



MINISTERSTWO EDUKACJI  
NARODOWEJ



**Maria Norek**

## **Wytwarzanie siarki odzyskiwanej z siarkowodoru 311[31].Z5.01**

**Poradnik dla ucznia**

**Wydawca**  
**Instytut Technologii Eksploatacji – Państwowy Instytut Badawczy**  
**Radom 2006**

---

„Projekt współfinansowany ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego”

Recenzenci:

mgr Urszula Ciosk-Rawluk

mgr Zbigniew Rawluk

Opracowanie redakcyjne:

mgr inż. Małgorzata Urbanowicz

Konsultacja:

dr inż. Bożena Zając

Korekta:

Poradnik stanowi obudowę dydaktyczną programu jednostki modułowej 311[31].Z5.01 „Wytwarzanie siarki odzyskiwanej z siarkowodoru” zawartej w modułowym programie nauczania dla zawodu technik technologii chemicznej 311[31].

Wydawca

Instytut Technologii Eksploatacji – Państwowy Instytut Badawczy, Radom 2006

---

„Projekt współfinansowany ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego”

# SPIS TREŚCI

<b>1. Wprowadzenie</b>	3
<b>2. Wymagania wstępne</b>	5
<b>3. Cele kształcenia</b>	6
<b>4. Materiał nauczania</b>	7
<b>4.1. Odzyskiwanie siarki</b>	7
4.1.1. Materiał nauczania	7
4.1.2. Pytania sprawdzające	10
4.1.3. Ćwiczenia	10
4.1.4. Sprawdzian postępów	12
<b>4.2. Przebieg procesu Clausa</b>	13
4.2.1. Materiał nauczania	13
4.2.2. Pytania sprawdzające	15
4.2.3. Ćwiczenia	15
4.2.4. Sprawdzian postępów	17
<b>4.3. Instalacje dodatkowe współpracujące z instalacją Clausa</b>	18
4.3.1. Materiał nauczania	18
4.3.2. Pytania sprawdzające	21
4.3.3. Ćwiczenia	22
4.3.4. Sprawdzian postępów	23
<b>4.4. Odsiarczanie gazów ziemnych lub rafineryjnych</b>	24
4.4.1. Materiał nauczania	24
4.4.2. Pytania sprawdzające	27
4.4.3. Ćwiczenia	28
4.4.4. Sprawdzian postępów	29
<b>5. Sprawdzian osiągnięć</b>	30
<b>6. Literatura</b>	35

# 1. WPROWADZENIE

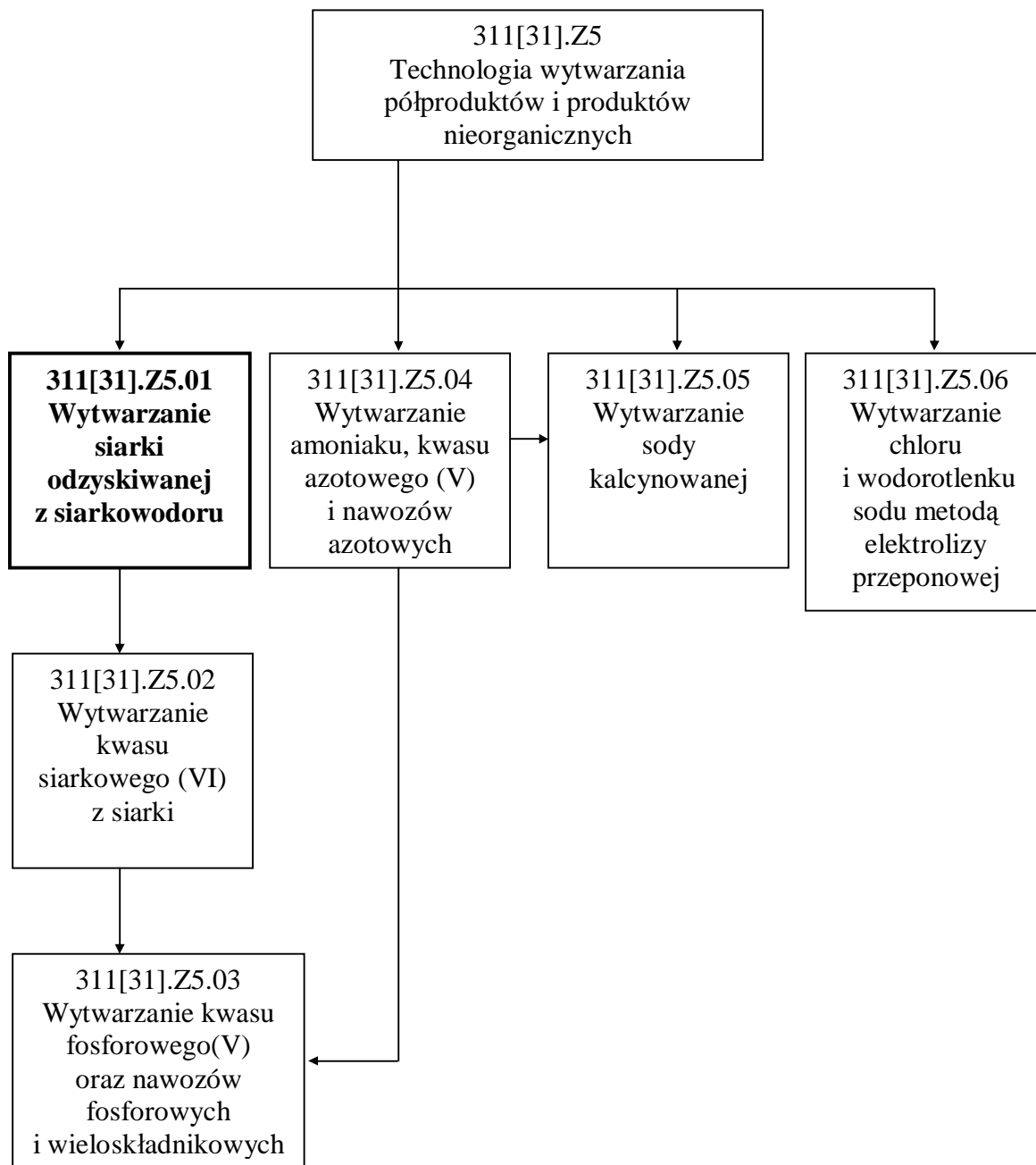
Poradnik będzie Ci pomocny w przyswajaniu wiedzy o podstawowych warunkach prowadzenia procesów technologicznych nowoczesnej syntezy nieorganicznej na przykładzie wytwarzania siarki odzyskiwanej z siarkowodoru; znaczeniu reakcji katalitycznych, wykorzystaniu podstawowych zasad technologicznych, a także ułatwi Ci analizę schematów instalacji technologicznych, projektowanie schematów ideowych produkcji, dokonanie oceny właściwości niebezpiecznych substancji i wynikających z nich zagrożeń.

