمل می نماید و تاثیری بر ادامه عملیات واحد ندارد. اهمیت این دو ماده در واحدهای پایین دستی (تمیز سازی کامل گاز خروجی) نباید از نظر دور بماند. نمودار (۳-۶) اثر میزان گاز کنارگذر و اضافه نمودن گاز سوخت را بر روی تشکیل CO و H₂ نشان می دهد.



نمودار ۳-۶ اثر میزان جریان کنار گذر (چپ) و درصد سوخت اضافه شده (راست) بر روی تشکیل CO و H₂

شرایط تشکیل و نقش دی سولفید کربن و کربونیل دی سولفاید در کوره واکنش

تشکیل این دو ماده، نگرانی زیادی را در پی دارد، چرا که می تواند ۰.۸٪ از کل گوگرد ورودی به صورت CS₂ و حدود ۰.۴/۵٪ از آن در ترکیب COS وارد شده و در گزارش های مختلف به آن اشاره شده است، این موضوع که این مواد در کنورتور اول هیدرولیز شوند تا از افت راندمان بازیافت گوگرد جلوگیری شود، کاملاً اختیاری است. بطور نرمال در خروجی دیگ بازیافت دما حدود ۰/۵ تا ۰/۲٪ از کل گوگرد ورودی بصورت COS و CS₂ وجود خواهد داشت. واکنش های تعادلی پیش بینی می کنند که تولید COS از واکنش بین CO₂ و گوگرد عنصری بوجود می آید، اما بوجود آمدن CS₂ به واسطه واکنش گوگرد المنتی و هیدروکربون های اشباع می باشد، وجود آب می تواند باعث تغییرات ترمودینامیکی به نفع بازگشت به سمت واکنشی سودمند یعنی تولید CO₂ و H₂S از CS₂ شود، چنانچه فرصت کافی به این واکنش داده شود میزان بسیار کمی از CS₂ در فرآیند وجود خواهد داشت. دمای مورد نیاز و مطلوب برای ایجاد شرایط پایدار در کوره واکنش، 925 °C می باشد، پایین تر از این دما پایداری شعله واکنش ضعیف بوده و اندازه گیری میزان اکسیژن آزاد در خروجی دیگ بازیافت دما نشان می دهد میزان پیشرفت واکنش کند می باشد. نمودار (۳-۷) اثر میزان گاز کنارگذر و اضافه نمودن گاز سوخت را بر روی تشکیل COS و CS₂ نشان می دهد، شیمی این واکنش ها بسیار پیچیده بوده و به پارامترهایی نظیر زمان اقامت، میزان هیدروکربونها و همچنین دمای کوره واکنش در اثر میزان گازی که بصورت کنارگذر استفاده می شود و یا درصد گاز سوختی که استفاده می شود بستگی دارد و از پلنتی به پلنت دیگر با توجه ترکیبات هر گاز اسیدی متفاوت می باشد.



نمودار ۳-۷ اثر میزان جریان کنار گذر (چپ) و درصد سوخت اضافه شده (راست) بر روی تشکیل COS و CS₂

عملیات در بستر کاتالیستی

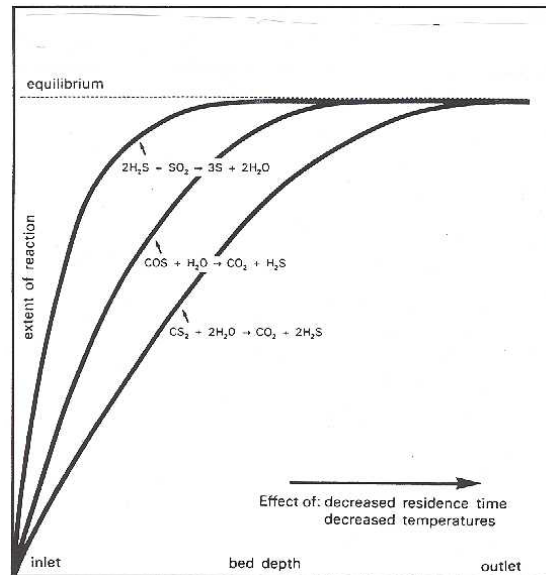
هدف اصلی کانورتورها^۱ در واکنش کلاوس، ارتقای کاتالیتیکی واکنش H₂S و SO₂ در جهت تبدیل به گوگرد عنصری می باشد، بطور کلی کاتالیست های کاملاً فعال کلاوس، توانایی پیشرفت واکنش تا حد تعادلی در شرایط عملیاتی کانورتورها را دارا می باشند، در دماهای عملیاتی که کانورتورها فعالیت می کنند، واکنش کلاوس گرمازا است.

فعالیت کاتالیست بوسیله اندیکس سینتیکی که از مقایسه بازده تبدیل واقعی و تعادل ترمودینامیکی بوجود می آید، شناسایی و قضاوت می شود، اندیکس سینتیکی کمتر از ۱۰۰ نشان می دهد که فعالیت بستر به تعادل کامل نرسیده است، سینتیک کند واکنش نشان از غیر فعال شدن کاتالیست ها دارد.

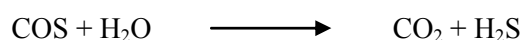
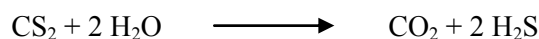
میزان تولید CS₂ به میزان آلودگیهای هیدروکربونی بستگی دارد، بنابراین کنترل ورود هیدروکربونها به واحد بازیافت گوگرد به میزان زیادی تشکیل این ماده را کنترل می کند، از طرفی مقدار COS و CS₂ تشکیل شده در کوره واکنش به دمای کوره واکنش و زمان اقامت وابسته است، دمای مناسب و وجود آب کافی با توجه به معادلات واکنشی، هیدرولیز این دو ماده را بهبود می بخشد.

همان گونه که زمان اقامت و دما در کوره واکنش مهم هستند، نوع عملیات در کوره واکنش مهم می باشد، وقتی از جریان کنار گذر در کوره استفاده می شود، زمان اقامت و دمای کوره بهبود

می یابد، بنابراین انتظار این است که میزان تشکیل CS_2 و COS کاهش یابد، اما از این مرحله به بعد، نقش اولین کانورتور در هیدرولیز هر چه بیشتر این دو ماده اهمیت پیدا می کند.



نمودار ۳-۸ هیدرولیز CS_2 و COS بعنوان تابعی از دمای خروجی در بستر کاتالیستی اول همان طوری که در نمودار (۳-۸) نشان داده شده است، کربونیل سولفید (COS) و کربن دی سولفید (CS_2)، در دماهای بالا (خروجی بستر کاتالیستی)، بیشتر هیدرولیز می شوند، به طوری که در دمای $400^{\circ}C$ هیدرولیز این مواد و تبدیل آنها به H_2S به مقدار صد در صد پیشرفت خواهد نمود. با کاهش دمای بستر کاتالیستی (کاهش فعالیت کاتالیست ها) و یا کاهش زمان اقامت، منحنی های مذکور به سمت راست شیفت پیدا کرده و نشان از کاهش میزان هیدرولیز CS_2 و COS می دهد، بنابراین تنها شانس موجود در واحدهای بازیافت گوگرد، کانورتور اول است که باید در دماهای بالاتری (به قدر کافی) نگهداری شود تا اطمینان از هیدرولیز کامل این مواد حاصل شود، اما مشکل این جاست که واکنش کلاوس بین H_2S و SO_2 در دماهای پایین بهتر صورت می پذیرد، یعنی یک دوگانگی بین هیدرولیز CS_2 و COS و واکنشگرهای کلاوس یعنی، H_2S و SO_2 وجود دارد، در قسمت های بعدی به تکنیک های مورد استفاده در آرایش کاتالیستها جهت به حداکثر رساندن هیدرولیز این مواد اشاره خواهد شد، شیمی هیدرولیز این دو ماده به صورت ذیل می باشد.

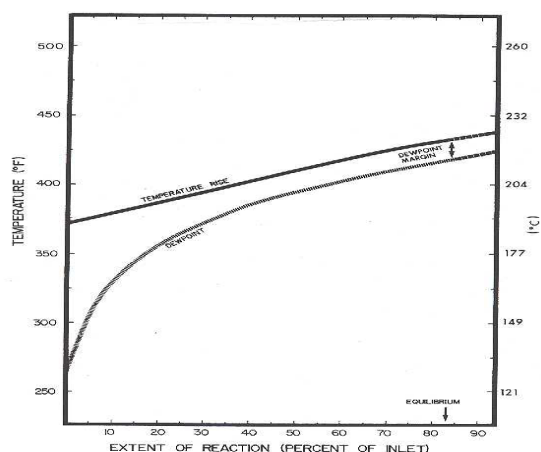


درصد تبدیل تعادلی برای CS_2 و COS حدود ۹۹ و ۱۰۰ درصد گزارش می‌شود، اما نتایج آزمایشگاهی و عملیاتی نشان می‌دهد این مقادیر به علت محدودیت‌های سینتیکی قابل دستیابی نیست.

در دماهای کمتر از 600°C نقطه تعادل برای واکنش‌های کلاوس با کاهش دما افزایش پیدا می‌کند (بهبود می‌یابد). دمای عملیاتی برای کانورتور اول به طور نرمال به وسیله نیاز به هیدرولیز CS_2 و COS دیکته می‌شود اما در مورد بسترهای دوم و سوم فلسفه عملیات، دستیابی به ماکزیمم بازده تعادلی است و این هدف در دماهای پایین به دست می‌آید.

با گذشت عمر بسترهای کاتالیستی، توانایی هیدرولیز این مواد نیز کاهش می‌یابد. بستر دوم و سوم کاتالیستی باید در دماهایی بالاتر از نقطه شبنم^۱ برای جلوگیری از نشست گوگرد مایع و دستیابی به میزان پیشرفت مناسب واکنش، فعالیت نمایند، معمولاً کانورتور اول باید در دمای ورودی $230-250^\circ\text{C}$ (بسته به نقطه شبنم جریان گاز پروسس)، کانورتور دوم در $200-220^\circ\text{C}$ و کانورتور سوم $188-210^\circ\text{C}$ عملیات مورد نیاز را انجام داده و نگهداری شوند.

نقطه شبنم (Dew point) در هر واحد کلاوس، به پارامترهای زیادی از جمله (کیفیت گاز اسیدی، نوع گرم کردن مخلوط گاز اسیدی، فشار بخار گوگرد در مخلوط گازی، تبدیل و بازیافت مرحله بعدی و...) بستگی دارد و توسط شبیه‌سازی و یا آزمایش عملی به دست خواهد آمد. به طور ایده‌آل، عملیات هر کانورتور باید در نقطه شبنم برای حداکثر نمودن بازده در هر بستر انجام شود اما در واقعیت محدوده‌ای به نام محدوده نقطه شبنم تعریف می‌شود، نمودار (۹-۳) محدوده نقطه شبنم را نشان می‌دهد.



نمودار ۳-۹ محدوده نقطه شبنم برای کنورتور دوم با بازیافت ۸۷ درصد در بالادست

محدوده نقطه شبنم، افت‌های مجاز دما را در بر می‌گیرد و خطای ناشی از محاسبات نقطه شبنم را پوشش می‌دهد. از طرفی کندانس موئینگی^۱ نیز در بسترهای کاتالیستی باید مدنظر قرار گیرد.

دانش اپراتورها در بکارگیری بسترهای کاتالیستی بسیار مهم است. معمولاً $5-15^{\circ}\text{C}$ بالاتر از نقطه شبنم عملیات انجام می‌گیرد. اما گاهی $25-75^{\circ}\text{C}$ هم گزارش شده است.

1. Capillary Condensation

فصل چهارم
مکانیسم کاهش
فعالیت و افزایش عمر
کاتالیزورها در واحد
بازیافت گوگرد

کاتالیزورهای مورد استفاده در واکنش کلاوس

اگر چه تا سال ۱۹۶۷ از بوکسیت که در اصل هیدروکسید آلومینیوم اصلاح نشده است، بعنوان مهمترین کاتالیزور واحد کلاوس استفاده می‌شد، بعد از این تاریخ توسط شرکت شیمیایی Kaiser، اکسید آلومینیوم به صورت گرانول برای استفاده در پروسه کلاوس ساخته شد.

کاتالیزور آلومینا در اشکال گوناگون یافت شده و یک کاتالیزور ژئومتریکی (Geometric) می‌باشد. روش تهیه هر کدام از اشکال آلومینا به نوع افزایش مواد به یکدیگر، درجه حرارت، فشار و... بستگی دارد. به عنوان مثال می‌توان از آلومینا ژل آلفا، بتا، آلومینای سه آب و آلومینا اکسی هیدروکسید آلفا و بتا نام برد، که هر کدام در شرایط خاص ایجاد می‌شوند و کاربردهای متفاوتی دارند. آلومیناهای فعال دارای فرم های گاما (تتراگونال)، مکعبی (Cubic)، اتا (Spinel)، دلتا (تتراگونال- ارتورومبیک)، تتا (منوکلینیک) و کاپا (هگزاگونال) می‌باشند. اما مولکول H_2S فقط به یک صورت جذب کاتالیزور آلومینا می‌گردد در حالی که مولکول SO_2 به اشکال مختلف (دو یا سه فرم) میتواند جذب سطح آلومینا گردد.

در بسیاری از موارد، کاتالیزورهایی که از آلومینا به عنوان نگهدارنده (Support) استفاده می‌کنند، برای هیدروژن زدایی و کراکینگ توسط اتواکسیدهای فلزی (فلزات قلیایی) تحت تأثیر قرار می‌گیرند، آلومینا در pH های مختلف ساختمان‌های متفاوتی را به وجود می‌آورد و اثر ترکیب شیمیایی، pH محیط، غلظت و ترکیب فاز، فعالیت و پایداری کاتالیزور را تحت تأثیر قرار می‌دهد.

مطالعه فعال سازی و پایداری حرارتی کاتالیزورهای آلومینا- کرومیا نشان می‌دهد که فعالیت کاتالیتیکی تبدیلات حرارتی سیستم های تهیه شده از طریق غوطه‌ورسازی هیدروکسیدهای آلومینیوم در محلول اسید کرومیک (هیدروژناسیون اتیلن) ایجاد و پایداری حرارتی این کاتالیزورها در درجه حرارت‌های بالا به شدت تحت تأثیر قرار می‌گیرند. سولفیدها مانند اکسیدها می‌توانند با آلومینا مخلوط و به عنوان کاتالیزور به کار روند. این کاتالیزور با ۷۵٪ آلومینا و ۲۵٪ سولفید آهن در بازیابی گوگرد از دی اکسید گوگرد موجود در ضایعات گازی (Wasted Gas) استفاده می‌شوند، در عمل، هر ترکیبی را نمی‌توان به عنوان کاتالیزور به کار برد. چرا که اغلب مواد مانند آلفا- آلومینا دارای سطح مؤثر کم هستند و برعکس لا- آلومینا که جامدی با ذرات خیلی ریز می‌باشد، دارای سطح مؤثر بسیار زیادی است و بیشتر استفاده دارد. سطح مؤثر زیاد در یک کاتالیزور به علت وجود ذرات بسیار ریز و در عین حال متصل به هم است.

برای تهیه کاتالیزور آلومینا معمولاً از دو روش استفاده می‌شود:

- افزودن آمونیاک به محلولی از نیترات آلومینیوم
- تهیه آلومینات سدیم از افزودن سود به پودر آلومینیوم و اسیدی کردن آن.

در هر دو روش رسوبات ژلاتینی $Al(OH)_3$ به دست می‌آید که پس از شستشو و خشک نمودن رسوبات عمل کلسیناسیون (در درجه حرارت مناسب) صورت گرفته و کاتالیزور فعال آلومینا تهیه می‌گردد.

مشخصات و نکات کلیدی در انتخاب کاتالیست ها

یک کاتالیزور معمولاً از دو قسمت اصلی تشکیل شده است:

نگهدارنده (Support)

مکان‌های فعال (Active Sites)

اغلب اجزا فلزی روی سطح یک نگهدارنده، آزاد می‌شوند تا منجر به تشکیل کاتالیزور گردند، این اجزا فلزی تقریباً 25 \AA قطر دارند و چهل درصد از اتم‌های آزاد در بالای سطح مستقر هستند. فرآیند پخش این اجزای فلزی، باعث جلوگیری از آمیختن و ترکیب شدن آنها با یکدیگر می‌شود. یکی از مهم‌ترین مخلوط‌ها، استفاده از $CoO-MoO_3$ بر روی پایه آلومینا است که به طور وسیعی در صنعت کاتالیتیکی H_2S زدایی استفاده شده است. در تهیه این کاتالیزور اثرات مختلف غلظت‌های متفاوت اکسیدهای فلزی تحت مطالعه قرار گرفته است.

از کلسیته کردن اکسید کبالت، اکسید مولیبدن و آلومینا در درجه حرارت $500-900 \text{ }^\circ\text{C}$ واکنش اکسایش مولول CoO به Co_3O_4 و کاهش (احیا)، MoO_3 به MoO_3-X انجام می‌شود و سرانجام مولیبدات-کبالت ایجاد می‌شود. یون‌های فلزی کبالت و نیکل نیز می‌توانند به عنوان ترقی دهنده (Promoter) کاتالیزورهای آلومینا مورد استفاده قرار گیرند. موقعیت این یون‌های فلزی، به شدت به درجه حرارت بستگی دارد. مشخص شده است بعد از کلسیناسیون تا حرارت $500 \text{ }^\circ\text{C}$ کبالت و نیکل هنوز خارج از شبکه آلومینا قرار دارند در حالی که در درجه حرارت $650-700 \text{ }^\circ\text{C}$ موجب قرار گرفتن این یون‌ها در لایه‌های داخلی آلومینا می‌شود و در نتیجه باعث تغییر وضعیت مکان‌های اسید لوئیس می‌گردند. آزمایشات نشان داده است که از غوطه‌ورسازی آلومینا در محلول کبالت یا نیکل، تغییری در اسیدیته سطح آن صورت نمی‌گیرد. مشخصات کلیدی در انتخاب کاتالیست‌ها عبارتند از:

سطح فعال^۱: که رابطه مستقیم با تعداد مکان های فعال دارد و بمرور زمان، با استفاده در بسترهای کاتالیستی کاهش میابد.

توزیع حجم سوراخ^۲: سوراخ های ماکرو بسیار مهم بوده و نفوذ توده ای جهت دستیابی به مکان های فعال با این پارامتر رابطه مستقیمی دارد.

خواص مکانیکی و فیزیکی: مقاومت مناسب در برابر سایش و خرد شدگی در تعیین کاتالیست اهمیت دارد.

جدول ۴-۱ مشخصات کاتالیست های مورد استفاده در واحدهای بازیافت گوگرد

DESCRIPTION

CLAUS CATALYST FOR H₂S/SO₂ CONVERSION

AL₂O₃ CONTENT > 99.7 WT% , Na₂O<0.24 WT%
 LOSS ON IGNITION AT (1000 °C-300 °C) < 5 WT%
 PORE VOLUME >1 μM 0.15 CM³/G , PORE VOLUME >75 μM 0.2 CM³/G
 NORMAL OPERATING CONDITION
 TEMP:190- 400 °C,PRESSURE :14.7– 22 PSIA ,SPACE VELOCITY:1200 HR⁻¹
 BULK DENSITY 0.68 KG / L , SURFACE AREA ≥ 340 M² /GR
 ATTRITION LOSS LESS THAN 1 % , DIMENSION (BALL SIZE) 4 – 6 MM
 AVERAGE CRUSHING STRENGTH > 14 DAN

ادامه جدول ۴-۱

DESCRIPTION

CLAUS CATALYST FOR COS / CS₂ HYDROLYSIS

HYDROLYSIS WITH THE FOLLOWING CHARACTERISTICS :
 AL₂O₃ AND INORGANIC PROMOTER > 90 % WT
 LOSS ON IGNITION AT 1000 °C < 4 % WT ,SURFACE AREA 240-250 M²/GR
 BULK DENSITY 0.72- 0.8 GR/CC , AVERAGE CRUSHING STRENGTH > 9 KG
 ATTRITION LOSS < 1 % WT, DIMENTION (BALL SIZE) : 4-6 MM

-
1. Surface Area
 2. Pore Volume Distribution

شرکت های گوناگون در دنیا، کاتالیست های بازیافت گوگرد را با نام های تجاری مختلف تولید می نمایند، در این میان شرکت هایی نظیر:

(S-201/S-2001), BASF (DD-431/S-100/S-100SR/S-400), Axens (CR/CR3S)
UOP/Eurosupport و همچنین Porocel (Maxel727) با توجه به کیفیت و سهم در اختیار بازار از اهمیت بیشتری برخوردار می باشند.

علاوه بر کاتالیست های متداول کلاوس (آلومینای فعال)، کاتالیست های ویژه و بهبود یافته نیز با کاربردهای مختلف تولید می شود، کاتالیست های جذب کننده اکسیژن، مقاوم در برابر ترکیبات آروماتیکی و سولفات شده و نیز فعال شده با تیتانیوم در واحدهای بازیافت گوگرد و واحدهای تکمیلی کلاوس، امروزه کاربرد فراوانی یافته اند.

با توجه به انواع مختلف (سایزهای متفاوت) و نیز سرعت گاز در بسترهای کاتالیستی و افت فشار مجاز بسترها معمولاً سایز 3×6 MESH انتخاب می گردد، استفاده از سایزهای دیگر می تواند به طور نامناسبی افت فشار را افزایش داده و یا باعث عدم کاتالیز واکنشگرها شود.

