

Анализ дымовых газов печей дожига в процессах нефтепереработки

Вопросы утилизации соединений серы и снижения выбросов ее окислов решаются на многих современных процессах нефтепереработки. Образующиеся в этих процессах нефтяные газы либо используются в качестве топлива во вторичных процессах, если содержание серных соединений в них незначительно, либо должны быть утилизированы путем сжигания. Однако зачастую содержание серы в этих газах столь значительно, что простое сжигание газа и "разбавление" окислов серы продуктами горения невозможно. К тому же надо иметь в виду, что даже если "разбавить" дымовой газ и снизить концентрацию SO_2 до приемлемого для контролирующих органов уровня, это никоим образом не снижает массу выбросов и, следовательно, загрязнение окружающей среды. Следует признать, что в течение многих лет именно окислы серы являются основными загрязнителями вблизи крупных НПЗ, и мониторинг количества именно окислов серы наиболее важен для сохранения чистоты окружающей среды.

На современных предприятиях нефтепереработки газы, содержащие соединения серы, поступают на установки по производству элементарной серы (процесс Клауса). На этих установках соединения серы, содержащиеся в технологических газах разнообразных установок НПЗ в основном в форме H_2S , собираются в единый поток, из которого они извлекаются в абсорберах. Получающийся таким образом кислый газ H_2S в дальнейшем перерабатывается в элементарную серу, см. ["Обоснование применения анализаторов хвостового газа АМТЕК на высокоэффективных установках Клауса"](#).

Заключительной стадией процесса Клауса является окисление остаточных соединений серы в хвостовом газе (H_2S , COS , CS_2 , пары серы) до SO_2 . Это осуществляется в специальной *печи дожига (инсинераторе)*. Основной задачей печи дожига является обеспечение оптимальных условий окисления, таких, чтобы концентрация остаточных, не окисленных компонентов серы в трубе была минимальной (например, $H_2S+COS+CS_2 < 200$ ppm). Другой задачей является рассеяние образующегося диоксида серы в атмосфере таким образом, чтобы концентрация SO_2 или ее производных на поверхности земли вокруг установки была ниже определенного уровня, например $< 0,2$ ppm.

Хотя печь дожига конструктивно похожа на обычные печи, широко применяющиеся в различных установках НПЗ или в энергетике, ее следует рассматривать скорее как химический реактор. Поэтому *стандартный подход* к анализу дымовых газов и мониторингу выбросов, применяемый для обычных печей на НПЗ, ТЭЦ или ГРЭС, для печи дожига не вполне приемлем. В отличие от обычных печей, которые призваны обеспечить *максимальное КПД* сгорания при *минимальных выбросах*, основной целью инсинератора является *полнота окисления* соединений серы при *минимальных затратах*. Следовательно, принципы оптимизации работы инсинератора отличаются от обычных печей, и мониторинг выбросов должен это учитывать.

Принципы оптимизации работы печи дожига приведены в отдельной статье, см. ["Об измерении дымовых газов печи дожига"](#). Эти принципы основываются на реальном опыте более чем 50 установок Клауса (в основном в Канаде и США) и подтверждаются специальными методами моделирования процессов окисления соединений серы. На основании этих исследований сформулированы нормы безопасной работы установок Клауса, как в смысле ведения процесса, исключая аварийные выбросы, так и для сохранения окружающей среды. В дополнение к изложенным в этом документе тезисам, необходимо обратить внимание на следующие аспекты.

1. Основным загрязняющим среду компонентом на установке Клауса, а, следовательно, и на НПЗ в целом, является SO_2 . Количество SO_2 , выбрасываемое в окружающую среду,

определяется тем, как оптимизированы каталитические стадии процесса и насколько он управляем. Для стандартного двухстадийного хорошо регулируемого процесса концентрация SO₂ составляет около 2000 ppm, что заметно превышает, например, содержание окислов азота NO_x. Работа всей установки интегрально характеризуется концентрацией основного загрязняющего компонента, и ее повышение свидетельствует о неисправности на некоторых стадиях процесса. Поэтому концентрация SO₂ должна измеряться *непрерывно* и с *минимальной погрешностью*. Минимизация выбросов SO₂ (например, ниже уровня 1000 ppm) сопряжена с большими капитальными затратами - строительством установок доочистки, а "разбавление" хвостового газа в печи дожига продуктами сгорания экономически не выгодно из-за необходимости использования большого количества природного газа.

2. Существуют два общепринятых способа измерения окислов SO₂ в дымовых газах:

- непосредственно в дымовом газе при **высокой температуре** и **влажности**;
- с использованием **системы пробоподготовки**, удаляющей конденсат паров воды и охлаждающей анализируемый газ до комнатной температуры (измерение в так называемом **"сухом" газе**)

Технически второй способ измерения гораздо *проще*: анализ состава *сухого* газа при *нормальной температуре* можно осуществить множеством физико-химических методов (спектральными, электрохимическими, хроматографическими, масс-спектрометрическими). При этом можно легко скомпоновать стойки с несколькими анализаторами, работающими на разных принципах, что позволяет проводить *многокомпонентный анализ*. Также просто реализуется измерение *портативными анализаторами* на основе электрохимических датчиков, число которых соответствует количеству измеряемых компонентов. Такой способ измерения является стандартным для обычных печей теплотехнических или энергетических установок, в дымовых газах которых количество окислов (CO, SO₂, NO_x) *незначительно* и составляет не более 100...500 ppm. Количество окислов в таких печах напрямую связано с качеством топлива, а не отражает особенности процессов и, следовательно, никак не может быть уменьшено.