W poradniku zamieszczono:

- wymagania wstępne, czyli wykaz niezbędnych umiejętności i wiedzy, które powinieneś mieć opanowane, aby przystąpić do realizacji tej jednostki modułowej,
- cele kształcenia, jakie powinieneś osiągnąć w wyniku procesu kształcenia,
- materiał nauczania, który umożliwi Ci samodzielne przygotowanie się do wykonania ćwiczeń i zaliczenia sprawdzianów. Obejmuje on wiadomości, pytania sprawdzające, ćwiczenia, sprawdzian postępów,
- sprawdzian osiągnięć umożliwi Ci sprawdzenie Twoich umiejętności ukształtowanych podczas realizacji tej jednostki modułowej,
- literaturę.

## **Bezpieczeństwo i higiena pracy**

W czasie pobytu w pracowni musisz przestrzegać regulaminów, przepisów bezpieczeństwa i higieny pracy oraz instrukcji przeciwpożarowych, wynikających z rodzaju wykonywanych prac. Przepisy te poznasz podczas trwania nauki.



Schemat układu jednostek modułowych

## 2. WYMAGANIA WSTĘPNE

Przystępując do realizacji programu jednostki modułowej, powinieneś umieć:

- korzystać z różnych źródeł informacji,
- posługiwać się poprawną nomenklaturą i symboliką chemiczną,
- posługiwać się podstawowymi pojęciami: przemiana fizyczna i chemiczna, efekt energetyczny reakcji, kataliza,
- zapisywać równania reakcji chemicznych,
- stosować nazwy, symbole i jednostki miar różnych układów,
- określać wpływ zmian temperatury, ciśnienia i stężenia na szybkość reakcji chemicznej i stan równowagi chemicznej,
- charakteryzować wpływ katalizatora na przebieg reakcji chemicznej,
- konstruować schematy ideowe z zastosowaniem typowych oznaczeń,
- stosować technikę komputerową w sporządzaniu schematów ideowych,
- podawać przykłady zastosowań zasad technologicznych i ich interpretację.

### 3. CELE KSZTAŁCENIA

W wyniku realizacji programu jednostki modułowej powinieneś umieć:

- uzasadnić ekologiczną i technologiczną celowość odzyskiwania siarki z gazów rafineryjnych i gazu ziemnego w instalacjach przyzłozowych,
- sporządzić schemat ideowy kompleksu odzyskiwania siarki,
- określić osiągnięty w kompleksach odzyskiwania siarki stopień odsiarczenia gazów ziemnych i rafineryjnych,
- określić celowość odgazowywania ciekłej siarki z resztek siarkowodoru,
- scharakteryzować budowę, zasady działania i obsługi aparatów i urządzeń stosowanych w instalacjach wytwarzania siarki z siarkowodoru,
- przewidzieć zagrożenia eksploatacyjne aparatów i urządzeń instalacji Clausa,
- scharakteryzować specjalne środki bezpieczeństwa niezbędne w instalacjach pracujących z toksycznym siarkowodorem,
- określić powiązania procesów technologicznych wytwarzania siarki odzyskiwanej z procesami przemysłu organicznego i nieorganicznego,
- zinterpretować schemat procesu wytwarzania siarki odzyskiwanej z zastosowaniem zasad technologicznych oraz racjonalnego wykorzystania surowców i energii,
- ocenić wpływ parametrów procesowych na przebieg procesów technologicznych wytwarzania siarki odzyskiwanej,
- zestawić uproszczone bilanse materiałowe i energetyczne procesu wytwarzania siarki odzyskiwanej,
- zastosować zasady bhp, ochrony ppoż. oraz ochrony środowiska obowiązujące na stanowiskach pracy.

## 4. MATERIAŁ NAUCZANIA

### 4.1. Odzyskiwanie siarki

#### 4.1.1. Materiał nauczania

##### **Pojęcie siarki odzyskiwanej, wielkość produkcji**

Od roku 1970 duże ilości siarki produkuje się z gazów ziemnych bogatych w siarkowodor. Produkcja ta szczególnie w latach siedemdziesiątych XX w. rozwijała się w Kanadzie. Gazy ziemne z niektórych złóż (np. z francuskiego złoża Lacq czy z licznych złóż kanadyjskich) zawierają kilkanaście, a nawet kilkadziesiąt procent siarkowodoru. Gazy tego typu uważa się za doskonały surowiec do produkcji siarki. Zdarza się nawet tak, że produkcja ta staje się głównym celem usuwania siarkowodoru z bogatych w niego gazów ziemnych. W każdym razie część węglowodorowa gazu dopiero po usunięciu siarkowodoru nadaje się do transportu, a usunięty  $H_2S$  nie jest tylko bezużytecznym i kłopotliwym odpadem, ale wartościowym surowcem siarkonośnym.