برخی از شرکت ها استفاده از یک نوع کاتالیست در بسترها را توصیه می نمایند و ادعا دارند که کاتالیزور تولیدی توانایی هیدرولیز همزمان ناخالصی ها (CS₂, COS) تولید گوگرد (واکنش H₂S, SO₂) را دارد. بعنوان مثال شرکت Axens تولیدکننده کاتالیست و جاذبها (Adsorbents) از این دسته است، این شرکت با تولید کاتالیزوری با نام تجاری CR-3S که هم اینک در بعضی از پالایشگاههای گازی نظیر پارس جنوبی و خانگیران در ایران نیز استفاده می شود، ادعای قابلیت با دیگر تولیدکننده های کاتالیست را دارد.

در واحدهایی که از سه یا چهار بستر کاتالیستی استفاده می کنند، در بسترهای دوم، سوم و چهارم کاتالیستی، تنها از کاتالیزور نوع آلومینا استفاده می شود، در بعضی موارد که از گرم کنند های مجدد مستقیم جهت افزایش دمای گاز ورودی به کنورتورها استفاده می شود و احتمال ورود اکسیژن وجود دارد، کاتالیستهای جاذب اکسیژن کاربرد دارد.

با توجه به نمودار (۱-۴) چنانچه از دو بستر کاتالیستی استفاده شود، راندمان بازیافت گوگرد بیشتر از ۹۶/۵ خواهد بود، چنانچه از سه بستر استفاده شود، این میزان به بیشتر از ۹۸٪ خواهد رسید.

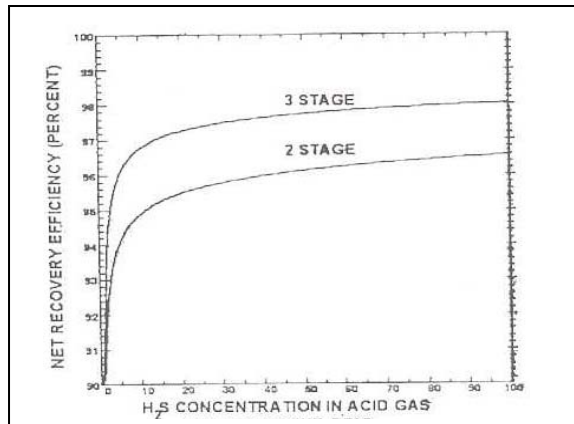
اگرچه میزان بازیافت گوگرد در بستر سوم کاتالیستی بسیار کم است، اما با توجه به ملاحظات زیست محیطی و شیفیت بار تولید گوگرد از بستر اول به بسترهای دوم و نهایتاً سوم با توجه به زمان و عمر کاتالیست ها، وجود آن ضروری است.

دما در طی بستر کاتالیستی افزایش خواهد یافت، چون واکنش های هیدرولیزی کلاوس ، COS₂ و گرمازا می باشد، بطور معمول، دما حدود ۸۰ تا ۱۸۰ درجه سانتیگراد در کنورتور اول و ۱۵ تا ۲۵ درجه سانتیگراد در کنورتور دوم و ۲/۵ تا ۹ درجه سانتیگراد در کنورتور سوم افزایش پیدا می کند.

بعلت افت حرارتی در کنورتور سوم، معمولاً اختلاف دمای ثبت شده بسیار کم است. معمولاً کنورتورهای کاتالیستی برای شرایط عملیاتی ۱۰۰۰ تا ۲۰۰۰ فوت مکعب بر ساعت گاز پروسس، به ازای هر فوت مکعب کاتالیست طراحی می شوند، با در نظر گرفتن افت فشار، عمق طراحی بین ۳ تا ۵ فوت در نظر گرفته می شود، دانسیته کاتالیست مورد استفاده ۴۵ تا ۵۳ پوند بر فوت مکعب و دانسیته ساپورت حدود ۸۴ تا ۱۰۰ پوند بر فوت مکعب است. خروج کاتالیست از بستر می تواند باعث بسته شدن تجهیزات پایین دست از جمله تیوب های کندانسورها شود و فلسفه Cloth Screen توجیه می شود. معمولاً برای ورودی کنورتورها، توزیع کننده مناسب در نظر گرفته می شود ، برای واحدهای تولیدی کوچک، گاهی کنورتورهای عمودی نیز طراحی و نصب می شوند.

استفاده از مواد رفرکتوری خصوصاً هنگامی که احیاء کاتالیست صورت می پذیرد، ضروری است، تمهیدات افزایش دما نیز باید در نظر گرفته شود، خروجی های لازم جهت فلاش کردن مخزن نیز باید تعبیه شود.

تقریباً در چند اینچ اول بستر کاتالیستی (3-4") واکنشها، تکمیل می گردد، ولی چون واکنشها تعادلی می باشند تا خارج شدن گوگرد از بستر، واکنش بخوبی صورت نمی پذیرد ، هر چه افزایش دما، از بالای کاتالیست ها بطرف پایین هدایت شود، نشان دهنده خراب شدن (غیرفعال شدن) کاتالیست های بالایی می باشد، در بعضی طراحی ها در بالای کاتالیزورها از یک نوع مواد محافظت کننده کاتالیزور به ضخامت حداقل سه اینچ جهت توزیع یکنواخت گاز استفاده می شود (این مواد محافظ می تواند عمر کاتالیست را زیاد کند) ، معمولاً منحنی تغییرات دما در طول بستر کاتالیستی و افت فشار معیار مناسبی برای اطمینان از صحت عملکرد کاتالیزورها است.



نمودار ۱-۴ میزان بازیافت گوگرد تابعی از غلظت گاز اسیدی (دو یا سه مرحله کاتالیتیکی) در بسترهای کاتالیستی، کاتالیست ها بر روی مواد نگهدارنده مانند توپک‌های سرامیکی خنثی (Inert Balls) یک دوم اینچی و زین اسبی‌های سرامیکی (Intalox Saddles) اینتالوکس یک و نیم اینچی قرار می‌گیرند. جهت جلوگیری از خروج ذرات کاتالیست از بستر توری‌های از جنس فولاد زنگ نزن (Mesh Cloth Screen) استفاده می‌شود. اندازه سوراخ این توری‌ها جهت جلوگیری از خروج کاتالیست تعیین می‌شود.

دلایل کاهش فعالیت کاتالیزورهای کلاوس (آلومینا)

کاهش فعالیت کاتالیست‌های واحد بازیافت گوگرد ناشی از تغییرات ساختاری^۱ و یا مواد آلوده کننده^۲ می‌باشد، تغییرات ساختاری غیر قابل بازگشت بوده ولی کاهش فعالیت کاتالیست‌ها ناشی از وجود مواد آلوده کننده در اکثر موارد برگشت پذیر می‌باشند.

تغییرات ساختاری (غیر قابل بازگشت)

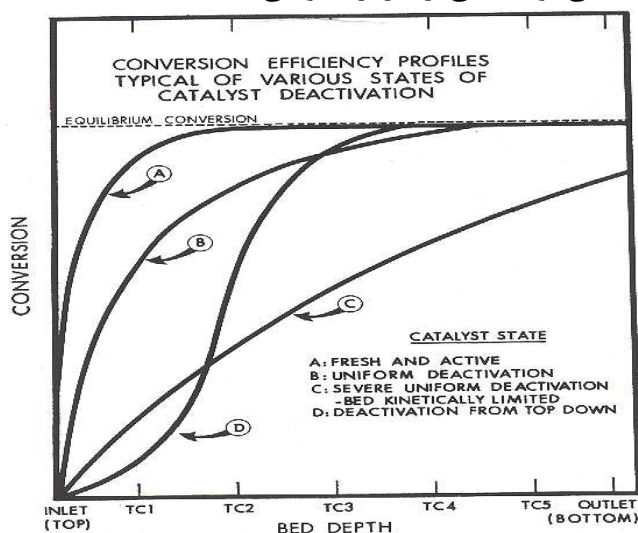
کاهش سطح و مکان فعال بعلت افزایش دما، باعث آتش‌گیری سطح و تغییر فاز آلومینا می‌شود، همچنین اثر بخار، فشار و دمای زیاد، باعث کاهش سطح فعال کاتالیست می‌شود.

آلوده کننده‌های کاتالیست (اکثر اوقات قابل بازگشت)

بلوکه شدن نقاط فعال توسط نمک‌ها، مواد نسوز و...، یا وجود کربن، گوگرد و سولفات‌ها شدن. کربن به سه صورت می‌تواند کاتالیست را غیر فعال نموده و یا فعالیت آن را کاهش دهد: دوده، آروماتیک‌ها و آمین، اما فقط کاهش فعالیت کاتالیست با دوده (Soot) توسط روش شستشو با گوگرد مایع (Sulphur Wash) قابل برگشت می‌باشد و غیر فعال شدن با آروماتیک‌ها و

1. Structural
2. Contamination

آمین بازگشت ناپذیر است. چنانچه کاهش فعالیت کاتالیست ها ناشی از گرفتگی نقاط فعال کاتالیست ها با گوگرد مایع و یا جامد باشد، بطور کامل توسط شوک های حرارتی قابل بازگشت می باشد. سولفات شده شدن بطور جزئی با افزایش میزان H_2S بصورت پیوسته در حین تولید قابل بازگشت است. نمودار (۲-۴) کاهش کاتالیست در دسته بندی های مختلف رانشان می دهد، غیر فعال شدن یکدست می تواند ناشی از کارکرد طولانی مدت کاتالیست باشد (منحنی B).



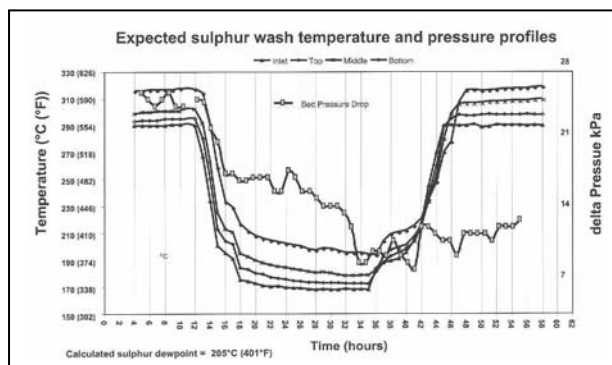
نمودار ۲-۴ انواع مختلف افت فعالیت کاتالیزورها در تبدیل واکنش کلاوس

بنابراین بر اساس یک تقسیم بندی، می توان علل متنوع غیر فعال کردن کاتالیست ها را بصورت ذیل نام برد:

آلودگی توسط دوده (Soot)

آلودگی با دوده، باعث افزایش افت فشار در بستر کاتالیستی و کاهش فعالیت کاتالیزور می شود، آلودگی با دوده می تواند توسط ناقص سوزی هیدروکربورها در کوره واکنش در اثر عدم راه اندازی مناسب و یا بکارگیری نامناسب مشعل راه اندازی در هنگام خوابانیدن واحد و یا راه اندازی اولیه باشد، مشکلات مکانیکی مشعل های گازاسیدی، مشعل اصلی و عدم اختلاط مناسب هوا با گاز نیز از جمله عوامل تولیدکننده دوده هستند، از طرفی با توجه به دمای کم کوره های واکنشی که خوراک گازاسیدی رقیق دارند (کمتر از ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد)، تشکیل دوده حتمی است، در واحدهایی که از کوره های کمکی با سوخت گاز و استفاده از روش مستقیم حرارتی برای گرم کردن گاز پروسس، استفاده می شود، شانس وجود دوده در بسترهای کاتالیستی دوم و سوم نیز

زیاد می شود. پوشش های شیشه ای^۱ ناشی از ورود آمین به بسترهای کاتالیستی، محصولات کراکینگ آروماتیک ها^۲ و کربن پودری^۳ ناشی از وجود دوده، فرم های مختلف آلودگی و کاهش فعالیت کاتالیزورها با کربن می باشند، در این تقسیم بندی، کربن پودری را می توان از سیستم جدا نمود و انواع دیگر کربن باعث کاهش غیر قابل بازگشت فعالیت کاتالیزورها می شوند. شستشو توسط گوگرد مایع^۴ وقتی که کربن پودری یا کربن بصورت عنصری روی بستر کاتالیستی نشسته باشد، جهت کاهش افت فشار بوجود آمده و بازگشت نسبی فعالیت کاتالیست ها استفاده می شود. کارکرد در دمای پایین (زیر نقطه شبنم جریان گاز پروسس) باعث شستشوی کربن المنتهی از بستر کاتالیستی توسط گوگرد مایع می شود، برای استفاده از این روش، باید اثرات افزایش وزن گوگرد مایع بر بستر، افت فشار ایجاد شده توسط گوگرد مایع، کیفیت گوگرد تولیدی در طول شستشو با گوگرد مایع، اثر عملیات گرم کردن مجدد و قابلیت بازگشت آن را مد نظر داشت، نمودار (۳-۴) مثالی از روش مذکور را نشان می دهد، اگر چه متخصصان امر تولید گوگرد با روش کلاوس، این روش را توصیه می نمایند اما بکارگیری آن مستلزم انجام محاسبات کافی و اطمینان از دقت اندازه گیریها و ... می باشد.



نمودار ۳-۴ نمودار تیپ برای شستشو با گوگرد مایع (Sulfur wash)

نشست گوگرد مایع و بلوکه شدن (Deposition & Blockage).



1. Glassy coating (Amines)
2. Cracking products (BTEX)
3. Powdery carbon (Soot)
4. Sulfur wash

گوگرد بصورت بخار و مایع، می تواند باعث کاهش فعالیت کاتالیست ها شود، رسیدن به سطح تعادل توسط بخار گوگرد باعث محدودیت سینتیکی تولید گوگرد می شود، این مشکل غیر قابل اجتناب و کاملاً بازگشت پذیر می باشد.

یکی دیگر از عوامل مهم کاهش فعالیت کاتالیستها، بسته شدن سوراخهای کاتالیست ها^۱ و نشست گوگرد مایع در نقاط فعال کاتالیزور می باشد، میعان شدن بخارات گوگرد در سطح کاتالیست و داخل خلل و فرج آن حتی در دماهای بالاتر از نقطه شبنم نیز می تواند صورت پذیرد.

علاوه بر این، وجود ترکیبات نیتروژنی نیز می تواند باعث بسته شدن خلل و فرج شود، این پدیده وقتی اتفاق می افتد که ورود آمین به واحد بازیافت گوگرد داشته باشیم، و یا در ترکیب گاز ورودی آمونیاک وجود داشته باشد. تشکیل نمک های آمونیوم در دسرهای زیادی در بستریهای کاتالیستی، کندانسورها و خطوط انتقال ایجاد می کند که کاهش دمای کوره واکنش، این پدیده را تشدید می کند، اغلب بسته شدن مسیرها غیر قابل بازگشت می باشد.

چون مولکولهای گوگرد مایع به اندازه کافی بزرگ هستند می توانند در طی عملیات کمتر از نقطه شبنم باعث گرفتگی سوراخ های کاتالیست شوند، این مشکل با شوک گرمایی^۲ به طور کامل بازگشت پذیر می باشد.

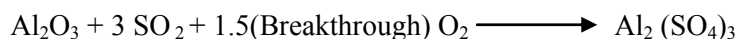
از انجاییکه انسداد خلل و فرج ناشی از نشست گوگرد، نمک های آمونیوم و دیگر آلوده کننده ها واقعاً غیر قابل برگشت هستند، بایستی مراقبت های مخصوص جهت جلوگیری از هرگونه نوسانات شدید عملیاتی که بر بستر عملیاتی اثر می گذارد جلوگیری کرد، از جمله راهکارهای معمول، نصب مش بر روی جداکننده میعانات گاز اسیدی و تغییر در نوع طراحی مشعل است.

سولفات شدن (Sulphation)

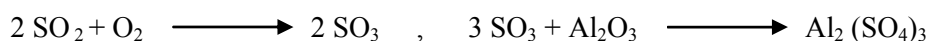
واکنش SO_3 با آلومینا می تواند سولفات آلومینیوم تولید نماید، همچنین سولفات شدن مکانهای فعال کاتالیست می تواند بوسیله جذب شیمیایی SO_2 بر روی یونهای اکسیژن و یا گروههای هیدروکسیل سطح کاتالیست رخ دهد و یا ناشی از واکنش SO_3 و گازهای گوگرد با سطح آلومینا باشد.

1. Pore Blockage
2. Heat soaking

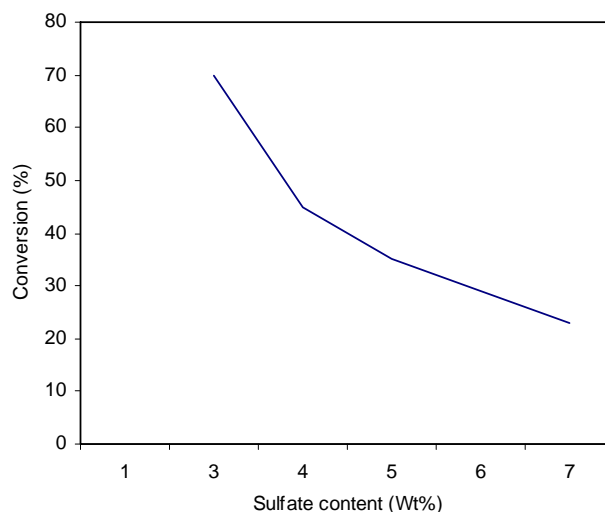
تشکیل حدود ۱/۵ تا ۲ درصد سولفات در حالت تعادلی غیر قابل اجتناب می باشد، مولکولهای سولفات مکان های فعال کاتالیست را پوشانده و فعالیت آن را کاهش می دهند. واکنش اصلی سولفات شده بصورت زیر است:



باتوجه به این واکنش بالا، نیازی به تشکیل SO_3 نمی باشد و برای سولفات شده کاتالیست حضور SO_2 و اکسیژن اضافی، کافی می باشد. از طرفی وجود SO_2 و اکسیژن اضافی قبل از رسیدن به بستر کاتالیستی می تواند باعث تشکیل SO_3 شده و با تشکیل سولفات آلومینیوم، کاتالیست ها را غیرفعال کند.

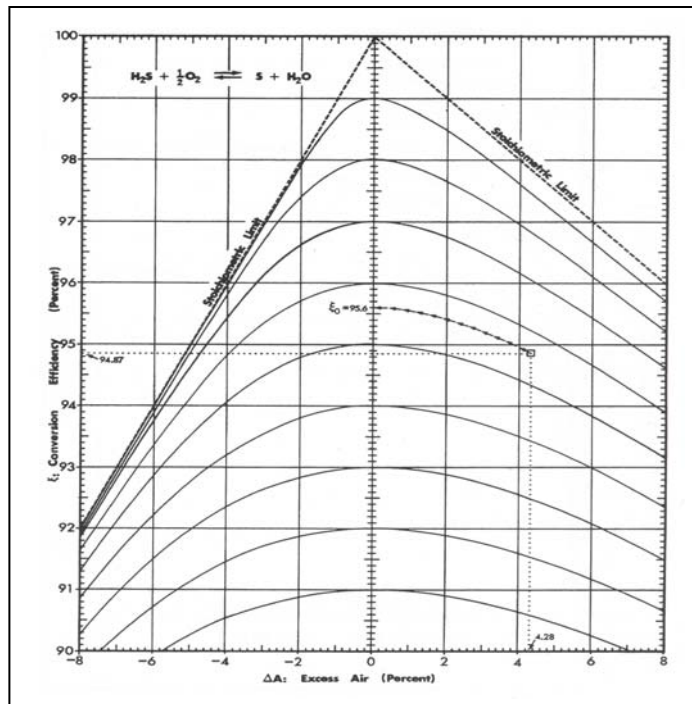


سولفات شده کاتالیستها پدیده ای (نه بطور کامل) بازگشت پذیر است. غالباً سولفات تشکیل شده بعلت اکسیژن اضافی در هنگام راه اندازی و یا از سرویس خارج کردن واحد، بوجود می آید، بنابراین کنترل میزان اکسیژن جهت بهبود عملکرد کاتالیست ها ضروری است. سولفات شده در اثر ورود اکسیژن از کوره واکنش و یا کوره های کمکی اتفاق می افتد، جذب SO_2 بر روی سطح کاتالیست آلومینا یک جذب شیمیایی است و سولفات تشکیل شده روی مکانهای فعال می نشیند، سولفات شده کاتالیست ها مهمترین پدیده در کاهش فعالیت کاتالیستها می باشد. نمودار (۴-۴) اثر میزان سولفات شده را بر روی کاهش میزان راندمان تولید گوگرد نشان می دهد.



نمودار ۴-۴ اثر سولفات‌ها شدن کاتالیزور در کاهش تبدیل واکنش (راندمان)

بنابراین بطور خلاصه می توان گفت، روشهای گرم کردن مستقیم در کنورتورهای دوم و سوم، کنترل ضعیف عملیات در از سرویس خارج شدن واحد، هوای اضافی در طی عملیات (SO_2) و وجود اکسیژن اضافی در محدوده 0-300 ppm که باعث تشکیل ۳ تا ۴ درصد سولفات می شود، از مهمترین عوامل تشدید اثرات سولفات‌ها شدن کاتالیست‌ها می باشد. نمودار (۴-۵) اثرات وجود هوای اضافی را بر کاهش راندمان بازیافت گوگرد نشان می دهد، این نمودار نشان می دهد، افزایش یک درصد اکسیژن اضافی باعث کاهش گوگرد تولیدی به میزان نیم درصد در واحدی می شود که راندمان اولیه آن ۹۸ درصد است (بطو معمول راندمان واحدی با سه بستر کاتالیستی ۹۸ درصد و یا بیشتر است)، این پدیده علاوه بر هم زدن تعادل‌های واکنش، باعث خروج اکسیژن و سولفات‌ها شدن کاتالیست‌ها خواهد شد (Oxygen Breakthrough). مشعل‌های نامناسب و عدم اختلاط مناسب هوا و گاز اسیدی می تواند باعث ایجاد اکسیژن آزاد در سیستم شود، شرایط بحرانی، در طی راه اندازی واحد و یا از سرویس خارج شدن آن بوجود می آید، هنگامی که گوگرد در حضور مقدار زیادی اکسیژن قرار گرفته و احتراق سریع، باعث بوجود آمدن حجم زیادی سولفات روی کاتالیزورها می شود، این پدیده می تواند به جریانهای خروجی از مبدل‌های کاتالیستی منتقل شود. مطابق نمودار (۴-۴) افزایش سولفات‌ها به ۶ تا ۷ درصد وزنی، می تواند کاهشی معادل ۷۰ درصد در راندمان کاتالیست‌ها را بدنبال داشته باشد، بنابراین پایش دقیق این پدیده ضروری است.