Несмотря на простоту реализации, этот способ имеет серьезные недостатки.

- Во-первых, измеряется **не истинная концентрация** окислов в газе, а их концентрация за вычетом паров воды, которые удаляются в системе пробоотбора. Концентрация паров воды может достигать 20...30% об., поэтому измеряемая концентрация оказывается завышенной. Для обычных печей это не важно, так как концентрация окислов незначительна, и ее видимое повышение за счет удаления из пробы паров воды не превышает установленные законодательно пределы. Однако, для установок, в которых концентрация SO₂ близка к максимально разрешенной контролирующими органами, это может оказаться существенным.
- Во-вторых, растворимость некоторых окислов, в частности SO₂, в воде приводит к **потере** части вещества в системе пробоотбора.

Поскольку концентрация паров воды в дымовых газах является переменной и никак не контролируемой величиной, измеряемые по сухому газу концентрации SO₂ также оказываются зависимыми от концентрации воды, в целом слабо отражают особенности процесса горения в печи и не могут напрямую использоваться для его оптимизации (они могут использоваться только для целей мониторинга). Практически 99% систем, предлагающихся для мониторинга выбросов дымовых газов, – именно такие системы.

3. В связи с этим на установках, где концентрация одного из загрязнителей на порядок превышает все остальные (установки Клауса, установки производства серной или азотной кислоты), в мировой практике используется **высокотемпературный метод**

измерения непосредственно во влажном дымовом газе, при температуре выше его точки росы.

Такой способ измерения, во-первых, сильно *ограничивает* набор аналитических методов. Например, простые и дешевые электрохимические датчики, широко применяемые в портативных анализаторах, непригодны для такого измерения. По существу единственным методом, позволяющим реализовать такое измерение, является УФ спектроскопия (ИК метод также не подходит из-за высокой концентрации паров воды). Во-вторых, *стоимость* таких систем достаточно высока из-за необходимости поддержания температуры всей газовой схемы: зонд, линия пробоотбора и анализатор, - выше точки росы (обычно выше 150 °С).

Такие системы изготавливаются ограниченным числом компаний, однако, для установок Клауса, они обладают неоспоримым преимуществом, поскольку

- **измеряют истинную концентрацию** окислов серы, что позволяет не только осуществить надежный непрерывный мониторинг выбросов, но и обеспечить **дополнительный контроль** работы всей установки и свести баланс по сере,
- **реализуют** измерение **массы** выбрасываемых в трубу окислов серы. В этом случае анализатор оборудуется расходомером или использует сигнал от внешнего расходомера. Такое измерение наиболее точно соответствует задаче сохранения окружающей среды и позволяет исключить разного рода ухищрения, связанные с "разбавлением" газов и "снижением" наблюдаемой в дымовом газе концентрации SO₂: масса выбросов, а, следовательно, и степень загрязнения среды при таком анализе не меняется.

Измерение массы выбросов SO₂ широко используется на установках Клауса в странах с развитым законодательством об охране окружающей среды. Практически это единственное решение, которое позволяет свести баланс по сере всего комплекса процессов на НПЗ и определить их эффективность. Например, в ряде стран **законодательно установлен** нижний предел эффективности установки Клауса в 98%. Эта задача в течение многих лет успешно решается фотометрическими анализаторами AMETEK Western Research [910](#) и [920](#).

4. Ограничение высокотемпературных методов только УФ спектроскопией не всегда оптимально для многокомпонентного анализа окислов в дымовых газах. Принято считать, что в силу превалирования SO₂ многокомпонентный анализ не является необходимым для установок Клауса. Однако, в ряде стран контролирующие органы не учитывают специфики таких установок, применяют для них стандартный подход и требуют мониторинга всех компонентов. В связи с этим УФ анализаторы дооснащаются дополнительными оптическими фильтрами и каналами измерения (SO₂+NO_x, SO₂+H₂S, H₂S+CS₂+COS). Хотя практически высокотемпературное измерение нескольких компонентов такими анализаторами возможно, необходимо иметь в виду, что оно обладает заметной погрешностью (на "фоне" высокой концентрации SO₂ сложно обеспечить низкую погрешность по H₂S или NO_x в диапазоне десятка ppm или мг/м³!). Впрочем, погрешность измерения и в этом случае вполне сравнима с погрешностью анализаторов на основе электрохимических датчиков.