W procesie utleniania siarkowodoru metodą Clausa, skojarzonym z uprzednim absorpcyjnym odsiarczaniem gazów ziemnych lub przemysłowych, otrzymuje się dwa wartościowe produkty: odsiarczony gaz oraz „przy okazji” siarkę o dużej czystości, przerabianej w większości na kwas siarkowy. Siarkę tę nazywa się regenerowaną lub siarką z odzysku (odzyskiwaną). W końcu lat dziewięćdziesiątych XX w. ogólna jej produkcja wyniosła 30 mln t/r., co stanowiło około 25% całej światowej produkcji siarki. Ilość odzyskiwanej siarki z odsiarczania gazów ma stałą tendencję wzrostową [3].

##### **Toksyczność siarkowodoru i ditlenku siarki**

Oczyszczanie gazów z siarkowodoru jest jedną z najważniejszych czynności przygotowującej gazy do transportu lub przeróbki. Obecność większych ilości siarkowodoru w gazie ziemnym jest niedopuszczalna z następujących powodów:

1. Toksyczne właściwości siarkowodoru uniemożliwiają skierowanie gazu ziemnego zawierającego  $H_2S$  do użytkowników komunalnych.
2. Siarkowodor jest związkiem silnie korodującym metale, dlatego jego obecność w gazie ziemnym powoduje szybkie niszczenie gazociągów, armatury oraz aparatury w instalacjach przerabiających ten gaz.
3. Jeśli gaz ziemny ma stanowić surowiec do syntez chemicznych, to usunięcie siarkowodoru jest konieczne, bo dezaktywuje on katalizatory. Ponadto obecność siarkowodoru w surowcu gazowym może stanowić przyczynę pogorszenia się jakości produktów chemicznego przerobu tego surowca.
4. Obecność siarkowodoru w gazie przetłaczanym gazociągami intensyfikuje powstawanie hydratów. Siarkowodor jest najaktywniejszym czynnikiem „hydratotwórczym”, gdyż powoduje wytwarzanie się centrów krystalizacji, wokół których narastają kryształy hydratów węglowodorów.

Są to ważne powody techniczne i ważne zadanie technologiczne.

Toksyczność siarkowodoru, łatwo wchłaniającego się z płuc, powoduje zaburzenia, a czasami nawet porażenie oddychania wewnątrzkomórkowego, blokując aktywne żelazo w oksydazie cytochromowej. Związek ten, działając nawet w małych stężeniach, łączy się łatwo z metalami, blokując działanie wielu enzymów. Pod wpływem siarkowodoru uszkodzeniu ulegają nerwy obwodowe oraz układ krwiotwórczy. Powoduje podrażnienie dróg oddechowych i oczu. Skutkiem wielogodzinnego narażenia może być obrzęk i przekrwienie płuc. Siarkowodor w dużych stężeniach wywołuje zatrucia ostre, działa gwałtownie.



W stężeniach powyżej 1,4 mg·dm<sup>-3</sup> przebieg zatrucia jest gwałtowny. Następuje nagle zatrzymanie oddechu, utrata przytomności. Śmierć wskutek uduszenia następuje w ciągu kilku minut. Niebezpieczeństwo potęguje niski zakres zapachowy (0,0007 – 0,2 mg dm<sup>-3</sup>), kiedy następuje porażenie ośrodków czuciowych i mimo charakterystycznego zapachu przestaje się wyczuwać niebezpieczeństwo.

Dopuszczalne stężenie H<sub>2</sub>S w powietrzu wynosi 0,01 mg dm<sup>-3</sup>. Stężenie 1 mg H<sub>2</sub>S na 1 dm<sup>3</sup> powietrza powoduje śmierć przez uduszenie w ciągu kilku minut, w następstwie obrzęku płuc. W mniejszych stężeniach mogą wystąpić różne objawy zatrucia ostrego, zależy to od stężenia H<sub>2</sub>S w powietrzu i czasu narażenia. Najczęściej objawami są: napady kaszlu, zmiany zapalne dróg oddechowych, podrażnienie spojówek, przyspieszenie tętna, wzrost ciśnienia krwi, mdłości, wymioty, utrata łaknienia, ślinienie, obfite poty. Obserwowane są również późne następstwa ciężkich zatruc: zapalenie płuc, trwałe zaburzenia układu nerwowego (zdolności spostrzegania, ubytki inteligencji, przyspieszenie czynności serca).

Siarkowodór spala się, w zależności od dostępu tlenu, dając siarkę koloidalną lub dwutlenek siarki. Do ostrych zatruc dwutlenkiem siarki dochodzi najczęściej w zakładach przemysłowych. Zatrucia śmiertelne mogą wystąpić w razie nagromadzenia się dużych jego ilości w powietrzu i równoczesnego wystąpienia niekorzystnych warunków meteorologicznych, np. dużego zamglenia utrzymującego się przy ziemi.

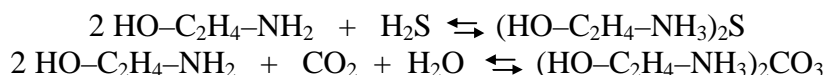
Dwutlenek siarki wchłania się przez drogi oddechowe, bardzo dobrze przenika przez błony śluzowe nosa i górnych dróg oddechowych, powoduje skurcze oskrzeli lub przewlekłe zapalenia oskrzeli i tchawicy. W następstwie dłuższego kontaktu występuje podrażnienie dolnych odcinków dróg oddechowych, przekrwienie, obrzęk i wysięk, co może być nawet przyczyną śmierci z objawami obrzęku płuc i uduszenia. Stwierdzono, że obecność ditlenku siarki w powietrzu nawet w małych stężeniach jest stosunkowo dobrze wyczuwalna powonieniem i smakiem [4].

### **Absorpcyjne wydzielenie (MEA, DEA) gazów bogatego w siarkowodór z gazów rafineryjnych lub ziemnych**

Metody usuwania siarkowodoru i dwutlenku węgla z gazów ziemnych i przemysłowych (np. rafineryjnych, syntezowych, koksowniczych) dzieli się na absorpcyjne, zwane mokrymi i adsorpcyjne, zwane suchymi. Metody absorpcyjne polegają na pochłanianiu H<sub>2</sub>S i CO<sub>2</sub> w ciekłych absorbentach. Absorbenty te są potem regenerowane (uwalnianie H<sub>2</sub>S i CO<sub>2</sub>) w odrębnym aparacie. Stosowane są też procesy absorpcyjne przebiegające z jednoczesnym utlenieniem siarkowodoru do siarki.