نمودار ۵-۴ حساسیت بازده تبدیل واحد بازیافت گوگرد در موازنه هوا و گاز اسیدی

✚ خسارت های فیزیکی (Physical Damage)

خسارت های فیزیکی ناشی از حمل و نقل نامناسب و یا فرسایش حرارتی، کاهش فعالیت کاتالیست ها را بدنبال دارد. فرسایش حرارتی طبیعی، تابعی از مدت زمان و درجه حرارت می باشد، بطور مثال در یک واحد نمونه، در بهترین حالت سطح موثر کاتالیست های بستر اول بعد از دو سال به ۱۸۰ متر مربع برگرم کاتالیست می رسد، که این مقدار برای کنورتور سوم ۲۰۰ می باشد، یعنی بترتیب ۳۰ و ۲۵ درصد از سطح فعال کاتالیست ها کاسته می شود. فرسایش حرارتی سریع هنگامی اتفاق می افتد که دمای بستر کاتالیستی از حد مجاز بالاتر رفته و این عمل در طی از سرویس خارج شدن واحد و یا عملیات افزایش دما (Burn Off) می تواند بوجود آید.

گاهی اوقات با توجه به سوختن کربن و گوگرد در بستر کاتالیستی (وجود اکسیژن اضافی) دمای بسترها می تواند به بیشتر از ۶۰۰ درجه سانتیگراد افزایش یافته که این امر باعث کاهش دائمی سطح فعال کاتالیست ها (غیرقابل بازگشت) خواهد شد این پدیده در مدت زمان کمتر از یک

ساعت اتفاق می افتد، علاوه بر این، خسارت های وارده به ترموکوپل ها و دیگر تجهیزات کنترلی نیز جدی است. طریقه بارگیری نیز می تواند خسارات زیادی به کاتالیزورها وارد کند، روش اصلی بارگیری کاتالیستها استفاده از سیستم نیوماتیکی شارژ می باشد، باید توجه شود هنگام شارژ و صاف نمودن سطح کاتالیست ها از وسایل توزیع کننده بار استفاده شود تا از فشار نقطه ای و خرد شدن کاتالیست ها جلوگیری شود.

➤ آلودگی با هیدروکربورهای سنگین (Hydrocarbon Contamination).

چنانچه کاتالیست ها در معرض خسارات فیزیکی و یا آلودگی توسط آروماتیک ها بویژه BTEX قرار گیرند، بطور غیر قابل بازگشت فعالیت خود را از دست می دهند. آلودگی با هیدروکربورهای سنگین بویژه آروماتیک ها، از عوامل مهم کاهش فعالیت کاتالیزورها می باشد، معمولاً در واحدهایی که گاز اسیدی، غنی از مواد هیدروکربوری می باشد این پدیده تشدید می شود، Benzene, Toluen, Ethyl Benzene, Xylen, مهمترین مواد آروماتیکی می باشند که تقریباً در تمامی گازهای اسیدی منطقه خاورمیانه وجود دارند. آزمایشات و تحقیقات انجام گرفته نشان می دهد، مقادیر بسیار کم از این آروماتیک ها، می تواند فعالیت کاتالیزورها را بسیار سریع کاهش دهد.

➤ فرسایش حرارتی

از آنجاییکه فرسایش حرارتی طبیعی یک شرط اجتناب ناپذیر برای کاتالیست های واحد بازیافت گوگرد می باشد، کاهش فعالیت منتج از حرارت، یک امر طبیعی بهنگام در سرویس بودن کاتالیست ها می باشد ولی فرسایش حرارتی سریع که از تغییرات دمای بسیار بالا ناشی می گردد، بایستی مورد توجه قرار گیرد و در طی عملیات در بسترهای کاتالیستی از آن جلوگیری بعمل آید، بعنوان مثال امروزه احیاء کاتالیست ها بوسیله عمل Burn Off توصیه نمی شود زیرا اغلب تاسیسات کوچک، فاقد سیستم کنترلی مناسب برای رصد میزان اکسیژن و در نتیجه کنترل نامناسب شعله برای نرسیدن به حداکثر دمای ۴۷۰ درجه سانتیگراد برای کاتالیست ها می باشند، از کنترل خارج شدن دما معمولاً در طی راه اندازی و یا از سرویس خارج شدن واحد رخ می دهد، این پدیده شعله ور شدن گوگردهایی است که بطور مناسبی از بستر کاتالیست ها تخلیه نشده اند را بدنبال دارد. هنگام گوگرد سوزی مقادیر زیادی حرارت با سرعت زیاد آزاد می گردد و چون آلومیناتیک عایق حرارتی بسیار خوبی است، شرایط ایده آلی برای ایجاد نقاط داغ و ایزوله شده با دمای خیلی زیاد در بستر ایجاد می شود، بعلت خاصیت عایق بودن آلومینا، این دماهای مخرب، اغلب آشکار نمی شوند، در این شرایط از بخار سرد کننده زیادی برای کنترل شرایط استفاده می گردد که بخار خود سهمی در کاهش سطح فعال کاتالیست و غیرفعال کردن

آن ایفا می نماید، البته ریشه این مشکل، پاک نکردن بستر کاتالیست از گوگرد و یا دفع محدود گوگرد از کاتالیست ها می باشد، برای جلوگیری از کاهش زیاد سطح فعال بعلت تغییر فاز آب پایه ، از تزریق بخار آب به بستر کاتالیست در دماهای کمتر از ۱۷۵ درجه سانتیگراد باید جلوگیری نمود.

نکاتی در خصوص جلوگیری از کاهش فعالیت کاتالیست ها

برای جلوگیری از کاهش فعالیت کاتالیزورها رعایت موارد زیر می تواند به میزان زیادی موثر باشد:

- ۱- از بکارگیری جریانهای گازی کمتر از دماهای عملیاتی خودداری شود، در شرایط بسیار سرد، تشکیل سولفات و نشست گوگرد، فعالیت را کاهش می دهد.
- ۲- از اکسیژن اضافی در جریان گاز، حتی در مقادیر کم (50 ppm) باید جلوگیری شود، در این شرایط تشکیل سولفات حتمی است.
- ۳- از ورود هیدروکربورها و آمین به بسترهای کاتالیستی جلوگیری بعمل آید، در صورت بروز این پدیده، گرفتگی خلل و فرج کاتالیست ها با کربن غیر قابل اجتناب است، در این شرایط فعالیت کاتالیزورها در کمتر از سه ماه می تواند از بین برود.
- ۴- از شرایطی که باعث تشکیل دوده (Soot) یا کربن نسوخته در کوره واکنش و یا کوره های کمکی می شود خودداری شود.
- ۵- از دماهای خیلی زیاد (بیشتر از ۵۰ درجه سانتیگراد) نسبت به شرایط نرمال عملیاتی باید پرهیز شود.
- ۶- تزریق آب در دماهای پایین باعث تخریب سطح فعال کاتالیست می شود، از تزریق بخار آب در دماهای پایین باید بشدت خودداری شود، این عمل می تواند باعث هیدراسیون حرارتی سطح فعال کاتالیست شود.

روش احیاء کاتالیست آلومینا (Regeneration)

تا چندسال قبل، روش قابل قبول برای بازیافت فعالیت کاتالیزورهای واحد کلاوس، روش Burn-Off بود، اساس کار در این روش ، افزایش دمای بستر کاتالیستی به بیشتر از ۴۰۰ درجه سانتیگراد برای حذف هرگونه آلودگی با کربن و گرفتگی توسط گوگرد استوار است، معمولاً استفاده از این روش در دو حالت زیر انجام می شود.

➤ کاهش راندمان واحد بازیافت گوگرد

➤ آماده سازی واحد برای کار تعمیراتی بمنظور جلوگیری از مشتعل شدن گوگرد داخل

سیستم.

مطابق دستورالعمل ذیل Burn-off صورت می پذیرد:

۱- افزایش دمای کنورتورها ۳۰ تا ۴۰ درجه سانتیگراد بالاتر از حد نرمال بمدت ۱۲ تا ۲۴ ساعت.

۲- کاهش ظرفیت واحد تا ۳۰ درصد حالت نرمال عملیاتی .

۳- قطع گاز اسیدی به واحد و روشن نمودن مشعل راه اندازی و افزایش میزان هوا جهت تبدیل تمام H_2S و SO_2 .

۴- باز نمودن بخار و یا نیتروژن به محفظه ها (Snuffing) جهت جلوگیری از Overheat شدن.

در طی عملیات و در پی قطع جریان گاز اسیدی، دمای بسترها از ۱۵۰ تا ۲۰۰ درجه سانتیگراد نباید کمتر شود و در حد ۳۰۰ تا ۴۶۰ درجه سانتیگراد نگهداری شود، دمای خروجی از کنورتور اول از ۴۴۰ درجه سانتیگراد بیشتر نشود (محدودیت عملیاتی کندانسور)، برای کنترل دما، تغییر میزان سوخت و ثابت نگهداشتن میزان هوا حاصل می شود، برای پایین آوردن دما، گاز را اضافه نموده و بدین ترتیب تمامی هوا اضافه می شود، کاهش شعله مشعل راه اندازی و افزایش هوا تا اطمینان از اینکه هیچگونه گوگردی در سیستم نیست، انجام شود. در این حال، می توان افزایش دمای کنورتورها به ۳۰۰ درجه را با هوای اضافی ایجاد نمود، اگر واحد نیاز به تعمیرات دارد با جریان هوای ۲۵ درصد کنورتورها خنک شده و در غیر اینصورت به آرامی و با قطع مشعل ها خنک شود، باز نمودن فشار کندانسورها به هوای آزاد بعد از کاهش فشار بخار کندانسورها . با انجام این روش، معمولاً مشکلات زیادی ، از جمله افزایش دمای بسترهای کاتالیستی به بیشتر از ۶۰۰ درجه سانتیگراد بوجود می آید و در نتیجه از بین رفتن شبکه کریستالی و پودر شدن کاتالیست را بدنبال دارد، پودر حاصله براحتی از داخل بستر عبور کرده، در محللهایی مانند مش کوالیسرها بدام افتاده و باعث کاهش ظرفیت و افزایش فشار سیستم می شود . برای رفع گرفتگی مش ها معمولاً باید واحد از سرویس خارج شود، امروزه در فرآیند Burn off بحث جدی وجود دارد مگر اینکه مانیتورینگ دقیق دما و کنترل مناسب هوای ورودی به سیستم وجود داشته باشد.

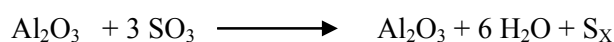
روش احیاء کاتالیست آلومینا (Rejuvenation)

روش دیگری که برای احیاء کاتالیست ها استفاده می شود، Rejuvenation نامیده شود و جهت سولفات زدایی و بازیابی گوگردهای نشسته درخلل و فرج کاتالیست ها، در هنگام عملیات نرمال واحد، استفاده می شود. جهت موثر بودن این روش، مراحل ذیل، باید انجام پذیرد:

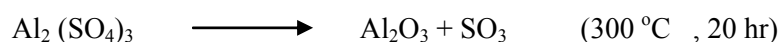
۱- دمای کانورتورها حدود ۲۰ تا ۵۰ درجه سانتیگراد بالاتر از سطح نرمال عملیاتی نگهداری شود، پایداری دما مهم است.

۲- نسبت H_2S/SO_2 از میزان نرمال ۲ به ۲/۵ تا ۴ با کاهش میزان اکسیژن افزوده می شود، در این حالت، H_2S اضافی با SO_2 (سولفات جذب شده روی بستر کاتالیستی) واکنش داده و گوگرد تولید می شود.

۳- بطور نرمال در یک پریود زمانی ۱۲ تا ۳۶ ساعته، زدایش گوگرد در کانورتورها صورت می گیرد، زمان حقیقی به میزان سولفات شده بستر کاتالیستی بستگی دارد، بعد از اتمام عملیات نسبت H_2S/SO_2 به مقدار نرمال ۲ برگردانده شده و دماها عملیاتی می شوند. باید توجه داشت که این احیاء شدن دائمی نیست و مجدداً بستر به حالت سولفات شده باز خواهد گشت، در هنگام عمل احیاء باید آنالایزر در سرویس باشد تا دقیقاً نسبت مورد نیاز رعایت شود. در این حالت در Tail Gas از SO_2 All به H_2S All متمایل خواهیم شد، برای کارهای تعمیراتی اگر نیاز به باز شدن درب تجهیزات باشد، بعلت وجود ترکیبات Pyrophoric اشتعال گوگرد انجام می پذیرد، بنابراین باید از گازی خنثی مانند نیتروژن استفاده شود، واکنش زیر اساس کار Rejuvenation را نشان می دهد:



برای انجام کارهای عملیاتی، خصوصاً در کانورتورها و بویژه هنگام خالی نمودن بسترهای کاتالیستی، پس از کاهش ۴۰ تا ۶۰ درجه سانتیگراد دما در ساعت و رسیدن دمای همه بسترها به ۹۰ درجه سانتیگراد، درب مخازن باز می شود، در اینصورت باید توجه داشت که احتمال ایجاد بسته های داغ (Hot Pockets) وجود خواهد داشت و در این صورت، افراد و تجهیزات باید سرعت دور شوند و در هنگام تخلیه استفاده از ماسکهای محافظ ضروری است. در حال حاضر، در واحدهای تولید گوگرد با روش کلاوس، از روش زیرجهت سولفات زدایی استفاده می شود.



فصل پنجم
ذخیره سازی، انتقال،
گاززدایی و دانه بندی
گوگرد

مقدمه

تا سال ۱۹۶۰ بیشتر گوگرد تولیدی در دنیا بصورت توده‌ای حمل می‌شد و این توده گوگرد، مخلوطی از کلوخه، پودر و حتی گوگرد به صورت گرد و غبار بود، نگرانی ایمنی و زیست محیطی، باعث پیشرفت و توسعه تکنیک‌های جدید برای شکل دادن گوگرد به صورت اشکال هندسی شده است. در سال‌های ۷۳-۱۹۷۲، مشکلات محیطی و خطرات انفجار ناشی از توده گوگرد، باعث تحریم حمل آن در ترمینال‌های دریایی در ونکوور کانادا شد و بعد از سال ۱۹۷۳ صادرات گوگرد به صورت توده‌ای^۱ نرم در آمریکا، کانادا و اروپا ممنوع گردید. در این میان، روش‌های دانه بندی گوگرد نیز با توسعه تکنولوژیهای جدید، بروز شده و همچنان توسعه می‌یابند.

ذخیره سازی گوگرد مایع

در کارخانه های تولید گوگرد، گوگرد مایع از نقاط مختلف واحد شامل کنورتورها، کندانسورها و کوالیسرها توسط خطوط دو جداره که انتهای آنها به بازوهای آب بند^۲ (Seal pots) گوگرد متصل می‌باشند، به مخزن ذخیره گوگرد مایع وارد می‌شوند. مخزن تعبیه شده معمولاً می‌تواند تولید حداقل دو روز واحد را در خود ذخیره نماید، طول سیلیپات‌ها بسته به فشار واحد، می‌تواند متغیر باشد، در طراحی های جدید، سیلیپات ها در بیرون مخزن ذخیره سازی گوگرد مایع تعبیه می‌شوند، جهت جلوگیری از جامد شدن گوگرد تمامی خطوط انتقال و مخزن ذخیره سازی توسط بخار با لوله های دوجداره و کویل های بخار گرم نگهداشته می‌شوند.

خطوط ورودی به مخزن گوگرد مایع از لوله های دو جداره که در جداره خارجی آن بخار جریان دارد، تشکیل شده است پیش‌بینی‌های لازم جهت تنش‌های حرارتی، و شیب لازم خطوط به سمت مخزن، بایستی انجام پذیرد، بسته به این که چه مقدار گوگرد مایع، در تجهیزات تولید شود، اندازه خطوط خروجی از کوالیسرها و بقیه مخازن تعیین می‌شود، بطور معمول، ورودی به مخزن گوگرد از W.H.B (یک خط)، کندانسورها (هر کدام دو خط، یکی ابتدا و یکی انتها) و کوالیسرها هر کدام یک خط طراحی می‌شوند، در مدخل ورودی به مخزن جایی که Seal pots نامیده می‌شود، طراحی سیفون مانندی جهت جلوگیری از ورود جریان گاز همراه مایع به مخزن

1. Bulk
2. Seal pot

تعبیه می شود، حداقل طول Seal pot ها توسط فشار سیستم، دانسیته گوگرد در دمای مورد نظر و گراویته (Gravity) تعیین خواهد شد.

بهترین شرایط طراحی برای بازوهای آب بند عبارتند از:

- ۱- کوتاه و تا حد ممکن مستقیم باشد.
- ۲- شیبی حدود 1:50 برای جریان طبیعی گوگرد با گراویته داشته باشد.
- ۳- با بخار و توسط لوله های دوجداره گرم شود.
- ۴- فلنج هایی در تقاطع و یا زانوها برای بازرسی و بازکردن مسیر گرفته شده با میله داشته باشد^۱.
- ۵- شیرهای مسدود کننده برای جداسازی از دیگر مخازن و تجهیزات داشته باشد.
- ۶- باید اندازه لوله ها بسیار بزرگتر از اندازه مورد نیاز باشد، حدود ۲۵٪ لوله بیشتر پر نشود.

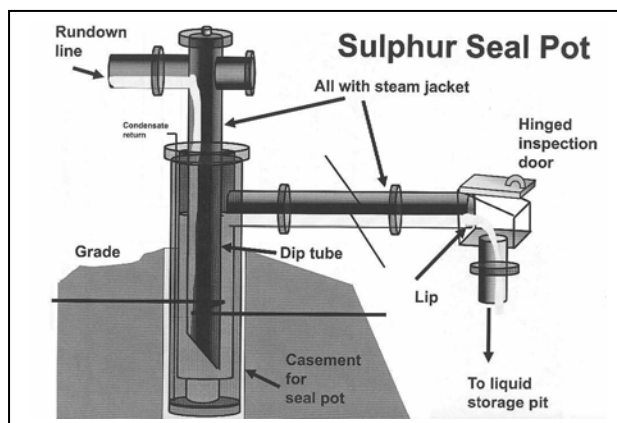
۷- در طراحی آن فشار دمنده هوا در نظر گرفته شود.

در بسیاری از موارد، گوگرد تولیدی توسط پمپ های مخصوص برای گاززدایی و یا جامد نمودن بصورت مستقیم به سمت واحد دانه بندی گوگرد و یا گاززدایی ارسال می شود، سطح مخزن توسط نشان دهنده های سطح و سوئیچ های مربوطه تنظیم می شود و دمای آن را نمایش و ثبت می نماید. دمای مخزن گوگرد $140-155^{\circ}\text{C}$ نگهداشته می شود.

معمولاً طول سیلپات جهت اطمینان ۳۰٪ بیشتر از مقدار تئوری در نظر گرفته می شود، گرم شدن گوگرد مایع تا دمای 175°C ویسکوزیته آن را یکصد برابر افزایش می دهد (چنانچه سولفید هیدروژن و دیگر ترکیبات مشابه موجود نباشد)، از طرفی کاهش دما نیز باعث عدم سیالیت گوگرد خواهد شد. بنابراین کنترل دما در مخزن گوگرد مایع مهم است، کویل های موجود در مخازن گوگرد، هنگام تعمیرات بازدید شده و توسط فشار هیدرواستاتیکی تست می شوند. در طراحی مخزن گوگرد نیازی به آب بندی خاصی جهت مخزن نمی باشد. اما با توجه به بالا بودن آب های سطحی در پالایشگاه های گاز نزدیک دریا و ورود آب به مخزن ذخیره سازی گوگرد مایع و در نتیجه مشکلات خوردگی، کاهش خلوص و... نیاز به آب بندی کامل مخزن ذخیره گوگرد احساس می شود.

در اقتصادی ترین گزینه، پمپ های مخزن گوگرد توسط گوگرد مایع خنک کاری می شوند. در هنگام در سرویس قرار گرفتن پمپ، با بالا آمدن گوگرد اطراف شافت و یاتاقان ها خنک کاری

صورت گرفته و مجدداً گوگرد به مخزن برگشت داده می‌شود. شکل (۵-۱) نمایی از یک بازوی آب بند در واحد بازیافت گوگرد را نشان می‌دهد.



شکل ۵-۱ نمایی از یک بازوی آب بند در واحد بازیافت گوگرد

گاززدایی گوگرد مایع^۱

گوگرد مایع تولید شده توسط فرآیند کلاوس، باید قبل از شکل دادن به صورت جامد، از پلی سولفیدهای هیدروژن و بطور عمده از H_2S عاری شود، گوگرد تولیدی در پروسه کلاوس، حدود 200-300 ppm وزنی گاز سولفید هیدروژن دارد که عموماً به شکل پلی سولفیدهای هیدروژن است.