В связи с этим на установках Клауса наиболее разумным считается одновременное *высокотемпературное* измерение SO₂ и H₂S в дымовом газе печи дожига. Тем самым, с одной стороны, обеспечивается максимально *точный непрерывный мониторинг* выбросов SO₂, а с другой – *контроль работы печи дожига* (полнота окисления H₂S). Поскольку H₂S имеет на порядок более низкий уровень ПДК по сравнению с другими компонентами дымового газа, его контроль даже на уровне ppm оправдан и для целей мониторинга выбросов.

Что касается других окислов (NO_x и CO), то их непрерывное измерение в дымовых газах печи дожига не является необходимым. При контроле избытка кислорода

(анализатор кислорода абсолютно необходим на печи дожига!) и температуры заметные источники образования окислов азота отсутствуют, их концентрация в диапазоне ppm не видна на фоне SO₂. Но даже не это главное. Окислы углерода CO органически присутствуют в заметном количестве в самом хвостовом газе. Это является результатом окисления углеводородов, присутствующих в технологических газах и попадающих в кислый газ, перерабатываемый на установке Клауса. Процессы в печи дожига, к сожалению, мало влияют на остаточную концентрацию этих окислов в дымовом газе, выбрасываемом в окружающую среду. Можно было бы повысить температуру в печи дожига для окисления CO до CO₂. Однако, это потребует увеличения расхода природного газа, что экономически не оправдано, и приведет к увеличению содержания окислов азота NO_x. К тому же снизить концентрацию CO до значений, характерных для обычных печей энергетических установок (300...400 ppm), таким способом вряд ли удастся.

При выборе стратегии мониторинга выбросов на больших НПЗ или нефтехимических кластерах и, следовательно, оборудования для контроля дымовых газов необходимо учитывать изложенные выше соображения.

Стандартный подход по аналогии с печами энергетических установок: стойки или портативные анализаторы, основанные на многокомпонентном анализе в **сухом газе**, - в данном случае мало приемлем. Возможно, это наиболее простой путь, который позволит "удовлетворить" формальным запросам контролирующих органов по уровню окислов в дымовых газах. Однако при этом *использовать показания анализаторов* для сведения баланса по сере или *дополнительного управления* работой всей установки и, тем самым, для оптимизации выбросов, вряд ли возможно. Кроме того, этот вариант допускает "разбавление" газа и удовлетворение формальным требованиям по уровню концентрации, однако, мало соотносится с задачей контроля загрязнения среды.

Типичная практика на установках Клауса такова, что даже при точном контроле стехиометрии H₂S/SO₂ в хвостовом газе специальным анализатором, концентрация SO₂ в дымовом газе меняется. Если не контролировать концентрацию паров воды, то при измерении по "сырому газу" невозможно сказать, с чем связано это изменение - возможно, с проблемами в печах подогрева, в конденсаторах серы или в других аппаратах на установках НПЗ. Кроме того, если подходить к печи дожига со стандартными требованиями и без учета ее особенностей, то все равно *невозможно обеспечить* количество выбросов на уровне обычных энергетических установок. Попытка снизить выбросы на основе показаний анализаторов иногда просто не приведет к результату без существенного изменения технологических процессов и связанных с этим капитальных затрат (как в случае SO₂), а иногда не оправдана (как в случае CO), так как может привести к образованию других загрязнителей (NO_x).

С учетом специфики печи дожига и процессов на НПЗ оптимальным является другой подход: максимально точный **высокотемпературный и непрерывный массовый мониторинг** основного загрязняющего среду компонента SO₂ и, возможно, H₂S (учитывая его токсичность). Эта задача решается анализаторами AMETEK Western Research [910](#) или [920](#). Даже принимая во внимание то, что измерить H₂S на фоне SO₂ с высокой точностью невозможно (приведенная погрешность не ниже 2%, т.е. порядка 10 ppm при шкале 300 ppm), такое измерение оправдано. При нормальной работе всей установки концентрация H₂S близка к нулю (менее 20 ppm). Возрастание этой величины, например, до 50 ppm, свидетельствует о проблемах в каких-то стадиях процесса, и будет надежно зарегистрировано высокотемпературным УФ анализатором. Проблемы не обязательно могут быть связаны с печью дожига: при увеличении H₂, COS и CS₂ в хвостовом газе в первую очередь может происходить окисление именно этих компонентов, а не H₂S.

Для анализа, позволяющего управлять работой установки, можно рекомендовать высокотемпературный анализатор массы SO₂ + H₂S модели AMETEK Western Research [920](#) в комплекте с анализатором кислорода Thermoх [WDG IV](#) и портативным многокомпонентным анализатором, например, AMETEK/Land [Lancom 4](#). В этом случае непрерывное управление процессом и мониторинг выбросов осуществляется анализаторами [920](#) и [WDG IV](#). Периодический контроль других (слабо меняющихся во времени) компонентов или дополнительное измерение, в том числе и SO₂ и H₂S, при необходимости осуществляется портативным анализатором [Lancom 4](#) с системой пробоподготовки по "сухому газу". Именно такой подход используется на большинстве предприятий в мире, давно и успешно применяющих анализаторы для контроля и управления установками Клауса и радикального снижения загрязнения окружающей среды вокруг нефтеперерабатывающих предприятий.

© Artvik, Inc., 2012