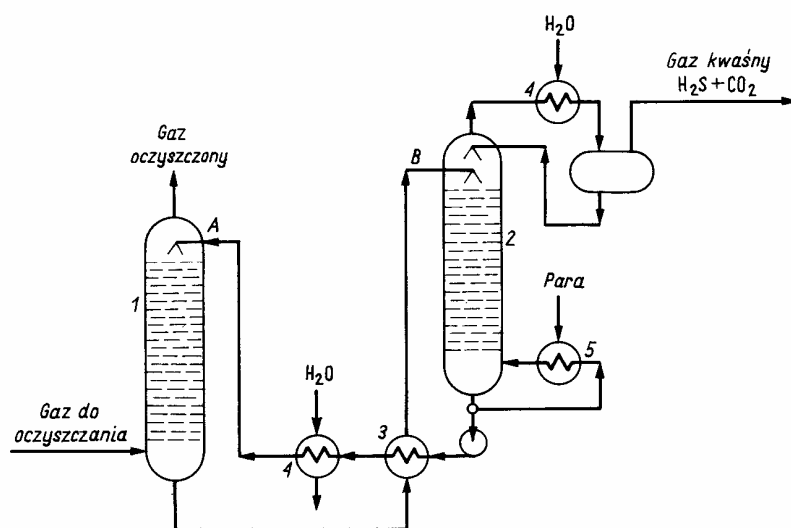
Metody absorpcyjne stosuje się, gdy stężenie H<sub>2</sub>S jest stosunkowo duże (20 – 40 g m<sup>-3</sup>).

Procesy absorpcji H<sub>2</sub>S i CO<sub>2</sub> w wodnych roztworach etanoloamin są bardzo rozpowszechnione. Stosuje się je także w przemyśle polskim. Spośród etanoloamin najczęściej stosuje się monoetanoloaminę (MEA) i dietanoloaminę (DEA). Pomędzy monoetanoloaminą i siarkowodorem oraz dwutlenkiem węgla zachodzą reakcje:



W temperaturze ok. 50°C reakcje przebiegają na prawo, czyli w kierunku wytworzenia siarczku i węglanu monoetanoloaminy. Zwiększenie temperatury do 110°C prowadzi do „uwolnienia” H<sub>2</sub>S i CO<sub>2</sub>. Również obniżenie ciśnienia sprzyja przesunięciu równowagi reakcji w lewo.

Rysunek 1 przedstawia schemat instalacji odsiarczania gazu monoetanoloaminą.



**Rys. 1.** Schemat instalacji absorpcyjnego odsiarczania gazów monoetanolaminą [2]:

1 – absorber ( $T = 30 - 40^{\circ}\text{C}$ ,  $p = 1 - 1,2 \text{ MPa}$ ), 2 – desorber ( $T = 120^{\circ}\text{C}$ ,  $p = 0,2 \text{ MPa}$ ), 3, 5 – wymienniki ciepła, 4 – chłodnice wodne: A – MEA zregenerowana do absorbera, B – MEA nasycona siarkowodorem – do desorbera

Odsiarczony gaz odprowadza się ze szczytu absorbera, a nasycony siarkowodorem roztwór MEA zbiera się w jego dolnej części, skąd jest tłoczony się przez wymiennik 3 (ogrzewanie) do desorbera 2, który podobnie jak absorber jest kolumną półkową lub z wypełnieniem. Ciecz w dolnej części desorbera jest ogrzewana przeponowo parą w wymienniku 5 tak, aby temperatura (dla MEA) nie przekraczała  $125^{\circ}\text{C}$ , aby zapobiec rozkładowi MEA i wzrostowi korozji siarkowodorowej aparatury. Zazwyczaj temperaturę utrzymuje się ok.  $105 - 120^{\circ}\text{C}$ , co wystarcza do zregenerowania MEA.

Gaz odbierany ze szczytu desorbera jest bogaty w siarkowodór ( $50 - 70\% \text{ H}_2\text{S}$ ). Gaz ten może być kierowany do odzyskiwania siarki metodą Clausa.

Do usuwania  $\text{H}_2\text{S}$  i  $\text{CO}_2$  stosuje się nie tylko wodne roztwory MEA, ale także:

- dietanoloaminy (DEA) –  $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$ ,
- trietanoloaminy (TEA) –  $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ ,
- metyldietanoloaminy (MDEA) –  $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_3$ ,
- tzw. diglikoloaminy (DGA) –  $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)\text{-NH}_2$ .

### Wady procesów etanoloaminowych

Jeżeli w oczyszczanym gazie znajduje się COS (siarczek karbonylu) lub ślady kwasów organicznych (mrówkowego, octowego), to zachodzą reakcje uboczne, których produkty (m.in. sole) wiążą MEA. Nie rozkładają się one w kolumnie desorpcyjnej, a więc ich stężenie w cyrkulującym roztworze stopniowo wzrasta. W związku z tym zmniejsza się zdolność absorpcyjna roztworu, a więc i efektywność usuwania siarkowodoru.

W przypadku oczyszczania gazów ziemnych ten problem jest mniej istotny, gdyż gazy te nie zawierają na ogół wyżej wymienionych zanieczyszczeń. Natomiast niepożądane i kłopotliwe są reakcje uboczne (np. monoetanolaminy z ditlenkiem węgla, wskutek czego wytwarzają się związki powodujące korozję aparatury). Ponadto MEA zużyta w tych reakcjach jest nieodwracalnie tracona. Straty „chemiczne” MEA są też powodowane przez jej utlenianie, które może zachodzić przy niewłaściwej eksploatacji instalacji, a zwłaszcza przy

magazynowaniu bez zabezpieczającej poduszki azotowej. Produkty reakcji utleniania korodują aparaturę.