چهار دلیل که لزوم گاززدایی از گوگرد را اثبات می‌نماید، عبارتند از:

✚ کاهش مسمومیت گوگرد مایع و حذف نگرانیهای زیست محیطی.

✚ کاهش خطر انفجار گوگرد مایع در طی حمل و نقل.

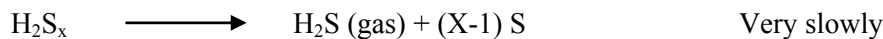
✚ کاهش خوردگی گوگرد مایع.

✚ بهبود (افزایش کیفیت) مشخصات گوگرد جامد و یا دانه بندی شده.

سولفید هیدروژن در گوگرد مایع به صورت محلول و یا بصورت پلی سولفیدهای هیدروژن (H_2S_x) وجود دارد. پلی سولفیدها با صرف زمان اقامت طولانی، هم زدن و کاهش دما، شکسته

می شوند، تجزیه پلی سولفیدها به سولفید هیدروژن با اضافه کردن کاتالیست، می تواند تسریع گردد.

گاز سولفید هیدروژن محلول در گوگرد مایع، می تواند با دفع فیزیکی به فاز گاز آزاد شود. تجزیه پلی سولفیدهای هیدروژن به H_2S و گوگرد، معمولاً بسیار کند صورت می پذیرد:



برای اینکه واکنش فوق با سرعت بیشتری انجام پذیرد، می توان از کاتالیست (آمونیاک)، گاز اکسید کننده (هوا)، هم زدن و یا گاز جارو کننده¹ استفاده نمود، در تمامی سیستم های گاززدایی از گوگرد مایع، یکی از روشهای مذکور استفاده می شود. همانگونه که اشاره شد، اساس فرآیندهای گاززدایی گوگرد، بر آزاد کردن گاز H_2S محلول در گوگرد مایع و تسریع در تجزیه پلی سولفیدهای هیدروژن استوار است. گاز H_2S آزاد شده بایستی به وسیله رقیق کردن با یک گاز شیرین (معمولاً هوا) از بخارات بالای گوگرد مایع، خارج گردد، تجزیه پلی سولفیدها را می توان به وسیله اضافه کردن کاتالیستی مانند NH_3 تسریع کرد. اما اضافه کردن بیش از حد آمونیاک می تواند سبب بروز مشکلاتی، از جمله تولید نمک های آمونیوم شود. در این صورت نمک ها باعث انسداد توری های پمپ، نازل های پاشش، پمپ های گوگرد و لوله های مایع می شوند، وجود نمک های آمونیوم می تواند باعث بروز مشکلاتی در مشعل های گوگرد واحدهای اسید سولفوریک شود. بنابراین استفاده از کاتالیست (NH_3) توصیه نمی شود.

اینکه گوگرد مایع تا چه حدی از H_2S و دیگر ترکیبات پلی سولفیدی، بایستی گاززدایی شود، به ملاحظات ایمنی و زیست محیطی کشورها، بستگی دارد، در کانادا حد مجاز 30 ppm وزنی برای گوگرد جامد در نظر گرفته شده است، این مقدار در کشور آلمان حدود 10 ppm وزنی می باشد، در سایر کشورها مقادیر مشخصی اعلام نشده است.

انتخاب روش گاززدایی از از گوگرد مایع تابع پارامترهای زیر است:

✚ غلظت H_2S اولیه در گوگرد مایع که گاززدایی نشده است.

✚ نسبت H_2S/H_2S_x در گوگرد مایعی که باید گاززدایی بشود.

✚ استفاده و یا عدم استفاده از کاتالیست.

1. Sweep gas

- تعداد مراحل برگشت و درجه هم زدن در هر مرحله.
- میزان اکسیژن در گاز شیرین (و یا گاز عریان ساز در فرآیند شل).
- دمای گوگرد مایعی که گاززدایی می گردد.

گاززدایی گوگرد مایع تا میزان 50-100 ppm وزنی از H_2S با استفاده از وسایل مکانیکی و بدون کاتالیست، نسبتاً آسان است، ولی برای گاززدایی گوگرد مایع تا 10 ppm وزنی از H_2S ، به کاتالیست نیاز می باشد. در برخی فرآیندها نظیر فرآیند شل (Shell)، گوگرد به آسانی توسط هوا و بدون کاتالیست تا میزان مورد نظر (10 ppm وزنی گاز H_2S) گاززدایی می شود. مطالعات انجام گرفته در اروپا توسط شرکت SNEA نشان داده است که گوگرد مایع برای ایمنی در حمل و نقل به شکل مایع، باید تا مقدار 10-15 ppm وزنی H_2S گاززدایی گردد. همچنین توصیه می شود که گوگرد مایع تا حد 10 ppm وزنی H_2S جهت بهبود در عملیات شکل دادن گوگرد و تولید محصول عالی، گاززدایی شود. تکنولوژی هایی که در بصورت تجاری درآمده اند بیشتر با نام های ENERSUL، SNEA، Goar Alisson – D'GAASS، Shell / Jacobs و... توسعه یافته اند.

گاززدایی گوگرد با فرآیند شل^۱

با مراجعه به شکل (۲-۵) مشاهده می شود، عمل گاززدایی گوگرد در داخل مخزن زیرزمینی گوگرد که در تمامی واحدهای تولید گوگرد با روش کلاوس وجود دارد، انجام می پذیرد، جزء کلیدی در این روش، برج دفع است، جایی که گوگرد مایع به وسیله حباب های هوایی که از درون آن می گذرد به شدت هم زده می شود. بالا و پایین این برج باز بوده و طراحی آن به گونه ای است که گوگرد مایع در یک ساعت چندین بار از داخل برج عبور داده می شود. گازی که جهت عمل دفع در برج استفاده می شود، بایستی هوا باشد و نباید از گازهایی مانند CO_2 ، N_2 و گاز خروجی از واحد کلاوس و یا هر گاز دیگری که فاقد O_2 و یا دارای مقدار کمی O_2 است، استفاده شود.

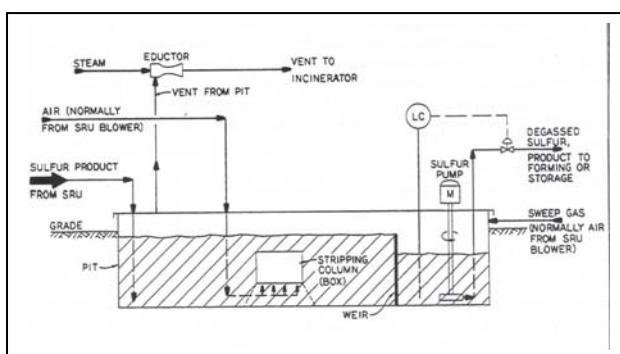
هوا با فشار ترکیبی 50 kpa به برج، تزریق می شود، این هوا معمولاً یک جریان انشعابی از دمنده واحد بازیافت گوگرد، می باشد، حتماً لازم است که از هوا به عنوان گاز عاری ساز استفاده گردد چون اکسیژن موجود در هوا به عنوان یک عامل اکسید کننده به کار می رود، ثابت شده است که وجود O_2 با مقداری از H_2S محلول در گوگرد مایع، اکسیداسیون مستقیم انجام داده و

1. Shell sulfur degasification process

در نتیجه گوگرد تشکیل می‌شود. هوای عریان کننده همراه با یک جریان اضافی هوا در فضای بالای مخزن به عنوان گاز شیرین کننده عمل می‌کنند تا غلظت H_2S در فضای خالی حداکثر کمتر از ۱/۵٪ حجمی H_2S باشد، این مقدار به اندازه کافی از حد پایینی انفجار H_2S در هوا (۳/۵٪ حجمی) کمتر است.

جهت خارج کردن گاز شیرین حاوی H_2S آزاد شده از مخزن و تخلیه آن به زباله‌سوز، از بخار استفاده شده است. محصول گوگرد گاززدایی شده از بالای یک مانع در مخزن به سمت پمپ جریان می‌یابد که براساس کنترل سطح محصول به محل شکل دادن و یا ذخیره گوگرد، پمپ می‌گردد. مزایای مهم فرآیند شل (Shell) عبارتند از:

- ۱- فقط از هوا جهت گاززدایی گوگرد تا میزان 10 ppm H_2S استفاده می‌شود.
- ۲- هیچ نوع کاتالیست یا مواد شیمیایی دیگر در فرآیند استفاده نمی‌شود.
- ۳- عمل گاززدایی در همان مخزنی که گوگرد تولید شده از واحد کلاوس به آن وارد می‌شود، انجام می‌گیرد.
- ۴- معمولاً اندازه مخزن جهت یک روز تولید طراحی می‌شود ولی در صورت نیاز ممکن است بزرگتر باشد.
- ۵- هزینه سرمایه‌گذاری و مخارج سرویس‌های وابسته پایین است. در این روش برای هم‌زدن و تلاطم، گوگرد مایع به اطراف مخزن پمپ نمی‌شود و این باعث صرفه‌جویی در هزینه سرمایه‌گذاری و مخارج برق می‌شود.
- ۶- محصول گوگرد مایع گاززدایی شده خوردگی کمتر تجهیزات و تأسیسات حمل و نقل، انتشار کمتر H_2S در اتمسفر و ایمنی در حمل و نقل و ذخیره‌سازی محصول را در پی خواهد داشت. حداقل بیست پلنت در دنیا از این روش سود می‌جویند.

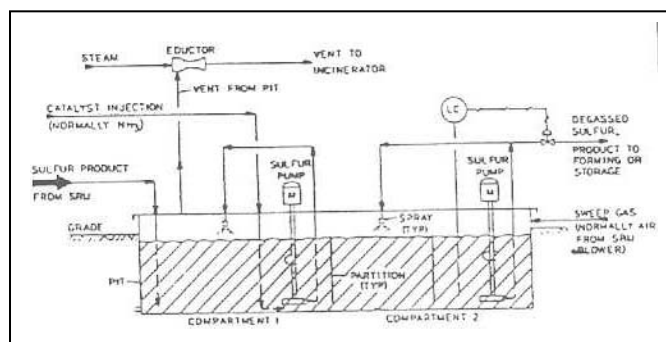


شکل ۲-۵ نمایشی از پروسه گاززدایی از گوگرد با روش شل (Shell)

گاززدایی گوگرد با فرآیند SNEA

گوگرد مایع تولید شده از واحد کلاوس، به بخش اول مخزن گاززدایی که از دو قسمت مشابه تشکیل شده است، جریان می‌یابد، گوگرد مایع در این بخش با پمپاژ، به گردش درآمده و به فضای بالای سطح مایع پاشیده می‌شود. معمولاً کاتالیست (NH_3) به قسمتی که اولین پمپ به گردش درآمده گوگرد قرار دارد، تزریق می‌گردد. سپس گوگرد به قسمت دوم جریان یافته و دوباره به وسیله پمپ به گردش درآمده و به فضای خالی پاشیده می‌شود. سرانجام گوگرد مایع گاززدایی شده به محل ذخیره یا شکل دادن پمپ می‌شود. با دو مرحله و با تزریق NH_3 به عنوان کاتالیست می‌توان گوگرد را تا حدود 10 ppm H_2S گاززدایی نمود. هم اینک این روش در فاز ۲ و ۳ پارس جنوبی استفاده می‌شود.

همانند فرآیند Shell، در این روش نیز معمولاً از یک جریان کوچک هوا به عنوان گاز شیرین برای خارج کردن H_2S از فضای خالی بالای مخزن و از بخار برای خارج کردن گاز شیرین از مخزن و تخلیه آن به زباله‌سوز استفاده می‌شود. برای گاززدایی محصول گوگرد تا میزان 10 ppm وزنی H_2S ، مخارج سرمایه‌گذاری و عملیاتی فرآیند SNEA معمولاً بالاتر از فرآیند Shell است. اما این فرآیند پیشتر از فرآیند شل مورد استفاده قرار گرفته بنابراین واحدهای زیادی در دنیا از این روش استفاده می‌کنند. از طرفی عامل هزینه بر در این روش استفاده از کاتالیست می‌باشد، شمایلی از این فرآیند در شکل (۳-۵) نمایش داده شده است. در بعضی از پلنت‌ها مخزن گوگرد به سه یا چهار قسمت تقسیم می‌شود، بیش از ۵۰ پلنت تولید و گاززدایی گوگرد در سراسر دنیا از این روش استفاده می‌نمایند.



شکل ۳-۵ فرآیند گاززدایی گوگرد با استفاده از روش SNEA

گاززدایی از گوگرد با فرآیند EXXON¹

در این روش، گوگرد مایع به یک مخزن با اندازه مناسب و با زمان اقامت سه تا چهار روز فرستاده شده و یک کاتالیست شیمیایی نیز به آن اضافه می‌گردد، این مخزن دارای هیچ نوع مانع، همزن و قسمت بندی نمی‌باشد و نیازی به نازل‌های پاشنده و پمپ‌های گردشی ندارد. در این روش، گوگرد مایع به یک انتهای مخزن وارد شده و به آن فرصت کافی جهت گاززدایی داده می‌شود و سپس به وسیله پمپاژ از انتهای دیگر مخزن خارج می‌گردد. دو فاکتور اساسی در فرآیند EXXON: کاتالیست شیمیایی اضافه شده و زمان اقامت می‌باشد. کاتالیست به شکل مایع و توسط پمپاژ تزریق می‌شود. از آنجا که این فرآیند به زمان اقامت طولانی جهت گاززدایی نیاز دارد. معمولاً مخزن گاززدایی نمی‌تواند مخزن ذخیره باشد. زیرا مخزن گاززدایی لزوماً باید پر باقی بماند و بنابراین یک محل ذخیره اضافی گوگرد مایع در صورت نیاز باید پیش‌بینی شود، اگر از همزن در مخزن استفاده شود زمان اقامت تا دو روز کاهش می‌یابد. این فرآیند مخارج سرمایه‌گذاری زیاد (نیاز به مخزن گاززدایی بزرگ)، فضای زیاد و مخارج عملیاتی بالا جهت گرم نگاه داشتن گوگرد مایع با بخار، دارد.

گاززدایی از گوگرد توسط فرآیند D'GAASS²

در این فرآیند که روز به روز بر کاربرد آن افزوده می‌شود، گاززدایی در یک برج خارج از مخزن گوگرد مایع که هوا از پایین در آن دمیده می‌شود، صورت می‌پذیرد، در این حالت، زمان اقامت گوگرد حدود ۱۵ تا ۳۰ دقیقه است.

گوگرد مایع ابتدا بطور جزئی سرد شده (توسط آب تغذیه بویلر) و سپس از بالای برج گاززدایی وارد می‌شود، همزمان هوای تحت فشار از پایین برج جریان یافته و H_2S جدا شده از گوگرد مایع را با خود از بالای برج خارج می‌کند، این جریان گازی می‌تواند وارد کوره واکنش و یا زباله سوز شود.

فرآیندهای Amoco, Okotoks, Chevron دیگر فرایندهای گاززدایی گوگرد در صنعت می‌باشند که فرآیند اول شبیه SNEA است ولی احتیاج به چندین پمپ گردشی و کاتالیست دارد. فرآیند دوم شامل یک برج سینی‌دار عمودی و چند مرحله‌ای است که در آن گوگرد به بالای برج پمپ می‌شود و به طرف پایین جریان می‌یابد در حالی که هوا در داخل برج به سمت بالا جریان دارد. در مورد فرآیند سوم (Amoco) اطلاعات زیادی در دسترس نیست.

1. Exxon
2. Goar Allison

ذخیره سازی گوگرد مایع

بطور معمول ذخیره سازی حدود ۵ تا ۱۰ روز برای گوگرد مایع در تانک و یا مخزن زیر زمینی لازم می باشد، نیازهای ذخیره سازی بر مبنای بدترین شرایط انتقال گوگرد مایع و یا دانه بندی و جامد سازی آن تعریف می شود. ذخیره سازی باید در نزدیک ترین نقطه به واحد بازیافت گوگرد انجام شود تا هزینه های انتقال حداقل شود.

چنانچه از تانک جهت ذخیره سازی گوگرد مایع استفاده شود، باید طراحی بر اساس API 650 بوده و از کربن A36 با کویلپهایی از جنس 304 L SS جهت گرم کردن استفاده شود، تانک ذخیره سازی باید بطور کامل ایزوله شده و سقف مخزن همواره گرم نگهداشته شود. در مخازن گوگرد مایع، اندازه گیری مستقیم H_2S/H_2S_x توصیه می شود، این مخازن به Hatches مجهز می باشند که به محض بالا رفتن فشار می توانند از مشکلات احتمالی جلوگیری نمایند. برای محافظت در برابر آتش نیز ترموکوپل در بالای مخزن تعبیه می شود که به محض بالا رفتن دما، هوای ورودی برای گاززدایی و... را قطع می نماید.

فرآیندهای شکل دادن گوگرد^۱

امروزه شکل دادن گوگرد یک فرآیند مهم برای تولیدکنندگان بزرگ این ماده می باشد، چرا که بیشتر گوگرد تولیدی در نقاطی متفاوت با منطقه ای که تولید می شوند، مصرف می شوند، اگر چه در بعضی نقاط بویژه در آمریکای شمالی، جابجایی حجم بزرگی از گوگرد بصورت مایع توسط قطار و یا کامیون انجام می پذیرد، اما تقریباً همهٔ محموله های دریایی جهت بازارهای بین المللی از گوگرد جامد تشکیل شده اند.

تا سال ۱۹۶۰ بیشتر گوگرد به صورت توده ای (که از گوگرد جامد شده در قالب و خرد شده با وسایل مکانیکی به وجود می آید) حمل می شد و این توده گوگرد مخلوطی از کلوخه، پودر و حتی گوگرد به صورت گرد و غبار بود، نگرانی ملاحظاتی ایمنی و زیست محیطی باعث پیشرفت و توسعه تکنیک های جدید برای شکل دادن گوگرد به صورت اشکال هندسی مشخص گردیده است. در سال های ۷۳-۱۹۷۲، مشکلات محیطی و خطرات انفجار ناشی از توده گوگرد باعث تحریم علیه حمل آن در ترمینال های دریایی در ونکوور کانادا شد و بعد از سال ۱۹۷۳ صادرات گوگرد به صورت توده ای نرم در کانادا ممنوع گردید.

مزایای شکل دهی بهینهٔ گوگرد عبارتند از:

- ✚ ملاحظات زیست محیطی مناسب در مورد گوگرد شکل داده شده از جمله خطرات انفجار و انتشار در محیط (آلودگی محیط زیست).
- ✚ سازگاری مناسب با تأسیسات ذخیره‌سازی و انتقال.
- ✚ راحتی استفاده از گوگرد شکل داده شده در هنگام استفاده.

اگر گوگرد جامد به وسیله کشتی حمل شود، بایستی میزان رطوبت کمی داشته باشد زیرا بدنه کشتی‌ها نمی‌توانند خورندگی زیاد را تحمل کنند، بنابراین در این گونه موارد، شکل دادن گوگرد به وسیله فرآیندهای خشک با استفاده از هوا (نسبت به فرآیندهای مرطوب) و همچنین شکلی از گوگرد در فرآیندهای خشک که باعث سادگی کار در هنگام حمل و بارگیری با حداقل تولید گرد و غبار شود، ترجیح داده می‌شوند.

کیفیت تولید گوگرد جامد شکل داده شده به وسیله سه پارامتر شکنندگی، رطوبت و مشخصات جابجایی تعیین می‌گردد. گوگرد تولید شده باید قبل از اینکه به صورت جامد شکل داده شوند، از پلی سولفیدها عاری گردد، فرآیند گاززدایی باید به عنوان یک مرحله ضروری و واجب قبل از فرآیند شکل دادن گوگرد در نظر گرفته شود.

انواع مختلف گوگرد جامد شده

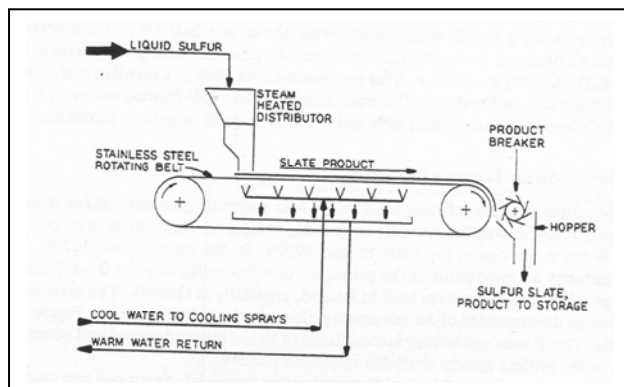
- ۱- اشکال مربع یا مستطیل (ورقه هایی به قطر حدود 5 mm و پهنای مختلف) به نام Slates.
 - ۲- اشکال کروی به صورت پرک (Prills)، گرانول (Granule) و پلت (Pellets).
- چندین عامل جهت اینکه چه روشی در جامد نمودن گوگرد مایع استفاده شود، بایستی دقیقاً مورد ارزیابی قرارگیرد. این عوامل بسته به شرایط آب و هوایی، ظرفیت و نوع تکنولوژی مورد استفاده تفاوت هایی با یکدیگر دارند.

شکل دادن گوگرد به صورت ورقه (Slate)

این روش در سال ۱۹۶۰ ابداع شد. پایه و اساس فرآیند استفاده از یک لایه نازک گوگرد مایع بر روی تسمه‌های دوار می‌باشد که انجماد گوگرد به لایه‌های ورقه مانند، با پاشیدن آب سرد کننده از طرف پایین، به سرعت انجام می‌گیرد، با حرکت تسمه، لایه‌های نازک از تسمه دوار پایین افتاده و شکسته می‌شوند، ورقه‌های تولید شده حدوداً 5mm ضخامت و پهنای متفاوتی حدود 50-100 mm دارند. ورقه‌های گوگرد به وسیله نقاله‌های مکانیکی به انبار حمل شده و در صورت نیاز به داخل واگن‌های قطار بارگیری و در مقصد تخلیه می‌شوند، حین حمل ورقه‌ها ی

گوگرد، شکستگی و تبدیل به ذرات کوچک‌تر وجود دارد و در نتیجه مقادیر قابل توجهی گوگرد و غبار تولید می‌گردد، که خود خطرات زیست محیطی و ایمنی و احتمال وقوع انفجار را در پی دارد.

این روش، یک روش مداوم (Continuous) جهت شکل دادن گوگرد می‌باشد. هدف از سرد کردن سریع، تبدیل به محصول جامد با مقادیر کمتری از اشکال پلیمری شکننده گوگرد است که در حالت مایع وجود دارند، ذرات گوگردی که داخل ورقه‌های جامد در طی فرآیند سرد کردن سریع باقی می‌مانند پایدار نبوده و به مرور زمان به شکل کریستالی ارتورومبیک (شکل حلقه‌ای S_8 که پایدار است) تبدیل می‌گردند. زمان لازم برای این تبدیل، بستگی به مواد افزودنی مورد نیاز دارد، برخی مواد افزودنی باعث ایجاد سطح آلودگی در محصول گوگرد و کاهش خلوص گوگرد می‌شود. شکل (۴-۵) نمایی از یک واحد تولید گوگرد ورقه ای با استفاده از پروسه Sandvic را نشان می‌دهد.



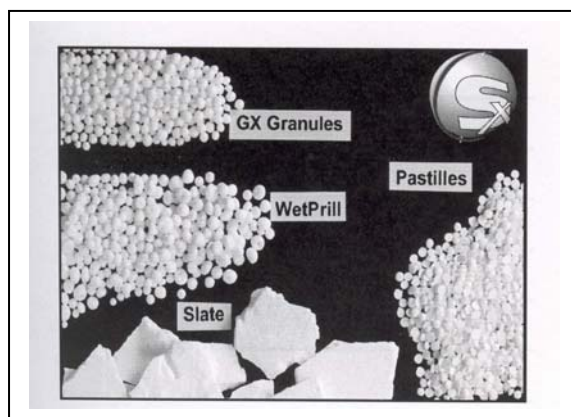
شکل ۴-۵ نمایی از فرآیند تولید گوگرد ورقه ای

شکندگی گوگرد به صورت ورقه (Slate) به مراتب کمتر از گوگرد فله ای ناشی از قالب‌های گوگرد (نظیر آنچه در پالایشگاه گاز شهید هاشمی‌نژاد تولید می‌شود) است. گاززدایی گوگرد مایع قبل از شکل دادن، باعث کاهش شکندگی محصول می‌شود، فرایند شکل دادن گوگرد به صورت ورقه (Slate) عملیات آسان و در دسترس است. هر چند که مشکلات تعمیرات و خورندگی تجهیزات برای این فرآیند، زیاد است. حداکثر ظرفیت یک واحد در حدود 500 LT/D گوگرد می‌باشد.

در حدود نیمی از تولیدات جهانی گوگرد به صورت ورقه (Slate) می‌باشد و تنها در کشور کانادا 6000 LT/D یعنی ۴۰٪ گوگرد تولیدی از گاز ترش در سال ۱۹۸۳ از این روش به دست آمده است. در اروپا این فرآیند توسط کمپانی Sandvik در سوئد و آلمان توسعه داده شده است که در این روش از تسمه‌های دوار فولادی استفاده شده است. در حالی که در کانادا از تسمه‌های لاستیکی استفاده می‌شود. یکی از مزایای این روش می‌تواند استفاده مفید از بازیافت حرارت توسط آب باشد.

فرآیندهای تهیه گوگردکروی

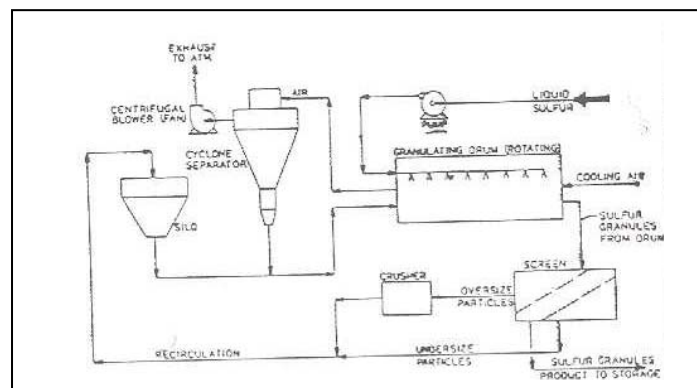
اشکال کروی گوگرد شامل، کروی ساختن (Pellet)، گرانول‌سازی (Granules) و به شکل کپسول درآوردن (Prill) یا پاستیل سازی (Pastilles) می‌باشد. در سال‌های اخیر انواع مختلفی از گوگرد کروی تهیه، مطالعه و توسعه داده شده است. امروزه صنایع گوگرد شکل کپسول (Prill) را به عنوان یک شکل استاندارد برای صادرات گوگرد پذیرفته‌اند و تکنولوژی تهیه پرک، کپسول یا Prill توسط هوا که POLISH AIR PRILLING یا P.A.P نامیده می‌شود. پیشرفته‌ترین و تجاری‌ترین سیستم تهیه پرک گوگرد در صنایع امروزی است. اشکال کروی گوگرد به طور نسبی دارای مقادیر زیادی از شکل پلیمری مطلوب گوگرد هستند که همین امر باعث ایجاد ساختار پایدار و با شکنندگی کم در گوگرد خواهد شد. شکل (۵-۵) نمایی از انواع مختلف گوگرد دانه بندی شده را نشان می‌دهد.



شکل ۵-۵ نمایی از اشکال مختلف گوگرد دانه بندی شده

فرآیند گرانول سازی Procor GX^۱

این روش ابتدا جهت نشست گوگرد روی ذرات اوره (Urea) پایه گذاری و پس از مدتی توسط شرکت Procor GX توسعه داده شد، در این روش از یک مخزن افقی و دوار جهت دانه بندی استفاده می شود. قسمتی از ذرات کوچک تر مجدداً جهت دانه بندی مجدد به داخل مخزن بازگشت داده می شوند تا اندازه آنها با گذاشتن متوالی لایه های نازک گوگرد افزایش یابد. ذرات بیش از اندازه بزرگ، خرد شده و به داخل مخزن دانه بندی برگشت داده می شود. محصول نهایی یک دانه گوگرد با قطر حدود 3-4 mm و از نوع مرغوب می باشد. هوا به عنوان یک وسیله سرد کننده از داخل مخزن جریان دارد. حداکثر ظرفیت این واحد 500 LT/D گزارش شده و برای ظرفیت های بیشتر بایستی از واحدهای سری استفاده گردد. واحدهایی در کشور کانادا، یونان و آفریقای جنوبی از این روش استفاده می نمایند. (شکل ۵-۶).



شکل ۵-۶ تولید گوگرد با روش گرانول سازی Procor GX

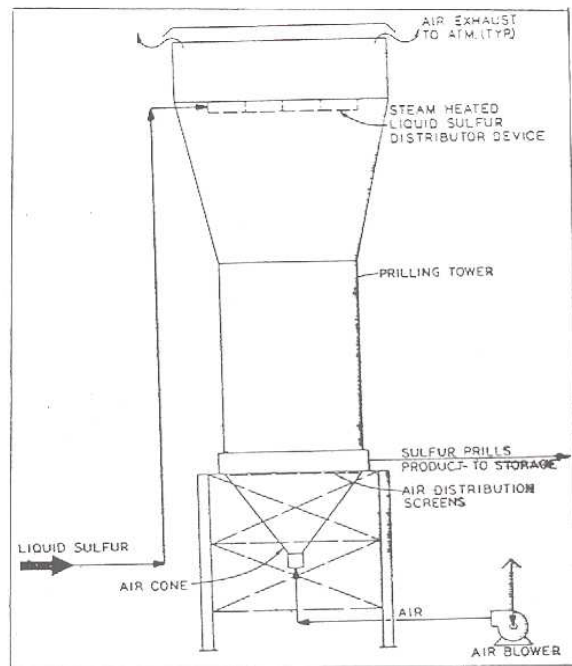
فرآیند تهیه گوگرد استوانه ای با هوا^۲

این روش برای ظرفیت های بالای تهیه گوگرد دانه بندی شده بسیار مناسب است. هم اینک در کانادا (حداقل پنج واحد)، لهستان (حداقل دو واحد) و عربستان سعودی در منطق جیبیل توسط کمپانی آرامکو (Aramco) و... این تکنولوژی مورد استفاده قرار می گیرد. به طور کلی روش P.A.P برای ظرفیت های بیشتر از 1000 LT/D مقرون به صرفه بوده و مزایای بسیاری دارد. سیستم P.A.P شامل یک برج با سطح مقطع دایره و حدود 6 m قطر و 75-90 m

1. Procor GX Granulation
2. Polish Air Prilling (P.A.P)

طول دارد (طول برج تابعی از شرایط دمایی منطقه جهت مدت زمان لازم برای جامد شدن گوگرد می باشد) در ابتدا گوگرد مایع وارد یک وسیله توزیع کننده مخصوص گوگرد مایع که در بالای برج نصب شده می شود، در حالی که هوا به سمت بالای برج جریان دارد، از آنجا که قطرات کوچک گوگرد در ستونی از هوا که در حال حرکت به سمت بالا است، سقوط می کند، گوگردهای جامد استوانه‌ای شکل (Prill) تشکیل می گردند که حدود 2-2.5 mm قطر و اغلب حالت پوکی دارند و یا دارای فرو رفتگی در یک طرف می باشند. پیشرفت‌های اخیر در طراحی توزیع کننده گوگرد مایع، باعث تولید محصول همگن تر و با ضایعات کمتر شده که در ضمن بسیار سخت و شکنندگی بسیار کمی دارند. هوای ورودی باعث شناور شدن ذرات گوگرد می شود و از نقطه نظر تئوری، بستر سیاله شده از ذرات، تولید مقداری غبار گوگرد جامد می کند، علاوه بر این تعدادی از قطرات بسیار کوچک گوگرد تشکیل می شود که همراه با جریان هوا به طرف بالای برج حرکت می کند که این غبارات و قطرات گوگرد به عنوان هسته‌هایی عمل می کنند که باعث تشکیل استوانه (Prill) از گوگرد مایعی می شود که به سمت پایین برج حرکت می کند، یک صفحه مشبک شیب دار باعث خروج محصول از برج می شود. در شکل (۷-۵) تصویر این روش دیده می شود.

برج P.A.P طراحی خاصی از نظر آئرو دینامیک بودن دارد، یعنی این خاصیت باعث تغییرات سرعت خطی هوای داخل برج در طول آن خواهد شد. به این علت هوا حرارت را از مایع گوگرد گرفته و به عنوان یک حامل (عامل سیالیت) جهت تجمع استاتیکی هسته‌ای کریستالیزاسیون، در قسمت بحرانی برج عمل می کند، این هسته‌ها از پایین برج با سرعتی بزرگ تر از سرعت بحرانی آنها (سرعت حد سقوط آزاد آنها در هوای ساکن) به طرف بالای برج حمل می شوند و در حالی که سرعت خطی هوا در قسمت بالاتر برج بایستی کمتر از سرعت بحرانی هسته‌ها باشد تا از حمل ذرات به داخل منطقه پاشش و در نتیجه امکان خروج آنها از بالای برج جلوگیری به عمل آید.



شکل ۵-۷ تولید گوگرد با روش P.A.P

هوایی که برج را ترک می‌کند بایستی دارای کمترین سرعت خطی باشد تا خروج ذرات گوگرد (به خصوص گرد و غبار) از برج و در نتیجه آلودگی هوا را به حداقل ممکن می‌رساند. امروزه بیش از ۶۰٪ گوگرد دنیا توسط این روش تهیه و تولید می‌شود که این ظرفیت چندین برابر ظرفیت هر تکنولوژی رقیب در زمینه کروی کردن گوگرد است.

شکل دادن گوگرد توسط برج Perlomatic Prilling^۱

این روش با دو روش قبلی کاملاً متفاوت است، در این روش، گوگرد مایع به وسیله یک پاشنده در داخل جریانی از هوا پاشیده می‌شود، هوا برخلاف جهت حرکت ذرات گوگرد مایع، جریان دارد. گوگرد مایع به وسیله یک لوله جریان می‌یابد تا زمانی که به خوبی در داخل جریان هوا قرار گیرد. سپس به صورت قطرات کوچک از پاشنده خارج می‌شود که این قطرات به وسیله جریان هوا سرد می‌شوند. محصول نهایی ذراتی به قطر حدود 2-5 mm می‌باشد. قسمتی از محصول جمع‌آوری و به خوراک گوگرد مایع برگشت داده می‌شود. به این علت که روی هر ذره،

1. PERLOMATIC PRILLING

لایه نازک گوگرد به صورت متوالی، گذاشته می‌شود. با این روش بعضی از ذرات کوچک‌تر به ذرات بزرگتر تبدیل می‌شوند. این روش با فرآیندهای P.A.P و GX متفاوت است. محصول به دست آمده برای حمل و نقل بسیار پایدار و شکنندگی آن بسیار کم است و به عنوان محصول مرغوب شناخته می‌شود. به علت مشکلات عملیاتی، نمونه عملی در حال کار وجود ندارد، با این حال یک پلنت در Orenbourg روسیه گزارش شده است.

فرآیند تهیه پلت (گلوله) یا پاستیل^۱

پلت‌ها اشکالی شبیه دانه‌های تسبیح دارند، تهیه گوگرد به صورت پلت وقتی در دنیا رونق یافت که گروه‌های طرفدار محیط زیست شکل‌دهی گوگرد ورقه‌ای (Slate) را عامل مهمی برای آلوده‌سازی محیط زیست قلمداد کردند. بدین ترتیب شرکت Sandvik تصمیم گرفت که با اصلاح روش ورقه‌سازی گوگرد، گوگرد گلوله‌ای تهیه نماید. این روش جدیدترین شکل گوگرد کروی به نام پاستیل است. در این روش تسمه فولادی و توزیع کننده گوگرد مایع از نوع پره‌ای شکل که معمولاً گوگرد مایع را به صورت یک لایه نازک روی تسمه فولادی می‌ریزد را عوض کرده و به جای آن یک توزیع کننده از نوع مخزن دوار با سوراخ‌های ریز جایگزین می‌نمایند که قطرات کوچک گوگرد مایع را بر روی تسمه در حال حرکت می‌پاشد.

در این روش، می‌توان اندازه و کیفیت محصول تولید شده را کنترل نمود. محصول نهایی ظاهر یک لپه و یا گلوله با یک طرف صاف دارد و همچنین دارای فرو رفتگی در قسمت بالا می‌باشد. فرآیند را می‌توان به گونه‌ای کنترل کرد که عملاً هیچ زائده‌ای روی قسمت صاف ایجاد نگردد. محصول از نوع مرغوب و دارای قطری حدود 3-5 mm در قسمت صاف بوده و بیشترین دانسیته توده‌ای را نسبت به بقیه شکل‌های گوگرد، دارا می‌باشد (1365 kg/m^3). در مقایسه با نوع ورقه‌ای (slate) که دانسیته 1044 kg/m^3 دارد. مشکل اصلی این روش کاهش ظرفیت سیستم به مقدار ۳۰٪ ظرفیت روش ورقه‌ای (Slate) است.

روش‌های دیگری نیز برای فرآیندهای مرطوب وجود دارد. هر واحد شامل قسمت‌های سرد کردن، آبیگری و جداسازی ذرات ریز و در صورت نیاز یک مرحله خشک کردن می‌باشد. گوگرد مذاب با استفاده از نازل‌های مخصوص، به داخل آب پاشیده شده و محصول جامد به صورت پیوسته از طریق یک شیر و یا دریچه تخلیه می‌گردد. سپس محصول یکی، دو بار (جهت جداسازی آب اضافی و ذرات ریز) غربال می‌شود. شکل (۸-۵) نمایی از فرآیند تولید گوگرد به شکل پاستیل را نشان می‌دهد.

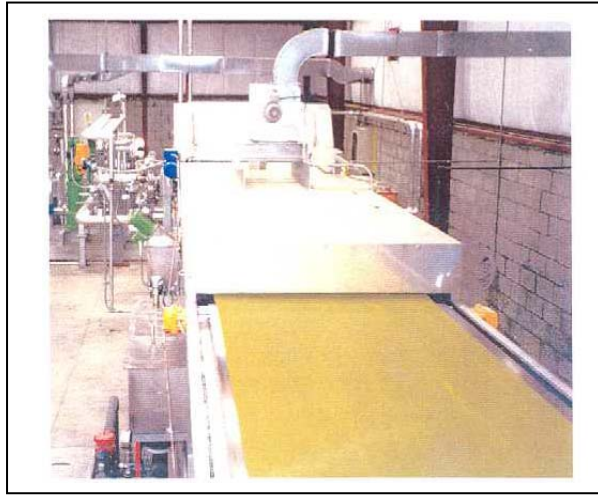
1. Sandvik Rotoform Pellet

روش‌های تهیه گوگرد به صورت مرطوب^۱

همانگونه که در پاراگراف گذشته ذکر شده است، روش‌های مرطوب حداکثر برای ظرفیت 500 LT/D مناسب است. هر چند واحدهای با ظرفیت دو برابر این مقدار نیز، گزارش شده است. اگر عملیات خشک کردن اضافه شود، سرویس‌های وابسته، گران قیمت هستند، هزینه فرآیندهای مرطوب بدون خشک کردن حدود ۷۵-۵۰٪ هزینه محصول به دست آمده از یک فرآیند خشک است. بسته به اینکه تا چه رطوبتی در خروجی قابل قبول باشد هزینه عملیات خشک کردن، فرآیندهای با عملیات مرطوب‌سازی، مساوی و یا بیشتر از فرآیندهای خشک مشابه می‌شود. از فرآیندهای مرطوب مهم Burza, Fletcher را می‌توان نام برد. این روش در عربستان سعودی استفاده می‌شود.

مقایسه روش‌های مختلف گاززدایی و تهیه گوگرد جامد شکل‌دهی شده

در میان روش‌های ذکر شده در مورد گاززدایی گوگرد، روش شل (Shell) دارای مزایای زیادی است که مورد بحث قرار گرفت. این روش در صنعت متداول بوده و کاملاً تجاری می‌باشد. تمام گوگردهای مایع قبل از عمل شکل‌دهی، بایستی گاززدایی گردند (تا حدود 10ppm وزنی H₂S). در میان روش‌های مختلف شکل‌دهی گوگرد فرآیند P.A.P روش قابل قبول و اقتصادی برای ظرفیت‌های 1000 LT/D یا بیشتر در تهیه گوگرد کروی می‌باشد. برای پلنت‌هایی که ظرفیت کمتری (200-500 LT/D) دارند، روش‌های Prococ GX و یا PEC-perlomatic متداول‌تر می‌باشد. گاهی اوقات استفاده از سیستم‌های مرطوب مورد نظر می‌باشد و اگر واحدی گوگرد ورقه‌ای (Slate) تولید می‌کند و نیاز به کروی کردن گوگرد داشته باشد استفاده از روش Rotoform ترجیح داده می‌شود. هر چند فرآیندهای شکل‌دهی محصول عالی تولید می‌کنند که برای حمل و نقل با کشتی ترجیح داده می‌شوند ولی مخارج سرمایه‌گذاری عموماً بسیار بالا است. امکان حمل گوگرد مرطوب وجود ندارد. بنابراین هزینه خشک نمودن این نوع گوگرد گاهی از یک سیستم مستقل گوگرد شکل‌دهی به صورت جامد (خشک) بیشتر است. فرآیند ورقه‌سازی (Slate) گوگرد در سراسر دنیا، مطلوبیت خود را از دست داده است هر چند به مقدار وسیعی در کشورهای دنیا از جمله کانادا استفاده می‌شود. اما مقدار آن هر سال کاهش یافته و در آینده به صفر خواهد رسید.



شکل ۵-۸ نمایی از فرآیند تولید گوگرد به شکل پاستیل

فرآیندهای عاری سازی گاز خروجی از واحد^۱

در بخش های گذشته اشاره شد که در صد تبدیلی در فرآیند بازیافت گوگرد با روش کلاوس، در پلنتی که دو بستر کاتالیستی دارد، حدود ۵/۹۶٪ و سه بستر کاتالیستی حدود ۹۸٪ می باشد، با در نظر گرفتن هزینه های جاری و عملیاتی و سخت گیریهای زیست محیطی باید تبدیل به ۱۰۰٪ نزدیک شود، انتشار گازهای سمی خصوصاً دی اکسید گوگرد به محیط، نگرانی جدی محیط زیست را بدنبال دارد، این نگرانی وقتی حالت نگران کننده بخود می گیرد که شاهد باران های اسیدی^۲ باشیم امری که رابطه مستقیم با افزایش انتشار دی اکسید گوگرد در هوا دارد، تا کنون ۱۶ روش برای عاری سازی ساختن گاز آخر واحد بازیافت گوگرد از ترکیبات گوگردی، بصورت تجاری و صنعتی در آمده است، البته حدود ۹ پروسه کاربرد بیشتری دارد. پروسه های عاری سازی گاز آخر واحد کلاوس به دو دسته تقسیم می شود:

فرآیندهای بستر خشک^۳

- پایین تر از نقطه شبنم

1. Tail gas clean-up processes
2. Acid rains
3. Dry-bed processes

- سوزاندن و جذب SO_2
- اکسیداسیون انتخابی

- فرآیندهای جذب مایع^۱
- توسعه واحد کلاوس در مایع
- سوزاندن و جذب SO_2
- احیا و جذب H_2S

مهمترین فرآیندهایی که بصورت تجاری در آمده اند عبارتند از:

Sulfreen, CBA, MCRC-Superclaus-SCOT, BSR-MDEA-

- فرآیندهایی که اهمیت تاریخی دارند عبارتند از: Beavon- Stretford, IFP, Wellman-Lord, ATS

- پروسه های جدید عبارتند از: ClausMaster, CanSolv, SSRP, Clinsulf, Doxosulfreen

در این بخش به توضیح برخی پروسه های مهم T.G.C.U. که در حال حاضر در بسیاری از پروسه های بازیافت گوگرد با روش کلاوس استفاده می شوند؛ می پردازیم. به خاطر محدودیت تبدیل H_2S ، COS و CS_2 (۹۷/۵-۹۸/۵ درصد از بازیابی S) در راکتورهای کلاوس، ضروری است که میزان سولفور موجود در گاز بوسیله فرآیند T.G.C.U. کاهش داده شود. اکثر این فرآیندها به طور اختصاصی لیسانس شده اند. جدول (۱-۵) تعدادی از این فرآیندهای برتر را به طور خلاصه ذکر کرده است.