Procesy te są jednak bardzo rozpowszechnione, choć w ostatnich latach częściowo ustępują procesom stosującym inne aminy i/lub absorbenty fizyczne [2].

#### 4.1.2. Pytania sprawdzające

Odpowiadając na pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do wykonania ćwiczeń.

1. Co oznacza pojęcie: siarka odzyskiwana?
2. Jaka jest skala wielkości siarki odzyskiwanej w stosunku do całej ilości siarki wykorzystywanej w syntezie chemicznej i gospodarce?
3. Jakie są właściwości niebezpieczne siarkowodoru i dwutlenku siarki?
4. Jakie substancje są stosowane w absorpcyjnej metodzie wydzielenia siarkowodoru z gazów rafineryjnych i ziemnych?
5. Na czym polega metoda absorpcyjnego usuwania siarkowodoru z gazów rafineryjnych i ziemnych?
6. Jakie zasady technologiczne są stosowane w procesie absorpcyjnego odsiarczania gazów?

#### 4.1.3. Ćwiczenia

##### Ćwiczenie 1

Wyszukaj i przeanalizuj dane statystyczne o aktualnej wielkości światowej produkcji siarki odzyskiwanej.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) wyszukać dane statystyczne o wielkości światowej produkcji siarki odzyskiwanej w okresie dziesięciu ostatnich lat,
- 2) wyszukać dane statystyczne o wielkości produkcji siarki odzyskiwanej w Polsce w okresie dziesięciu ostatnich lat,
- 3) wyszukać informacje o największych światowych producentach siarki odzyskiwanej, wielkości produkcji największych instalacji odzysku siarki,
- 4) ustalić, gdzie w Polsce odzyskuje się siarkę z gazów zawierających siarkowodor,
- 5) ustalić wielkość produkcji siarki odzyskiwanej w przykładowej polskiej instalacji Clausa,
- 6) zaprezentować zebrane informacje,
- 7) ocenić wykonanie ćwiczenia.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- stanowisko komputerowe z dostępem do Internetu,
- roczniki statystyczne,
- mapa gospodarcza świata, mapa gospodarcza Polski,
- czasopisma specjalistyczne: „Przemysł Chemiczny”, „Chemik”, „Gospodarka Paliwami i Energią”,
- literatura z rozdziału 6.

## Ćwiczenie 2

Dokonaj analizy szkodliwości substancji stosowanych w procesie odzyskiwania siarki.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) odszukać w aktualnie obowiązującym zestawie Kart charakterystyki substancji niebezpiecznych, karty dotyczące siarkowodoru i tlenku siarki(IV),
- 2) wybrać informacje dotyczące właściwości toksycznych i niebezpiecznych siarkowodoru i tlenku siarki(IV),
- 3) wybrać informacje o warunkach przechowywania, dystrybucji, transportu siarkowodoru i tlenku siarki(IV),
- 4) ustalić zasady bhp, ochrony ppoż. oraz ochrony środowiska, obowiązujące na stanowiskach pracy, gdzie stosowany jest siarkowódór i tlenek siarki(IV),
- 5) wybrać informacje o objawach zatrucia i sposobach udzielania pierwszej pomocy osobom zatrutym siarkowodorem i tlenkiem siarki(IV),
- 6) zaprezentować efekty swojej pracy.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- zestaw Kart charakterystyki substancji niebezpiecznych lub stanowisko komputerowe z dostępem do Internetu,
- strony internetowe, np. [www.wrzesnia.com.pl/instrukcje\\_bhp.html](http://www.wrzesnia.com.pl/instrukcje_bhp.html), [www.ciop.pl/html](http://www.ciop.pl/html),
- literatura z rozdziału 6 i aktualizacje.

## Ćwiczenie 3

Dokonaj analizy uproszczonego schematu technologicznego instalacji absorpcyjnego odsiarczania MEA.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) zapisać równanie reakcji zachodzącej pomiędzy MEA a siarkowodorem podczas absorpcji,
- 2) podać wpływ temperatury na przebieg absorpcji siarkowodoru w roztworze monoetanolaminy,
- 3) wymienić poszczególne aparaty w instalacji absorpcyjnego odsiarczania gazów monoetanolaminą,
- 4) wymienić parametry procesu absorpcji i desorpcji,
- 5) ocenić wpływ parametrów na przebieg procesu technologicznego,
- 6) scharakteryzować działanie absorbera i desorbera,
- 7) podać skład gazu odbieranego ze szczytu desorbera,
- 8) wymienić wady procesów etanolaminowych,
- 9) podać przykłady zastosowania zasad technologicznych w procesie absorpcyjnego odsiarczania gazów.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- uproszczony schemat technologiczny instalacji absorpcyjnego odsiarczania gazów monoetanolaminą,
- materiał z punktu 4.1.1, literatura z rozdziału 6.

#### 4.1.4. Sprawdzian postępów

<b>Czy potrafisz:</b>	<b>Tak</b>	<b>Nie</b>
1) wyjaśnić pojęcie: siarka odzyskiwana?	..	..
2) podać udział siarki odzyskiwanej w ogólnym zużyciu siarki w gospodarce i przemyśle?	..	..
3) wymienić właściwości toksyczne i niebezpieczne siarkowodoru i ditlenku siarki?	..	..
4) podać substancje stosowane w absorpcyjnym wydzielaniu siarkowodoru z gazów rafineryjnych i ziemnych?	..	..
5) zapisać równanie reakcji siarkowodoru z monoetanolaminą?	..	..
6) scharakteryzować przebieg procesu absorpcyjnego wydzielania siarkowodoru z gazów rafineryjnych i ziemnych?	..	..
7) opisać działanie absorbera i desorbera w instalacji absorpcyjnego odsiarczania gazów monoetanolaminą?	..	..
8) ocenić wpływ parametrów na przebieg procesu absorpcyjnego odsiarczania gazów?	..	..
9) podać przykłady zastosowań zasad technologicznych w procesie absorpcyjnego odsiarczania gazów.	..	..
10) podać wady procesów etanoloaminowych?	..	..