اساس کار پروسه های پایین تر از نقطه شبنم

- ۱- کارکرد زیر نقطه شبنم که می تواند به میزان زیادی راندمان تولید گوگرد را بهبود ببخشد.
- ۲- با افزایش میزان تولید گوگرد در بستر کاتالیستی میزان تبدیل H_2S محدود می شود.
- ۳- کاهش فعالیت بوجود آمده در دماهای بالا قابل بازگشت می باشد، این عمل همزمان با احیای کاتالیست اتفاق می افتد.
- ۴- پروسه مورد استفاده سیکلی می باشد و با زمان، سویچ بین برج جذب و احیاء صورت می پذیرد.

1. Wet scrubbing processes
2. Dry catalytic processes

مزایای فرآیندهای پایین تر از نقطه شبنم

- ۵- ۱- فرآیندهای بستر کاتالیستی تکنولوژی مشابه دارند.
- ۶- دردهای پایین راندمان تولید گوگرد افزایش می یابد.
- ۷- امکان حذف تلفات گوگرد وجود دارد.

معایب فرآیندهای پایین تر از نقطه شبنم

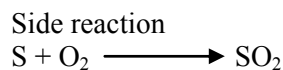
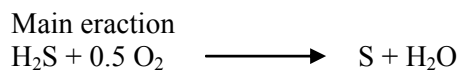
- ۸- به واکنش استوکیومتری وابستگی زیادی دارد.
 - ۹- تبدیل COS/CS₂ انجام نمی شود.
 - ۱۰- در طی سویچ بسترها، مقداری SO₂ به محیط رها می شود.
 - ۱۱- هزینه تجهیزات (بسترهای کاتالیستی) بالاست.
 - ۱۲- مشکلات خوردگی برای فرآیندهای خشک و مرطوب زیاد است.
 - ۱۳- شیرهای سویچ کننده مشکلات ناشی دارند.
 - ۱۴- نگرانیهای راه اندازی و از سرویس خارج شدن واحد جدی است.
- فرآیندهای پایین تر از نقطه شبنم که صنعتی شده اند عبارتند از: Sulfreon, Amoco CBA, MCRC 3 Stage

مشکلات فرآیندهای پایین تر از نقطه شبنم

- ۱- کنترل نامناسب واکنش استوکیومتری که باعث کاهش میزان بازده می شود.
- ۲- ناشی شیرهای سویچ کننده بسترها.
- ۳- امکان عدم احیاء کامل بسترها از گوگرد در طی زمان.
- ۴- امکان عدم سرمایهش کامل بستر احیاء شده.

پروسه های اکسیداسیون انتخابی

مهمترین تکنولوژی که بصورت تجاری در آمده است، Superclaus نام دارد، این تکنولوژی توانایی رسیدن به ۹۹/۵٪ بازده را دارد، واکنش شیمیایی در قسمت Superclaus بصورت زیر است:

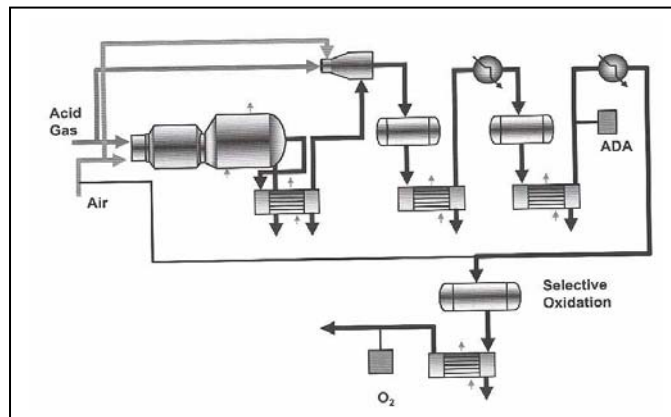


پایه و اساس Superclaus عبارتند از:

- تبدیل انتخابی و مستقیم H_2S به گوگرد با حداقل واکنش های جانبی.
- عملیات با اکسیژن اضافی.
- کنترل واکنش بر پایه غلظت H_2S به جای H_2S / SO_2 .
- حساسیت کمتری به تغییرات استوکیومتری واکنش دارد.

مزایای روش Superclaus

- فلوشیت بسیار ساده و آشنا برای اپراتورها.
 - تکنولوژی ثابت شده.
 - تبدیل بسیار بالا در مقایسه با کلاوس.
 - حساسیت بسیار کم به تغییرات غلظت.
- شکل (۹-۵) پروسه Superclaus را به تصویر کشیده است.



شکل ۹-۵ نمایی از فرآیند Superclaus-99

معایب روش Superclaus عبارتند از:

محدوده حداکثری برای H_2S دارد و بیشتر از این حد باعث کنار گذر شدن رآکتور Superclaus می شود.

هزینه لیسانس تکنولوژی و کاتالیست بالا است.

فرار گوگرد مایع و بخار از کندانسور آخر همانند پروسه کلاوس می باشد.

امکان تبدیل CS_2 و COS وجود ندارد.

پروسه های جذب انتخابی

تکنولوژی هایی که بصورت تجاری درآمده اند عبارتند از: Cansolv.Wellman Lord ، ClausMaster این فرآیندها توانایی رسیدن به راندمان بیشتر از ۹۹/۹۵٪ را دارا می باشند. اساس کار در این پروسه اکسیداسیون تمامی ترکیبات گوگردی به SO₂ ، خنک نمودن و خنک سازی گاز با جریان مستقیم آب، جذب SO₂ و رهاسازی و بازگشت دوباره آن می باشد.

مزایای فرآیندهای جذب SO₂

بازیافت بیشتر از ۹۹/۹۵٪

افزایش ظرفیت کلی واحد بازیافت گوگرد به روش کلاوس

بازیافت SO₂ می تواند بازارهای جدیدی برای استفاده از این ماده، در تولید SO₂ مایع و یا اسید سولفوریک ایجاد نماید.

کار با SO₂ بسیار ایمن تر از کار با H₂S می باشد.

معایب فرآیندهای جذب SO₂

بازگشت SO₂ دمای کوره واکنش واحد کلاوس را کاهش می دهد.

بعضی از تجهیزات برای پالایشگاهها و پلنت های گازی نا آشنا است.

بصورت موفقیت آمیز کامل به مرحله اجرا بصورت صنعتی در نیامده است.

پروسه های عاری سازی گاز آخر واحد با فرآیندهای آمین

اساس کار، گرم نمودن گاز آخر واحد و احیای ترکیبات گوگردی به H₂S ، خنک نمودن جریان گازی با آب تا دمای محیط، جذب H₂S با آمین، رهاسازی مجدد و بازگرداندن به کوره واکنش می باشد.

مزایای فرآیندهای TGU با آمین

بازیافت بیشتر از ۹۹/۸٪ گوگرد

آشنایی با فرآیندهای کاتالیتیکی و جذب آمین

تمامی گوگرد به واحد کلاوس بازگردانده می شود و هیچگونه اتلافی وجود ندارد.

انعطاف پذیری زیادی در میزان ترکیبات گوگردی ورودی به واحد کلاوس و ترکیب گاز آخر واحد دارد.

می تواند با واحدهای بالادستی شیرین سازی بصورت یکپارچه کنترل شود.

بصورت تجاری اثبات و امروزه بیش از یکصد پلنت در دنیا در حال کار می باشند.

معایب فرآیندهای TGU با آمین

- امکان فساد آمین با SO_2 وجود دارد.
- چنانچه میزان CO_2 بیشتر از ۷۰٪ باشد، احتمال عملکرد مناسب این روش وجود ندارد.

تجهیزات پایه ای در فرآیندهای TGU با آمین عبارتند از:

ژنراتور گاز کاهش یافته (دمای مورد نیاز رآکتور گازهای احیا کننده H_2 و CO را تامین می نماید).
رآکتور هیدروژناسیون (باعث هیدروژناسیون S و SO_2 به H_2S و همچنین هیدرولیز COS و CS_2 به H_2S می شود).
کولر گاز خروجی
دی سوپرهیتر/ برج خفه کننده
پلنت آمین انتخابی
مهمترین روش تجاری شده با این فرآیند روش SCOT می باشد.

فرآیند اسکات (SCOT) ^۱

فرآیند SCOT توسط کمپانی شل از دهه ۷۰ میلادی معرفی و توسعه داده شد. اولین واحد در سال ۱۹۷۳ آغاز به کار کرد و تا کنون بیشتر از ۱۲۰ واحد با ظرفیت های مختلف ساخته شده است. فرآیند SCOT بازیابی ۹۹/۹۵ درصد را تضمین می نماید شرکت JGC که یک شرکت زیر مجموعه شل است، یکی از سه مجوز دهنده در جهان می باشد.
گاز خروجی از واحد کلاوس در گرمکن داخلی حدود ۲۲۰ - ۲۸۰ درجه سانتیگراد با اضافه کردن انتخابی H_2 یا مخلوطی از H_2/CO گرم شده و سپس وارد بستر کاتالیستی می شود که تمام ترکیبات سولفور، SO_2 ، سولفور عنصری، CS_2 و COS و سایر ترکیبات گوگردی بطور کامل به H_2S تبدیل می شود. سپس گاز با یک سیستم بازیابی حرارتی انتخابی و یک برج Water- quench تا $40^{\circ}C$ خنک می شود.

H₂S جذب شده در فرآیند SCOT، Super SCOT یا Low super SCOT از میان احیاء کننده آمین کلاوس برگردانده می شود. گاز خروجی جذب کننده سوزانده می شود. فرآیند SCOT شامل چهار مرحله اصلی می باشد:

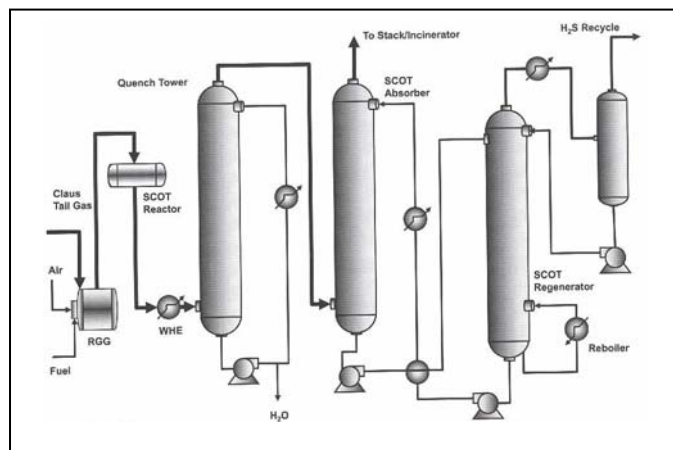
کوره واکنش

گرمکن داخلی

ژنراتور گاز احیاء شده^۲

سوزاندن گازهای باقیمانده

گرمکن داخلی گاز اسیدی را با مخلوط کردن آن با محصولات کاهش یافته داغ، از کوره گرم می کند. اگر اکسیژن موجود با گاز اسیدی مخلوط شود، H₂S می تواند به ترکیبات ناخواسته-ای مانند (H₂SO₄, SO₄, SO₃) اکسید شود که می توانند به بخش مقاوم و نسوز حمله کرده و محیط را تخریب کنند. شکل (۱۰-۵) نمایی از یک واحد SCOT را نشان می دهد.



شکل ۱۰-۵ نمایی از فرآیند SCOT

مزایای فرآیند SCOT

- قابلیت اطمینان بالا و پایداری در عملیات
- بازیابی سولفور تا ۹۹/۹٪
- انعطاف پذیر بودن طرح
- امکان به کار بردن حلال های مختلف

- طراحی بهینه بر مبنای تجربیات وسیع گذشته

اقتصاد فرآیند SCOT

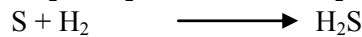
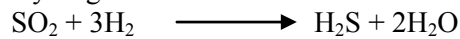
بازدهی بازیابی سولفور در فرآیند SCOT به همراه واحد کلاوس بالا دستی، حداقل ۹۹/۸٪ است. در واحدهای مشابه نظیر Super SCOT بازدهی کلی ۹۹/۶۵٪ ضمانت می شود. یک واحد SCOT، دارای هزینه سرمایه گذاری بالایی نسبت به سایر تکنولوژیهای عاری سازی گاز آخر واحد کلاوس می باشد، اما عملکرد بازیابی بهتری از سایر فن آوری ها دارد.

شرایط عملیاتی

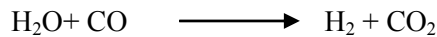
در شروع فرآیند، گاز اسیدی آخر واحد کلاوس به دمایی حدود ۲۵۰-۳۰۰ درجه سانتیگراد (توسط یک گرم کننده داخلی با سوزاندن H₂ یا Syn gas)، گرم می شود. اگر هیچ یک از این دو گاز وجود نداشته باشد، گاز طبیعی با هوا سوزانده می شود تا گاز احیاء شده و COS و CS₂ بر روی یک کاتالیست به H₂S تبدیل شود.

وظیفه ژنراتور گاز احیاء اولاً تامین دمای لازم جهت واکنش و ثانیاً تامین گاز H₂ و CO می باشد، بنابراین باید خارج از محدوده استوکیومترک و با اضافه نمودن بخار این عملیات را هدایت نمود. رآکتور هیدروژناسیون باید تمامی SO₂ و S را به H₂S تبدیل نموده و COS و CS₂ را به H₂S تبدیل نموده و برای اینکه واکنشهای مذکور به خوبی انجام شود، تولید H₂ را به خوبی مدیریت نماید، واکنش های اولیه کاتالیز کبالت مولیبدن در فرآیند SCOT بصورت زیر است.

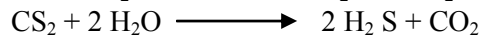
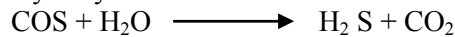
Hydrogenation



Gas – Water Shift



Hydrolysis



پروسه اسکات علیرغم جذابیتهایی که دارد با مشکلات عملیاتی نظیر تولید دوده، ایجاد گوگرد مایع، سولفات شده، کمبود هیدروژن، کنارگذر شدن گاز در بستر کاتالیستی و.. دست در گریبان است.

برج خنک کننده در واحد اسکات وظیفه کاهش دمای گاز تا حدود ۴۰ درجه سانتیگراد برای مهیا نمودن شرایط ورود به برج جذب آمین را ایجاد می نماید، خنک نمودن گاز باعث کاهش میزان آب همراه گاز به حدود ۴ تا ۷ درصد میشود و با فیلتر نمودن گاز از ورود مواد جامد به برج جذب آمین و ایجاد مشکلاتی نظیر فوم زایی جلوگیری می شود.

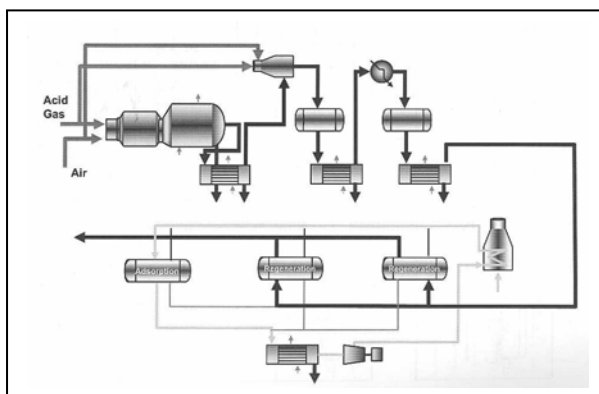
در فرآیند اسکات مانیتور دقیق H_2 و H_2S توسط آنالایزر و ثبت دقیق pH و میزان کاستیکی که اضافه می شود و همچنین گاز SO_2 که از سیستم خارج می شود ضروری است.

در پروسه اسکات یک پلنت آمین برای حذف گاز H_2S از جریان ورودی که بطور معمول generic-MDEA در آن بکار می رود استفاده می شود، کاهش میزان H_2S حدود 150 ppm توسط این محلول قابل دستیابی است، چنانچه حد مجاز 10 ppm باشد، نیاز به آمین فرموله شده ضروری است. پلنت آمین مورد استفاده در فرآیند اسکات، مشکلاتی از قبیل کارکرد و جذب نامطلوب H_2S در فشار پایین، عدم جذب ترکیباتی نظیر CS_2 و COS ، وجود مواد مزاحم نظیر SO_2/O_2 که باعث فساد آمین و تشکیل نمک های مقاوم^۱ به حرارت و در نتیجه خوردگی می شود را به همراه دارد. گاز تبدیل شده ابتدا در یک مبدل حرارتی اولیه و سپس در یک برج پخش کننده تا حدود ۴۰ درجه سانتیگراد خنک می شود^۲، این عمل، میزان H_2S را به طور ویژه تا حدود ۱۰-۴۰۰ ppmv کاهش می دهد. H_2S بازیابی شده به راکتور کلاوس برگردانده شده و ترکیبات سولفور بازیابی نشده در آخر واحد سوزانده می شود تا به SO_2 تبدیل شود. بازیابی کلی سولفور در ترکیب مراحل کلاوس و SCOT حدود ۹۹/۷٪ است.

فرآیند سولفرین^۳

بر اساس نسخه کلاوس سه مرحله ای است که به صورت مشترک توسط شرکت های آلمانی و فرانسوی Lurgi و Societe` Nationale des Petroles Elf d'Aquitaine لیسانس شده است. شیمی آن مانند واکنشهای کلاوس بوده، اما دردهماهای پایین تر حدود ۱۴۰-۱۲۰ درجه سانتیگراد عمل می کند. در این روش، دو یا چند راکتور در حال تعویض بکار می رود که با یک کاتالیست آلومینا فعال شده و پر می شوند. واکنش منجر به تولید گوگرد شده که بر روی کاتالیست جذب می شود. بعد از اشباع شدن کاتالیستها، راکتورها با راکتوری دیگر که احیاء شده تعویض میشود تا با یک گاز بی اثر داغ بازیابی گوگرد صورت گیرد. گوگرد در گاز دفع کننده کندانس می شود. این فرآیند می تواند بازیابی سولفور کلاوس را تا ۹۹/۵٪ افزایش دهد.

1. Heat stable salts
2. Qunech tower
3. Sulfreen tail gas treatment



شکل ۱۱-۵ نمای از فرآیند Sulfreeen

برای نمونه‌های گاز آخر واحد کلاوس که حاوی مقادیر قابل توجه COS و CS_2 هستند، یک مرحله واکنش هیدرولیز قبل از راکتورهای Sulfreeen می‌آید. این روش به فرآیند Hydrosulfreen مشهور است. واکنشهای هیدرولیز با استفاده از کاتالیست Tio_2 ، COS و CS_2 را به H_2S تبدیل می‌کند و سپس در راکتورهای Sulfreeen پایین دستی به گوگرد اکسید می‌شوند. بازیابی کلی سولفور تا ۹۹/۷٪ افزایش می‌یابد.

فرآیند Claus Pol II

توسط IFP در سال ۱۹۷۰ توسعه داده شد و اکنون توسط HRI در آمریکا به بازار عرضه می‌شود. این فرآیند از یک کاتالیست حل‌شده، برای حل شدن در یک حلال استفاده می‌کند، تا هیدرولیز CS_2 و COS را شتاب داده و به H_2S تبدیل کند و سپس در فاز مایع بوسیله سیر کوله کردن محلول کاتالیست به یک راکتور گاز-مایع پر شده، به گوگرد اکسید شود. راکتور در دمای ۷۰-۱۳۰ درجه سانتیگراد و فشار اتمسفریک کار می‌کند. در راکتور آخری، گوگرد مایع در پایین ستون واکنش جمع‌آوری می‌شود.

فرآیند حذف سولفور Beavon (BSR)

بطور مشترک بوسیله Ralph M. parsons و Union Oil در ۱۹۷۰ توسعه داده شد. این فرآیند به صورت کاتالیستی COS و CS_2 را با احیای گاز توسط جریان از کاتالیست CO-MO در دمای ۲۹۰-۴۰۰ درجه سانتیگراد به H_2S تبدیل می‌کند. سپس H_2S به صورت انتخابی در یک محلول آبی MDEA رقیق جذب می‌شود. بعد از جذب محلول MDEA غنی، احیاء می‌شود تا

H₂S آن آزاد شود و بوسیله فرآیند Bevon-Selectox یا یک فرآیند اکسیداسیون مایع مانند Stretford به گوگرد تبدیل شود. بازیابی کلی سولفور در فرآیند Claus-BSR، ۹۹/۹٪ می باشد.

جدول ۱-۵ مقایسه فرآیندهای T.G.C.

مشخصات	Claus pol II	SCOT	Sulfreen
Licenser	IFP	Shell	Lurgi
کاتالیست	نام تجاری دارد	Co-Mo	آلومین فعال و اشباع شده
فشار	اتمسفریک	متوسط به بالا	فشار راکتور کلاوس
دما °C	۷۰-۱۳۰	۲۵۰-۳۰۰	۱۲۰-۱۴۰
درصد تبدیل	۹۹/۸	۹۹/۹	۹۹/۹
جذب هیدروکربنها	کم	-	-
سایر ترکیبات گوگردی	قسمتی از COS و CS ₂ به H ₂ S هیدرولیز می شود که با SO ₂ واکنش داده تا به سولفور تبدیل شود.	اکثراً بازیابی می شود	تبدیل COS و CS ₂ بدون یک مرحله هیدرولیز و (Hydrosulfreen) در بالا دست و یک مرحله اکسیداسیون مستقیم در پایین دست محدود می شود
مزایای فرآیند	- احتیاج به یک راکتور دارد. - جریان ساده - بازیابی بالای گوگرد	- بازیابی بالا - تقریباً تبدیل CS ₂ و COS کامل است - جذب کم هیدروکربنها - نسبت Turn down بالا - دارای	- بازیابی بالای گوگرد - تقریباً تبدیل COS و CS ₂ کامل است - دارای تجربه صنعتی دراز مدت

مشخصات	Claus pol II	SCOT	Sulfreen
		تجربه صنعتی	
معایب فرآیند	<p>- تبدیل گوگرد تحت تأثیر نسبت H_2S/SO_2 در گاز خوراک است</p> <p>- دارای تبدیل جزئی برای COS و CS_2</p> <p>- میزان S باقیمانده در خروجی کوره احتراق از استاندارد خود تجاوز می کند</p> <p>- احتیاج به Makeup کاتالیست کاهش یافته شده در خلال تبخیر و تشکیل سدیم سولفات دارد</p>	<p>- تبدیل گوگرد تحت تأثیر نسبت H_2S/SO_2 در گاز خوراک است</p> <p>- برای رسیدن به استانداردهای کیفیت هوا برای جذب گاز خروجی احتیاج به یک caustic scrubber نهایی است</p>	<p>- نیاز به کاتالیست برای در معرض قرار دادن سولفات آلوده شده</p> <p>- نیاز به تعویض مکرر راکتورهای گردشی</p> <p>- از دیگ فرآیندهای Tail gas treating پیچیده تر است</p>
کاربردهای اساسی	<p>در به روز درآوردن SRU برای افزایش تولید S یا واحد جدید با Capital investment پایین تر</p>	خالص سای گاز طبیعی و syn gas	محدود به استفاده در فراورش گاز ترش
فشار	15-750	5-300	فشار محدودیتی

مشخصات	Claus pol II	SCOT	Sulfreen
(psia)			ندارد
دما, °C	21-43	4-60	4-60
جذب هیدروکربنها	کم	None	None
جذب COS و CS ₂	در مرحله front-end به H ₂ S تبدیل می شود	موثر نیست	موثر نیست
محدودیت	کمتر از 10 PPMV از H ₂ S	کمتر از 10 PPMV از H ₂ S	کمتر از 10 PPMV از H ₂ S
مزایای فرآیند	<ul style="list-style-type: none"> - تبدیل بالای H₂S - شرایط عملیاتی متوسط - ساخت سیستم احیاء کاتالیست 	<ul style="list-style-type: none"> - بازیابی بالای H₂S - مصرف انرژی کم - احیاء سریع - نسبت Turndown بالا - واحدهای تجاری فراوان 	<ul style="list-style-type: none"> - بازیابی بالای H₂S - مصرف انرژی کم - احیاء سریع - نسبت Turndown بالا - واحدهای تجاری فراوان
معایب فرآیند	<ul style="list-style-type: none"> - بارگذاری H₂S کمتر از 1000 PPM - شیمی پیچیده - تولید ضایعات آبی سمی - هزینه بالای واکنشگرها 	<ul style="list-style-type: none"> - هزینه بالای واکنشگرها - سیستم برای جریانهای گاز با غلظت بالای H₂S نامناسب است - فرورش بیشتر برای H₂S باقیمانده در گاز تصفیه شده - استاندارد محیطی - خطر پذیری بالا برای رقیق سازی 	<ul style="list-style-type: none"> - هزینه بالای واکنشگرها - سیستم برای جریانهای گاز با غلظت بالای H₂S نامناسب است - فرورش بیشتر برای H₂S باقیمانده در گاز تصفیه شده - استاندارد محیطی - خطر پذیری بالا برای رقیق سازی

مشخصات	Claus pol II	SCOT	Sulfreen
		به منظور رسیدن به استاندارد محیطی - خطر پذیری بالا برای رقیق سازی محلول در واکنش با آب - بازیابی سولفور آلوده شده توسط معرف ها	محلول در واکنش با آب - بازیابی سولفور آلوده شده توسط معرف ها
کاربردهای اساسی	بیشتر از ۱۵۰ واحد در بازیابی سولفور موجود در tail gas به صورت جامع به کار رفته است	دامنه متفاوتی از جریانهای گاز آلوده شده از H_2S	به طور وسیعی در سیستمهای claus tail gas treatment کاربرد دارد

نسخه بعدی فرآیند Cabosulfreen است که از یک مرحله اکسیداسیون سیون هوای اضافی به دنبال راکتورهای Sulfreen استفاده می‌کند. واکنشها منجر به تولید گوگرد می‌شوند که بر روی بستر فعال شده از کربن قرار می‌گیرند. گوگرد با استفاده از گاز خنثی دفع کننده از بستر جدا می‌شود. بازیابی کلی سولفور ۹۹/۹٪ می‌باشد.

فرآیند Stretford

برای بازیابی H_2S از جریان گازی در انگلیس در سال ۱۹۶۰ توسعه داده شد. این فرآیند محلول آبی کربنات سدیم، سدیم متا وانادیم (Sodium Meta- vanadate)، ADA، واسید سیتریک را برای اکسیداسیون H_2S استفاده می‌کند تا سولفور عنصری حاصل شود. به طور خلاصه، H_2S موجود در گاز با کربنات سدیم واکنش می‌دهد تا سدیم هیدروسولفاید تشکیل شود، و بوسیله سدیم وانادیت اکسید شده و به گوگرد تبدیل می‌شود. وانادیت کاهش یافته با ADA مجدداً اکسید می‌شود. ADA کاهش یافته در یک ظرف جداساز در خروجی

جذب کننده اصلی دوباره بوسیله هوا اکسید می‌شود. اسیدسیتریک به عنوان عامل کمپلکس ساز کمک می‌کند تا ترکیبات وانادیم در محلول باقی بماند. در مجموع، سدیم بی‌کربنات با سدیم هیدروکسید به سدیم کربنات تبدیل می‌شود. فرآیند می‌تواند H_2S موجود در گاز را تا 1 ppmv بازیابی کند. همچنین می‌تواند HCN احتمالی موجود را نیز بازیابی نماید. از آنجائی که CO_2 جذب نمی‌شود، فرآیند بطور ویژه برای زمانی که گزینش پذیری بالا برای H_2S مورد نیاز است، مورد توجه واقع می‌شود. این فرآیند پیچیده بوده و ترکیبات وانادیوم در خلال مصرف و تصفیه ضایعات بر محیط زیست اثر سوء دارند.

فصل ششم

نکاتی در مورد گوگرد و خواص فیزیکی آن

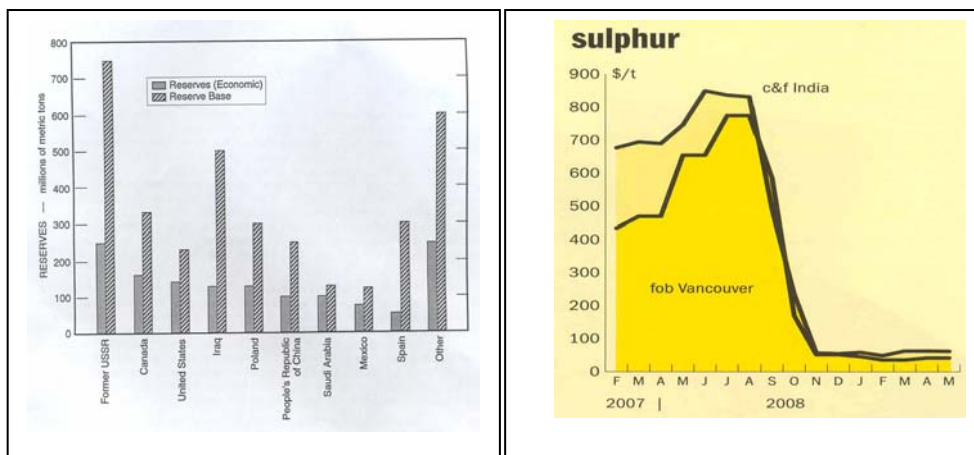
مقدمه:

در سال ۱۹۹۶، کل تولید سولفور جهان حدود ۵۴ میلیون تن بوده که ۴۶٪ آن متعلق به آمریکای شمالی، ۱۶٪ آن برای اروپای شرقی و ۱۳٪ آن برای اروپای غربی و باقی آن نیز در نقاط دیگر جهان تولید شد. حدود ۶۳٪ تولید یاد شده بصورت سولفور عنصری بوده و ۳۷٪ دیگر بازیابی شده بصورت مشتقات سولفوری مانند اسیدسولفوریک از سولفید آهن و ترکیبات معدنی حاوی می باشد. تولید کلی سولفور عنصری آمریکا در سال ۱۹۹۶ حدود ۱۰/۳ میلیون تن است که در یک تقسیم بندی کلی ۴۹٪ سولفور بازیافت شده از نفت بوده که ۲۷٪ آن بوسیله فرآیند *frash* و ۲۲٪ آن نیز مربوط به بازیافت از گاز طبیعی بوده است. میزان متوسط گوگرد در نفت خام آمریکا به تدریج در حال افزایش است (از ۰/۹٪ وزنی در سال ۱۹۸۱ تا حدود ۱/۲۴٪ وزنی تاکنون). به این ترتیب نفت خام با محتوای گوگرد بیشتر در آینده، باعث بازیابی بیشتر سولفور در پالایشگاهها خواهد شد.

مصرف عمده سولفور در کل جهان مربوط به تولید اسید سولفوریک می باشد که بطور عمده در تولید کودهای شیمیایی در فرآیند مرطوب سازی اسید فسفریک مورد استفاده قرار می گیرد. در آمریکا همچنین جهت بازیابی اسید سولفوریک به عنوان یک محصول جانبی از فرآیندهای معدنی، در حدود ۹۵-۹۰٪ سولفور عنصری در تولید اسید سولفوریک استفاده می شود. موارد دیگر استفاده از گوگرد در فرآیند کاغذسازی، لاستیک سازی و تولیدات شیمیایی مانند محصولات بسیار خالص پنتا سولفید، CS_2 ، CO_2 می باشد.

اسیدسولفوریک به عنوان یک محصول جانبی در تولید مستقیم اسیدها با سولفور عنصری رقابت می کند. اخیراً افزایش سخت گیرهای قوانین زیست محیطی باعث افزایش تولید اسید سولفوریک به عنوان محصول جانبی در آمریکا و کانادا در تولید کودهای شیمیایی شده و این امر باعث کاهش فروش سولفور عنصری شده است، بطوری که قیمت سولفور عنصری بازیابی شده از ۸۱-۹۱ \$/t در دهه ۱۹۸۰ به ۴۶-۵۱ \$/t در حال حاضر کاهش یافته است.

نمودار (۱-۶) توزیع گوگرد را در جهان نشان می دهد، این نمودار نشان می دهد که قیمت گوگرد در کمتر از یک سال از ۹۰۰ دلار بهع ازای هر تن به کمتر از ۵۰ دلار به ازای تن رسیده است



شکل ۱-۶ اندوخته جهانی سولفور و نوسانات زیاد قیمت

خواص فیزیکی گوگرد

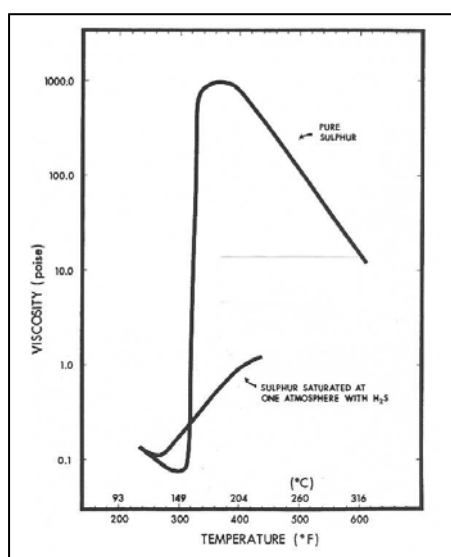
گوگرد دومین عنصر گروه 5A، بعد از اکسیژن و قبل از سلنیم قرار گرفته است، این ماده از مهمترین عناصر شیمیایی بحساب می آید، بشر سال ها قبل از گوگرد جهت ترسیم در غارها استفاده نموده است و بت پرستان عقیده داشتند، سوزانیدن این ماده باعث دور شدن شیاطین از آنها می شود، بعدها این ماده در از بین بردن حشرات و رنگ زدایی مورد استفاده قرار گرفت، استفاده از خواص درمانی گوگرد شناخته شده بوده وچینیها در ۵۰۰ سال قبل از میلاد از آن در ابزار جنگی استفاده می نمودند، بعدها در سال ۱۷۳۵ (قرن ۱۸) اهمیت گوگرد با تولید اسید سولفوریک به یکباره زیاد شد، در سال ۱۹۰۲ پروسه فراش (Frasch) که در آن از آب گرم برای استخراج گوگرد استفاده می شد، بصورت تجاری درآمد و گوگرد طبیعی جهت مصارف متعدد در دسترس قرار گرفت، نمونه هایی از ذخایر گوگرد که با پروسه فراش استخراج شده اند در کشورهای ایتالیای نظیرکانادا، عراق و ایتالیا وجود دارد.

امروزه گوگرد از H_2S موجود در گاز طبیعی، نفت خام، قیرماسه (Tar Sands) و زغال سنگ بدست می آید، منابع دیگر سولفور عبارتند از: پیریت ها و سولفات ها (Gypsum)، حدود ۰/۰۵۲ درصد وزنی پوسته زمین را گوگرد تشکیل می دهد.

گوگرد بصورت آلوتروپهای مختلف یافت می شود، شکلی از گوگرد که در دمای معمولی پایدار است، گوگرد رومبیک (Rhombic) نامیده می شود که رنگ زرد روشن داشته، بی بو، بی

طعم بوده و در آب نامحلول است، این ماده در دی سولفیدکربن (CS_2) حل شده و از مولکولهای $\alpha-S_8$ تشکیل شده است (Cyclocta sulfur).

وقتی گوگرد رومبیک را تا دمای ۹۶ درجه حرارت دهیم به کندی به گوگرد مونوکلینیک تبدیل می شود (Monoclinic- S_8)، یعنی در دمای فوق انتقال بین $\alpha-S_8$ و $\beta-S_8$ است. تبدیل به اندازه ای کند است که حتی اگر گوگرد رومبیک را به سرعت تا دمای ذوب آن یعنی ۱۱۲/۸ درجه سانتیگراد گرم کنیم، تبدیل آن بشکل مونوکلینیک بسیار اندک است، گوگرد مونوکلینیک مانند گوگرد رومبیک بزرگ زرد روشن است، بی بو، بی طعم بوده و در آب حل نمی شود، بلورهای آن سوزنی شکل بوده و در این فرم گوگرد بصورت مولکولهای S_8 می باشد.



نمودار ۱-۶ گرانیوی گوگرد با دما

تغییراتی که در اثر گرم شدن گوگرد رخ می دهد بسیار قابل توجه، پیچیده و درعین حال جالب است، دمای واقعی ذوب گوگرد رومبیک ۱۱۲/۸ درجه سانتیگراد و گوگرد مونوکلینیک ۱۱۹ درجه می باشد، وقتی گوگرد جامد را گرم می کنیم در دمای ۱۱۵ درجه سانتیگراد ذوب می شود و مایعی زرد و سیال می دهد، در طی این عمل، حلقه های S_8 بمیزان بسیار کمی شکسته می شود و زنجیرهای S_6 و S_4 تولید می شوند، بین دمای ذوب تا دمای ۱۶۰ درجه سانتیگراد تغییرات چندانی در سیالیت گوگرد مایع دیده نمی شود ولی بین دمای ۱۶۰ و ۱۸۷ درجه سانتیگراد، گرانیوی گوگرد مایع ده هزار برابر می شود و رنگ آن به قهوه ای می گراید.

نمودار (۱-۶) گرانیروی گوگرد را با دما نشان می دهد. افزایش گرانیروی گوگرد بخاطر تشکیل زنجیرهای طولی از اتمهای گوگرد است که بهم گره می خورند، در دماهای بیش از ۲۰۰ درجه سانتیگراد احتمالاً بخاطر شکسته شدن زنجیرهای طولی گوگرد گرانیروی کم می شود و در دمای جوش یعنی ۴۴۴/۶ درجه سانتیگراد، مجدداً بصورت مایعی سیال درمی آید، پنانچه گوگرد مایع که دمایی حدود ۲۰۰ درجه دارد در آب سرد ریخته شود ماده ای نرم و لاستیکی بنام گوگرد الاستیک تشکیل می شود. بخار گوگرد دارای مولکولهای S_2 ، S_4 ، S_6 و S_8 است و مقادیر نسبی آنها با دما و فشار تغییر می کند و نسبت S_2 همانگونه که انتظار می رود با افزایش دما بیشتر می شود. ویسکوزیته بخار گوگرد رابطه منظمی با دما ندارد، بطوریکه ویسکوزیته تا حدود ۵۴۰ درجه سانتیگراد، با دما افزایش یافته و از ۵۴۰ تا ۷۲۰ درجه کاهش می یابد، بعد از دمای ۷۲۰ درجه، مجدداً افزایش ویسکوزیته را خواهیم داشت.

دانسیته گوگرد با افزایش دما کاهش می یابد، البته کاهش این مقدار زیاد نیست، بطوریکه دانسیته گوگرد در دمای ۱۲۱ درجه سانتیگراد برابر ۱۱۳ پوند بر فوت مکعب بوده که در دمای ۲۶۰ درجه سانتیگراد، به ۱۰۷ می رسد. میزان حلالیت H_2S و H_2S_x در گوگرد مایع با افزایش دما زیاد می شود، بنابراین خطرات جدی در هنگام انتقال گوگرد مایع و با کاهش حلالیت H_2S_x و H_2S در گوگرد مایع بروز خواهد کرد، بنابراین در تانکرهای حمل گوگرد مایع با جمع شدن H_2S در قسمت بالای تانکر و افزایش فشار جزیی H_2S ، خطر انفجار بطور جدی وجود دارد.

خصوصیات مورد نیاز گوگرد تولیدی

گوگرد تولیدی باید مشخصات ظاهری، فیزیکی و ترکیب آنالیز خاصی را جهت صدور به بازارهای جهانی داشته باشد، خلاصه ای از آنچه مهم است در جدول ۱-۶ زیر ذکر شده است:

پارامتر	مقدار
خلوص	(بر مبنای وزن خشک) ۹۹/۸-۹۹/۵٪
H_2SO_4 اسیدینه	کمتر از ۰/۰۵٪ وزنی
رطوبت	کمتر از ۰/۱٪ وزنی
خاکستر	کمتر از ۰/۱٪ وزنی
مواد کربنی	کمتر از ۰/۱۵٪ وزنی
رنگ گوگرد	زرد روشن در دمای محیط

گوگرد تولیدی باید از سلنیوم (Selenium)، تلوریوم (Tellurium) و آرسنیک (Arsenic)، (به لحاظ تجاری) عاری باشد. معمولاً مقدار تجاری کمتر از 0.25 ppmw آرسنیک و 2 ppmw از سلنیوم و تلوریوم در نظر گرفته می‌شود.

رنگ گوگرد خاصیت بسیار مهمی است. چون به سرعت خلوص محصول را مشخص می‌نماید. گوگرد با رنگ زرد روشن ناخالصی کمتر از ۰.۰۲٪ وزنی خواهد داشت. مقدار کم کربن رنگ زرد روشن را به زرد تیره (Dull yellow) یا سبز تغییر خواهد داد. گوگرد تیره (Dark) یعنی رنگ زردی که سایه‌های خاکستری یا قهوه‌ای دارد معمولاً حاوی 0.1-0.5٪ وزنی کربن می‌باشد. برای تولید اسید سولفوریک، رنگ گوگرد معمولاً از خاکستر و ترکیبات سنگین فلزی آن اهمیت کمتری دارد.

گوگرد تولیدی در پالایشگاههای گازی حداقل خلوص ۹۹/۵ درصد را داراست و ترکیبات دیگر نیز در آن استاندارد است. باید توجه داشت که مقادیر کم کربن ناشی از سوخت ناقص هیدروکربن‌ها رنگ را تغییر می‌دهد (Off color).