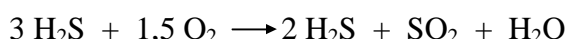
## 4.2. Przebieg procesu Clausa

### 4.2.1. Materiał nauczania

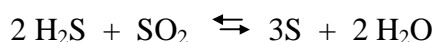
#### Chemizm procesu utleniania siarkowodoru do wolnej siarki

#### Katalizator Clausa, egzotermiczna reakcja Clausa

W instalacjach absorpcyjnych usuwa się najpierw siarkowodor z gazu ziemnego lub gazów przemysłowych (rafineryjnych, koksowniczych), uzyskując przy tym z kolumn desorpcyjnych gaz, zwany kwaśnym, zawierający ok. 50 – 80% objętościowych H<sub>2</sub>S. Jest on kierowany do palników kotła Clausa 2 (rys. 2 i 3) razem z powietrzem z dmuchawy 1. W kotle przebiega tzw. termiczny etap procesu, w którym jedna trzecia siarkowodoru zawartego w gazie spala się z wytworzeniem SO<sub>2</sub> według reakcji:



Pozostały siarkowodor reaguje z SO<sub>2</sub> z wytworzeniem siarki (tzw. reakcja Clausa):



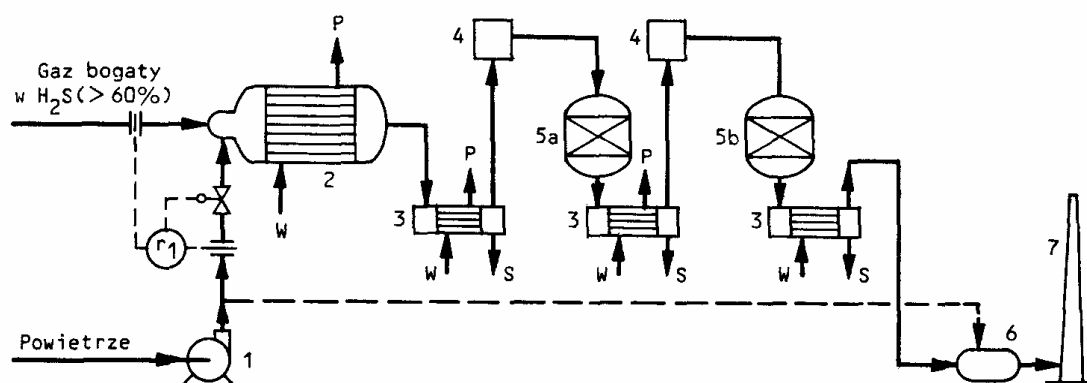
Reakcja ta zaczyna przebiegać już na etapie termicznym, ale głównie zachodzi dopiero na etapie katalitycznym procesu realizowanym w reaktorach 5 (rys. 2).

Reaktory Clausa zawierają masę kontaktową z tzw. katalizatorem Clausa (tlenkami glinu i żelaza), który umożliwia pożądany przebieg procesu odzyskiwania siarki.

Zarówno reakcja spalania siarkowodoru, jak i reakcja Clausa są procesami egzotermicznymi, co wymaga odpowiedniego chłodzenia międzyoperacyjnego, ale też dostarcza energii w postaci produkowanej pary [2] (zasada najlepszego wykorzystania energii).

#### Schemat i przebieg procesu Clausa w instalacjach przemysłowych

Uproszczony schemat instalacji do procesu Clausa przedstawia rys. 2.



Rys. 2. Uproszczony schemat instalacji do klasycznego procesu Clausa [2]:

- r – regulator stosunku objętościowych natężeń przepływu strumieni gazu i powietrza, 1 – dmuchawa powietrza, 2 – kocioł Clausa, 3 – skraplacze siarki, 4 – podgrzewacze, 5 – reaktory (piece Clausa), 6 – piec dopalający, 7 – komin, P – para wodna, S – ciepla siarka, W – woda

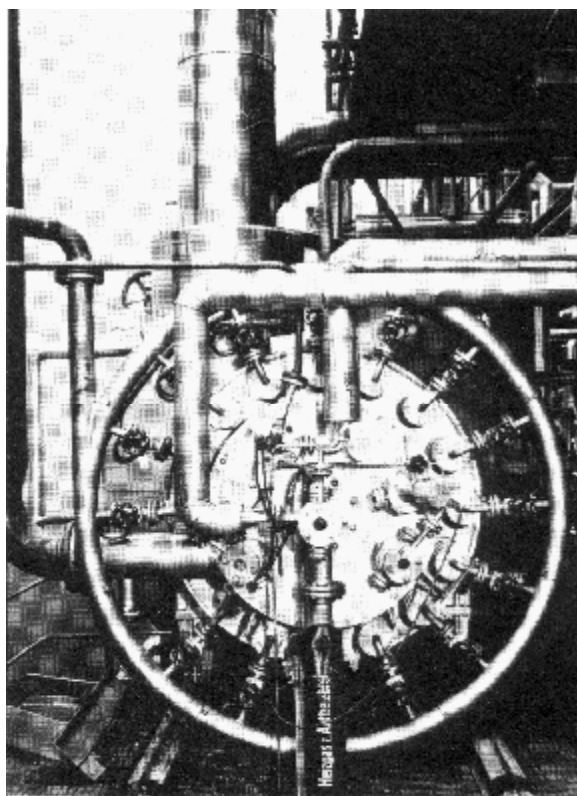
Gaz kwaśny z instalacji absorpcyjnych jest kierowany do kotłów Clausa 2 razem z powietrzem z dmuchawy 1. W kotle przebiega częściowe spalanie siarkowodoru (jedna trzecia), zawartego w gazie. Gazy spalinowe ochłodzone w kotle 2 i w pierwszym z wymienników 3 do temperatury ok. 300°C wprowadza się do reaktora 5a wypełnionego masą kontaktową. W wyniku reakcji Clausa gaz podgrzewa się do ok. 350°C i jest następnie chłodzony wodą (produkcja pary) w wymienniku 3 (rys. 2) pod reaktorem 5a. Wymienniki 3 są nazywane skraplaczami, ponieważ podczas chłodzenia następuje w nich skroplenie par siarki unoszonych przez gaz poreakcyjny. Podobna jest funkcja skraplacza 3 współpracującego z reaktorem 5b. Ciekła siarka ze wszystkich skraplaczy spływa przez zamknięcie wodne do kolektora zbiorczego odprowadzającego ją do zbiornika, z którego jest pompowana do odgazowania. Kolektor i zbiornik (nieuwidocznione na rys. 2) są zaopatrzone w płaszcze ogrzewane parą, które zapobiegają krzepnięciu siarki.

Udoskonaleniem technologii Clausa są procesy Superclaus-99 i Superclaus-99,5. Zostały one opracowane i wdrożone do praktyki przemysłowej ze względów ekologicznych. Ich istota polega na rozszerzeniu klasycznego schematu instalacji Clausa o dodatkowe reaktory do katalitycznego utleniania resztkowego siarkowodoru, a także (Superclaus-99,5) do katalitycznego uwodornienia COS, CS<sub>2</sub> i SO<sub>2</sub> do siarkowodoru z jego następnym utlenianiem (zasada najlepszego wykorzystania surowców) [2].

### **Budowa kotłów Clausa i ich specjalnych palników**

Kocioł Clausa 2 na rysunku 2, składa się z komory spalania i części utylizacyjnej, stanowiącej kocioł rurkowy zasilany zmięczoną wodą. W komorze spalania zachodzi częściowe spalanie siarkowodoru zawartego w gazie kwaśnym wprowadzanym z instalacji absorpcyjnych. Jest to tzw. termiczny etap procesu. W dalszej części kotła zachodzi chłodzenie gazów spalinowych [3].

Gaz kwaśny jest wprowadzany do kotła wraz z powietrzem z dmuchawy 1, poprzez specjalne palniki, które uwidoczniono w przekroju na fotografii 1.



Fot. 1. Palniki kotła Clausa [3]

### **Reaktory z masą kontaktową**

W reaktorach 5a i 5b uwidocznionych na schemacie instalacji (rys. 2) zachodzi drugi etap reakcji utleniania siarkowodoru do siarki (tzw. reakcja Clausa).

Reaktory te wypełnione są masą kontaktową, tj. tlenkami glinu i żelaza osadzonymi na tłuczce szamotowej. Do reaktora 5a wprowadza się gazy spalinowe z kotła 2, schłodzone w wymienniku do temperatury 300°C. W wyniku reakcji Clausa gaz podgrzewa się do temperatury 350°C i jest następnie chłodzony w wymienniku-skraplaczu, a następnie kierowany do drugiego reaktora, w którym zachodzi dalej reakcja Clausa [2].

#### **4.2.2. Pytania sprawdzające**

Odpowiadając na pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do wykonania ćwiczeń.

1. Jakie reakcje zachodzą w procesie utleniania siarkowodoru do siarki?
2. Jaki jest skład katalizatora Clausa?
3. Jaki jest efekt energetyczny reakcji Clausa?
4. Jak przebiega proces Clausa w instalacjach przemysłowych?
5. Jak jest zbudowany kocioł Clausa?
6. W jaki sposób są podawane: siarkowodór i powietrze do kotła Clausa?
7. Jaka masa kontaktowa znajduje się w reaktorach?
8. Jakie zasady technologiczne są stosowane w instalacji Clausa?

#### **4.2.3. Ćwiczenia**

##### **Ćwiczenie 1**

Dokonaj analizy uproszczonego schematu technologicznego instalacji Clausa.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) podać równania reakcji zachodzących w procesie odzyskiwania siarki z gazów bogatych w siarkowodór,
- 2) wskazać podstawowe aparaty i urządzenia w instalacji Clausa: kocioł, reaktory, wymienniki i skraplacze,
- 3) przeanalizować budowę i działanie podstawowych aparatów: kotła i jego palników, reaktorów (pieców) z uwzględnieniem rodzaju katalizatora i temperatury,
- 4) podać skład gazu kierowanego do instalacji Clausa,
- 5) ocenić wpływ parametrów na przebieg procesu technologicznego wytwarzania siarki odzyskiwanej w instalacji Clausa,
- 6) określić produkty procesu Clausa,
- 7) przeanalizować przebieg wytwarzania pary niskociśnieniowej w instalacji Clausa,
- 8) określić celowość odgazowywania ciekłej siarki z resztkami siarkowodoru,
- 9) podać, z jakimi innymi instalacjami współpracuje instalacja Clausa,
- 10) wskazać przykłady zastosowania zasad technologicznych oraz racjonalnego wykorzystania surowców i energii w instalacji Clausa,
- 11) zaprezentować wyniki swej pracy.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- uproszczony schemat technologiczny instalacji Clausa,
- materiał z punktu 4.2.1, literatura z rozdziału 6.



## Ćwiczenie 2

Dokonaj obserwacji procesu technologicznego w instalacji przemysłowej Clausa.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) obejrzeć przebieg procesu odsiarczania gazów rafineryjnych, wytwarzania siarki odzyskiwanej w zakładzie przemysłowym,
- 2) poznać konstrukcję i materiały aparatów i urządzeń w ciągu technologicznym,
- 3) poznać sposoby kontroli i sterowania procesem odsiarczania gazów,
- 4) poznać przykłady procedur zachowania bezpieczeństwa eksploatacji instalacji odsiarczania gazów,
- 5) poznać zasady bhp i ochrony ppoż. oraz ochrony środowiska obowiązujące na stanowiskach pracy,
- 6) sporządzić sprawozdanie zawierające powyższe informacje.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- zwiedzanie zakładu odsiarczania gazów z przewodnikiem – upoważnionym pracownikiem oddziału,
- materiał nauczania danej jednostki modułowej Z5.01,
- instrukcje ruchowe,
- fragmenty instrukcji bhp,
- fragmenty procedur zapewnienia bezpieczeństwa eksploatacji instalacji odsiarczania gazów.