مصارف صنعتی گوگرد

امروزه در صنایع مختلفی از جمله کشاورزی، کاغذسازی، تولید اسید سولفوریک، لاستیک سازی، صنایع دارویی، سم سازی، کبریت سازی و راه و ساختمان از گوگرد استفاده می‌شود، با توجه به آمار جهانی، بیش از نیمی از گوگرد تولیدی در دنیا در صنایع کشاورزی استفاده می‌شود، این مقدار عمدتاً برای تولید کودهای فسفاته که در آن اسید سولفوریک یک ماده واسطه می‌باشد، کاربرد دارد، در این پروسه سنگ‌های فسفات توسط اسید سولفوریک حل شده و اسید فسفریک تولید می‌شود، سولفات آمونیوم نیز در صنایع غذایی و تولیدی استفاده زیادی دارد. مواد سنتزی در محدوده وسیعی از گوگرد استفاده می‌کنند، موادی نظیر: استات سلولز، سلوفان، رایون و فیبرها از این دسته‌اند، در صنایع شوینده، و بطور عمده جهت تولید آلکیل بنزن خطی و تولید ماده اولیه دترژنتها، از گوگرد، جهت سولفوناسیون استفاده می‌شود. تولیدات کاغذ حدود سه درصد تولید گوگرد دنیا را مصرف می‌کند، چسب‌های کاغذی نیز در خلال پروسه سولفیت ایجاد می‌شود، در این صنعت SO₂ ماده میانی برای تولید اسید سولفور و تولید نمک این اسید، در پروسه سولفیت است.

یکی دیگر از کاربردهای گوگرد، بهینه‌سازی و ارتقاء کیفیت خاکهای تولیدی توسط گوگرد می‌باشد، سولفور شبیه نیتروژن، فسفر و پتاسیم برای رشد غلات مهم است، امروزه تحقیقات

زیادی در این باره در حال انجام است، کودهای بیولوژیک گوگردی نیز در سطح وسیعی استفاده می شود.

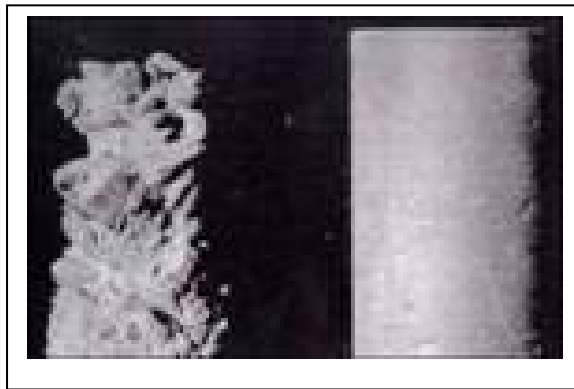
بتن و آسفالت گوگردی

کاربرد گوگرد در صنایع راه و ساختمان نظیر آسفالت و بتن گوگردی^۱ نیز از دیر باز مد نظر بوده و تاریخچه استفاده از گوگرد در راهسازی به دهه ۷۰ بازمی گردد، که همزمان با بحران انرژی در دنیا اولین پروژه بزرگ آسفالت گوگردی در سال ۱۹۷۷ در آلبرتا کانادا به مرحله اجرا درآمد و پس از آن تحقیقات در انگلیس، عراق و آمریکا ادامه یافت نتایج این تحقیقات نشانگر بهبود پاره ای از خواص مکانیکی بتن و آسفالتی گوگرد از قبیل ضریب جهندگی کشسانی، مقاومت در برابر خستگی، و مقاومت در مقابل شیارشدن بوده است، کاربرد گوگرد در ساختمان سازی مربوط به جنگ جهانی اول و تولید بتن گوگردی به عنوان مصالح ساختمانی شامل ۴۰ درصد گوگرد و ۶۰ درصد شن می شود، مقاومت این بتن ها در مقابل اسیدها، نمک ها و بسیاری از مواد شیمیایی زیاد است، این بتن قابلیت ذوب مجدد دارد. سیمان گوگردی سیمانی است که از ترکیب گوگرد و مواد مضاف در یک فرآیند حرارتی بدست می آید.

در صورت تولید سیمان گوگردی و مصرف آن در کارهای آبی خصوصاً سدسازی، لوله های فاضلاب، کانالهای آبیاری، شمعهای بتنی، اسکله ها و دیوارهای ساحلی و... سهم بیشتری از تولیدات سیمان کشور صرف کارهای ساختمانی شده و از هزینه های احداث کارخانه های سیمان کاسته خواهد شد. براساس محاسبات انجام شده سرمایه گذاری کارخانه های سیمان گوگردی کمتر از ۱۰ درصد سرمایه گذاری کارخانه های سیمان معمولی است و مدت زمان لازم برای ساخت و بهره برداری آن نیز یک چهارم ساخت کارخانه های سیمان معمولی است که البته باید گیرایی سریع و مقاومت بالای آن در مقابل فشار را نیز به مزایای آن افزود. به علت خاصیت چسبندگی سریع و بادوام این سیمان به فلزات و غیر فلزات می توان آن را برای پوشش خارجی فلزات و غیر فلزات به کار برد و مانع از پوسیدگی و یا زنگ زدن آنها در برابر عوامل جوی شد. به کارگیری سیمان گوگردی با توجه به مزایای گوناگون آن خصوصاً در مناطق ساحلی با ماسه بادی فراوان و یا مناطقی که دچار کم آبی هستند، ضروری است.

خواص فیزیکی بتن گوگردی

۱. مقاومت زیاد در برابر خوردگی در محیط های نمکی و اسیدی
 ۲. سرعت فوق العاده در حصول مقاومت نهایی
 ۳. مقاومت زیاد در برابر خستگی
 ۴. دوام خوب و خاصیت ارتجاعی
 ۵. عدم نفوذ آب به داخل سطح نهائی
- شکل ۲-۶ تغییرات بتن معمولی و بتن گوگردی را در اسید نشان می دهد.



شکل ۲-۶ بتن معمولی (چپ، پس از سه هفته در اسید) و بتن گوگردی (راست، پس از سه سال در اسید)

بتن گوگردی محصول جدیدی است که با وجود این که ظاهری نهایی مانند بتن حاصل از سیمان پرتلند دارد، اما طرز تولید، نگهداری و استفاده از آن متفاوت است. بتن های گوگردی یک عنوان کلی است که برای مجموعه ای از محصولات استفاده می شود که از نظر نوع و نسبت ترکیبات استفاده شده متفاوت می باشند. این مواد کلاً جزء دسته مواد ترموپلاستیک بوده که از ترکیبات گرمایی نوع خاصی از گوگرد، ترکیبات معدنی و افزودنی های مورد نیاز بدست می آید. مخلوط اولیه شامل حدود ۲۵ - ۱۵ درصد سولفور، حدود ۴۵ - ۲۵ درصد مواد متراکم ریزدانه و حدود ۱۰ تا ۱۵ درصد نیز مواد افزودنی و پرکننده به آن اضافه می کنند. نوع، شکل و درجه بندی مواد متراکم موجود در فرمولاسیون باید بنحوی انتخاب گردد تا بتوان حداقل فضای خالی^۱ در سیستم را ایجاد نمود.

1. Void content

آسفالت گوگردی

با توجه به اینکه وزن مخصوص گوگرد حدود دو برابر قیر می باشد، جهت جایگزینی معادل حجمی قیر با گوگرد بایستی به ازای یک گرم قیر ، دو گرم گوگرد در آسفالت وارد شود؛ لذا در مراجع مختلف ذکر شده است که چنانچه قیمت قیر بیش از دو برابر قیمت گوگرد باشد، این جایگزینی از لحاظ اقتصادی توجیه پذیر می باشد، افزایش کیفیت و دوام آسفالت با ماده افزودنی بسیار ارزان را از دیگر مزایای این نوع آسفالت می باشد، به دلیل ضعف های ذاتی قیر و لزوم افزایش محدوده کاربری آن، امروزه اکثر قیرهای راهسازی در دنیا با کمک مواد افزودنی مانند پلیمرها اصلاح می شوند. در ایران این مواد افزودنی اکثراً وارداتی و گران قیمت می باشند در صورتی که گوگرد ماده ای ارزان و در دسترس می باشد که کیفیت و دوام آسفالت را ارتقاء می دهد.

از طرف دیگر، ساخت آسفالت گوگردی با تغییرات نسبتاً ساده ای در کارخانه های معمولی آسفالت امکان پذیر بوده و حمل و نقل و پخش و کوبیدن آن با روشهای متداول انجام پذیر است، لذا ساخت و اجرای این نوع آسفالت به هیچگونه تکنولوژی پیچیده ای احتیاج ندارد. علاوه بر این جبران نقیصه سنگهای معدنی نامرغوب به عنوان یکی دیگر از ضرورت های استفاده از آسفالت گوگردی می باشد، جهت تهیه مخلوط آسفالتی با کیفیت بالا، سنگدانه های مورد استفاده بایستی دارای استحکام و کیفیت مناسبی بوده و ضمن داشتن وجوه شکسته، سطوح آنها از مواد آلوده کننده عاری باشد و در ضمن دانه بندی آنها پیوسته باشد. در بسیاری از نقاط کشور ما، تهیه سنگدانه مرغوب ممکن نمی باشد و تهیه آسفالت بایستی با سنگدانه موجود و در دسترس محلی صورت پذیرد که بکارگیری گوگرد در تولید آسفالت این نقیصه را تا حدود زیادی جبران می کند. به دلیل وسعت زیاد مناطق کویری در ایران و این موضوع که تنها مصالح موجود در این مناطق ماسه بادی می باشد، ساخت بتن آسفالتی در این مناطق پر هزینه می باشد که می توان با به کارگیری ماسه کویری و گوگرد و قیر، در این مناطق جاده آسفالته با کیفیت قابل قبول و قیمت پائین ساخت.

از سوی دیگر با صرفه جویی در مصرف قیر و صادرات قیر به جای گوگرد، ارز اضافی برای کشور بدست خواهد آمد. با توجه به افزایش تولید گوگرد در جهان و افزایش تقاضا برای خرید قیر، این روند (بدست آمدن ارز اضافی) رو به گسترش خواهد بود.

استفاده از گوگرد در راهسازی سابقه ای حدوداً یکصد ساله دارد. رویکرد همگانی اولیه در دهه هفتاد میلادی و بدنبال بحران انرژی در دنیا بوده است که به ساخت دهها قطعه آزمایشی آسفالت گوگردی در نقاط مختلف دنیا منجر شد. اولین قطعات آسفالت گوگردی در اواسط دهه

هفتاد میلادی در آمریکا و کانادا ساخته شد و سپس تا سال ۲۰۰۲ میلادی حدود ۴۲۰۰ کیلومتر آسفالت گوگردی در بیش از ۲۰۰ نقطه جهان ساخته شد و مورد ارزیابی قرار گرفت که از جمله این کشورها می توان به آمریکا، انگلستان، فرانسه، لهستان، اسپانیا، فنلاند، بلژیک، نروژ، عراق، کویت و عربستان سعودی اشاره کرد.

ساخت قطعات آزمایشی آسفالت گوگردی در دهه هشتاد رو به کاهش نهاد ولی در اواخر دهه نود بار دیگر روبه افزایش نهاده است. علت این امر تغییر در قیمت نسبی گوگرد و قیر در این دوره ها می باشد که با افزایش این نسبت، ساخت آسفالت گوگردی دارای توجیه اقتصادی بوده و لذا تمایل به ساخت آسفالت گوگردی افزایش می یابد. در کشور ما نیز از دهه هفتاد شمسی پژوهش هایی در این زمینه در سازمانهای مختلف منجمله وزارت راه و ترابری، دانشگاهها، آزمایشگاه فنی و مکانیک خاک، سازمان توسعه راه ها و نیز پژوهشگاه صنعت نفت آغاز شده است و در چند نقطه کشور بصورت موردی (شکل ۳-۶) آسفالت گوگردی استفاده شده است.



شکل ۳-۶ آسفالت گوگردی که سال ۱۳۸۶ در مسیر قوچان - سبزوار در استان خراسان رضوی اجرا شده است

فصل هفتم

اصطلاحات رایج

بازیافت گوگرد

اصطلاحات رایج بازیافت گوگرد	
Acid gas by pass	کنار گذر گاز اسیدی برای بالابردن دمای کوره واکنش
Activated sites	مکان های فعال کاتالیزور که توانایی انجام واکنش ها را فراهم می سازند
Activity	میزان فعالیت
Aerator	هوا دهنده
Auxiliary burner	مشعل کمکی برای بالابردن دمای گاز فرآیند در ورودی بسترهای کاتالیستی
Baffle	حایل در اینجا تجهیزتی که باعث ارتقای کارایی می شود
Bio sulfur removal	بازیافت گوگرد از ترکیبات گوگردی با موجودات زنده
Blow down	زیرآب در دیگ های بخار و کندانسورها
Boiler	دیگ بخار (جوشاننده)
Boiler feed water	آب تغذیه بویلر
Bulk sulfur	گوگرد بصورت توده
Burn off	اصطلاحی در واحد بازیافت گوگرد که به سوزاندن (حذف شیمیایی) گوگردهای نشسته در بسترهای کاتالیستی بویژه قبل از سرویس خارج نمودن واحد اطلاق می شود
Capillary condensation	کندانس موئینگی
Catalytic converter	مبدل های کاتالیزوری (بسترهای حاوی کاتالیست)
Ceramic ferrules	محافظ های سرامیکی
Checker wall	دیواره لانه زنبوری
Claus process	فرآیند کلاوس (متداولترین روش تولید گوگرد از گازهای اسیدی در حال حاضر)
Co firing	استفاده همزمان از مشعل سوخت (بالابردن دمای کوره واکنش)
Coalescer	وسیله ای برای تبدیل قطرات ریز گوگرد به قطرات درشت تر
Coalescer plates	صفحات کوالیس کننده که در قسمت بالای کوالیسر نصب می شوند
Cold spots	نقاط سرد (در بسترهای کاتالیستی و یا سایر نقاط واحد)
Condenser	سرد کننده (در واحد بازیافت گوگرد جهت سرد سازی گاز حاوی بخارات گوگرد)
Contamination	آلودگی (مواد مزاحم بویژه آروماتیک ها مدنظر می باشند)
Converter	مبدل کاتالیستی
Cubic	مکعبی (شکلی از گوگرد)

Curing	آماده سازی مواد نسوز(بالابردن تدریجی دمای مواد نسوز در ابتدای راه اندازی)
Degassing	گاززدایی (منظور جداسازی سولفید هیدروژن از گوگرد مایع می باشد)
Delay tank	تانک تاخیری
Dew point	نقطه شبنم (دمایی که کمتر از آن اولین قطره گوگرد مایع تشکیل می شود)
Direct reheater	گرم کننده های مستقیم که به صورت مستقیم، دمای جریان گازی را بالا می برند
Dull yellow	زرد
Enrichment	غنی سازی که باعث بالابردن سهم سولفید هیدروژن در مخلوط گازی می شود
Flexibility	انعطاف پذیری
Floater	شناور
Fog	مه که از سرد کردن بیش از حد جریان حاوی گوگرد بوجود می آید
Fogging	مه گرفتگی
Forced draft	جابجایی اجباری که توسط وسایل مکانیکی (دمنده هوا) بوجود می آید
Frasch process	فرآیند فراش که در آن گوگرد را از مخازن گوگرد طبیعی در زمین با آب گرم استخراج می نمایند
Gauge glass	نمایشگر شیشه ای که برای اندازه گیری سطح مخازن (مایع) بکار می رود
Geometric	هندسی
Glassy coating	پوشش شیشه ای که از نشستن کربن بر روی سطح کاتالیست بوجود می آید
Gravity	ثقل پذیری
Hatch	دریچه که برای ممانعت از فشار گیری مخازن وتجهیزات تعبیه می شود
Heat soaking	شوک حرارتی که برای احیا و یا گوگرد زدایی از کاتالیست ها استفاده می شود
Hexagonal	شش گوش
High alarm	آلارم نشان دهنده موقعیت بالاتر از حد نرمال
High High Alarm	آلارم نشان دهنده وضعیت بسیار بالاتر از حالت نرمال
Hot gas by pass	کنار گذر گاز داغ
Hot pockets	بسته های داغ که گاهی در بسترهای کاتالیستی بوجود می آید
Incinerator	زباله سوز (وسیله ای که گاز انتهای واحد گوگرد در آن سوزانیده می شود)
Indirect reheater	گرم کننده غیر مستقیم که بدون اختلاط با گاز فرآیندی آن را گرم می کند
Inert balls	گلوله های بی اثر (که درواکنش ها شرکت نمی نمایند)
Infrared	مادون قرمز (فرو سرخ) که برای اندازه گیری حرارت استفاده می شود
Inline burner	مشعل های در خط (کمکی)

Intalox saddles	اشکال زین اسبی از جنس سرامیک که بعنوان نگهدارنده استفاده می شود
Knock out drum	وسیله که برای جداسازی قطرات مایع از جریان گازی استفاده می شود
Lean acid gas	گاز اسیدی رقیق (حاوی میزان کمی سولفید هیدروژن)
Level indicator controller	کنترل کننده و نشان دهنده سطح
Mesh	توری
Mesh pads	که از روی هم قرار گرفتن تعداد زیادی توری پدید می آید
Mist eliminator	جداکننده قطرات که در قسمت خروجی کندانسورها استفاده می شود
Multi pass	چند مسیره
Natural draft	مکش طبیعی که در آن جریان بصورت طبیعی و در اثر اختلاف دما پدید می آید
Noise	سر و صدا
Off color	تغییر رنگ که بیشتر منظور تغییر رنگ و سیاه شدن گوگرد منظور می باشد
Orthorhombic	اورتورومبیک شکلی فضایی از گوگرد
Over heat	گرمای بیش از حد
Oxygen break through	فرار اکسیژن که در بسترهای کاتالیستی باعث کاهش فعالیت کاتالیزورها می شود
Oxygen enrichment	غنی سازی اکسیژن و افزایش سهم آن در هوا به بیشتر از ۲۱٪
Physical damage	تخریب فیزیکی
Polish air prilling	روشی برای تولید گوگرد دانه بندی شده در حجم بالا که سیال خنک کننده هوا می باشد
Pore Blockage	مسدود شدن سوراخ ها که کارایی را کاهش می دهد
Pots	لوله های خروجی که بطور معمول در آن مایع جریان دارد
Powdery carbon	کربن پودری
Preheat	پیش گرم کردن (برای بالابردن دمای کوره ، هوا و گاز اسیدی پیش گرم میشود)
Promoter	ارتقا دهنده (پایه های فلزی بر روی کاتالیست آلومینا می باشند)
Pyrophoric	آتش زا
Qubic	مکعبی
Reactor furnace	کوره واکنش که مهمترین تجهیز واحد کلاوس می باشد
Refractory bricks	آجرهای نسوز برای حفظ تجهیزات و دمای گاز در کوره ها کاربرد دارد

Regeneration	احیا منظور روشهای بازیابی فعالیت کاتالیست می باشد
Reheaters	گرم کننده های مجدد که برای بالا بردن دمای گاز فرآیندی بکار می رود
Rejuvenation	احیا با برهم زدن نسبت ها در جریان گاز فرآیند
Residence time	زمان اقامت (پارامتری برای تکمیل واکنش ها و سوزاندن کامل مواد سمی)
Rich acid gas	گاز غنی اسیدی
Riser	بالارونده (منظور لوله های تولید کننده بخار می باشند)
Slurry	دوغ آب
Spent	دور ریز (به کاتالیست هایی اطلاق می شود که کارآیی آنها قابل قبول نیست)
Sulfiran	روشی برای تولید مستقیم گوگرد از اکسیداسیون سولفید هیدروژن در ایران
Seal pot	بازوی آب بند که به تجهیزات انتقال گوگرد مابعد در مخزن اطلاق می شود
Shell & tubes	پوسته و لوله
Shut down	از سرویس خارج شدن واحد
Single pass	یک مسیره
Snuffing	خفه کننده، بخاری که برای کاهش و تنظیم دما استفاده می شود
Soot	دوده
Split flow	جریان چند مسیره
Stack	دودکش
Stainless steel	فولاد زنگ نزن
Static mixer	مخلوط کننده ثابت (مکانیکی)
Straight through	جریان یک سره (در گازهای اسیدی ورودی به کوره واکنش)
Structural	ساختاری
Sulfur forming	گوگرد فرم دهی شده (دانه بندی شده)
Sulfur recycle	بازگشت گوگرد (روشی برای تولید گوگرد از گازهای بسیار رقیق
Sulfur simulation	شبیه سازی گوگرد (منظور نرم افزارهای مرتبط می باشد)
Sulfur wash	شستشو با گوگرد
Sulphation	سولفات شده (نتیجه ورود اکسیژن اضافی به کاتالیست ها)
Support	نگهدارنده
Sweep gas	گاز جارو کننده
Tail gas clean up unit (TGCU)	عاری سازی گاز خروجی واحد از ترکیبات سمی
Tar sand	قیر ماسه

Tetragonal	چهار وجهی
Thermal stage	مرحله حرارتی که به کوره واکنش و دیگ بازیافت دما اطلاق می شود
Total reduced sulfur (TRS)	کل گوگرد احیا شده (تبدیل شده به فرم پایدار و غیر قابل واکنش)
Tracing	ردیابی (منظور عایق بندی گرم در خطوط بخار و گوگرد می باشد)
Trap	تله
Turndown ratio	نسبت حداقل به حداکثر
UV visible	ماوای بنفش قابل دیدن
Vessel	ظرف- وسیله
Void content	حجم خالی
Waste heat boiler	دیگ بازیافت دما
Wasted gas	گازهای بی مصرف (بدون استفاده بیشتر)

منابع:

1. H.G.Paskall and J.A.Sames," Sulphur Recovery ", Eleventh Edition 2008, Sulphur Experts Inc. 2008.
2. Sulphur Recovery Seminar, Sulphur Experts Inc., Western Research, Tehran 2009.
3. H.G. Paskall," Capability of sulphur recovery", Sulphur Experts Inc. 1985.
4. "Sulphur Magazine", Number 289-321, 2004-2009. U.K.
5. P.D. Clark , N.I. Dowling and M. Huang, " Mechanism of BTX Conversion in the Claus Furnace " , Alberta Sulphur research Ltd and Department of Chemistry, the University of Calgary, 2009.