## Ćwiczenie 3

Zidentyfikuj na fotografii (fot. 1) części palnika kotła Clausa.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) podać rolę palników kotła Clausa we właściwym przebiegu procesu,
- 2) wskazać część kotła, w której zamontowane są palniki,
- 3) zidentyfikować na fotografii części palnika, przewody doprowadzające,
- 4) scharakteryzować konstrukcję,
- 5) zaprezentować ćwiczenie.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- fotografie przekroju kotła z uwidocznionym palnikiem,
- materiał z punktu 4.2.1,
- literatura z rozdziału 6.

#### 4.2.4. Sprawdzian postępów

<b>Czy potrafisz:</b>	<b>Tak</b>	<b>Nie</b>
1) zapisać równania reakcji zachodzących w procesie utleniania siarkowodoru do siarki?	..	..
2) podać skład katalizatora Clausa?	..	..
3) wyjaśnić przebieg procesu Clausa w instalacjach przemysłowych?	..	..
4) wyjaśnić, czym różni się kocioł Clausa od pieca Clausa?	..	..
5) podać, w jaki sposób są podawane gaz i powietrze do kotła Clausa?	..	..
6) jaka masa kontaktowa znajduje się w reaktorach Clausa?	..	..
7) ocenić wpływ parametrów na przebieg procesu technologicznego wytwarzania siarki odzyskiwanej w instalacji Clausa?	..	..
8) przeanalizować przebieg wytwarzania pary niskociśnieniowej w instalacji Clausa?	..	..
9) podać zastosowanie zasad technologicznych w instalacji Clausa?	..	..

## 4.3. Instalacje dodatkowe współpracujące z instalacją Clausa

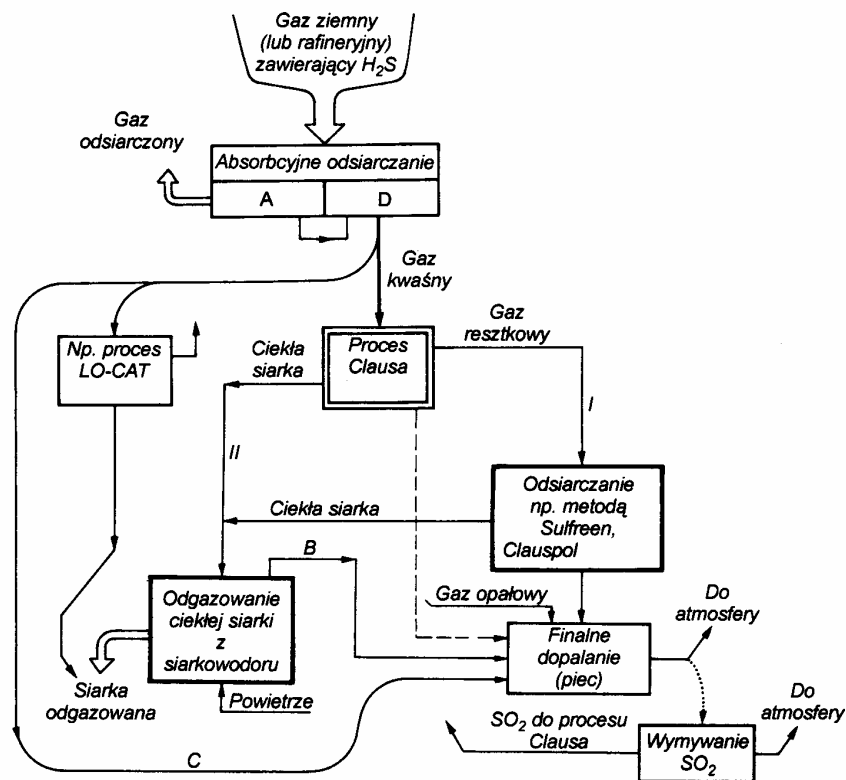
### 4.3.1. Materiał nauczania

#### Oczyszczanie gazów resztkowych z procesu Clausa

#### Dopalenie siarkowodoru zawartego w różnych strumieniach technologicznych

Gazy odlotowe z procesu Clausa zawierają do 1% obj. siarkowodoru oraz dwutlenek i inne związki siarki. Z przepisów ochrony powietrza atmosferycznego wynika więc konieczność oczyszczania tych gazów przed ich wypuszczeniem do atmosfery. Ogólnie można stwierdzić, że łącznie w procesie Clausa i w instalacji doczyszczającej gazy z tego procesu nieodzowne jest ponad 99,5 procentowe usunięcie siarki zawartej w postaci siarkowodoru i innych związków w gazie zasilającym instalację Clausa (w najnowszych procesach osiąga się nawet do 99,9%).

Spośród przemysłowych procesów finalnego odsiarczania gazów odlotowych z instalacji Clausa najbardziej rozpowszechnione są procesy Sulfreen, Clauspol, SCOT i Beavon. Na rysunku 3 uwidoczniono ich miejsce w typowej sekwencji zintegrowanych procesów technologicznych, zapewniającej użyczenie gazów kwaśnych z absorpcyjnego odsiarczania gazu ziemnego lub rafineryjnego bez zagrożeń dla środowiska.



Rys. 3. Schemat ideowy oczyszczania strumieni technologicznych I i II odbieranych z instalacji Clausa [2]

-----gaz resztkowy z małych instalacji Clausa

.....gaz po dopalaniu do wymywania SO<sub>2</sub>

A – kolumna absorpcyjna, D – kolumna desorpcyjna, B – gaz z odgazowania ciekłej siarki (powietrze zawierające siarkowodór), C – gaz kwaśny bezpośrednio do dopalania (w niektórych małych instalacjach absorpcyjnego odsiarczania gazów), wariant niekorzystny ekologicznie

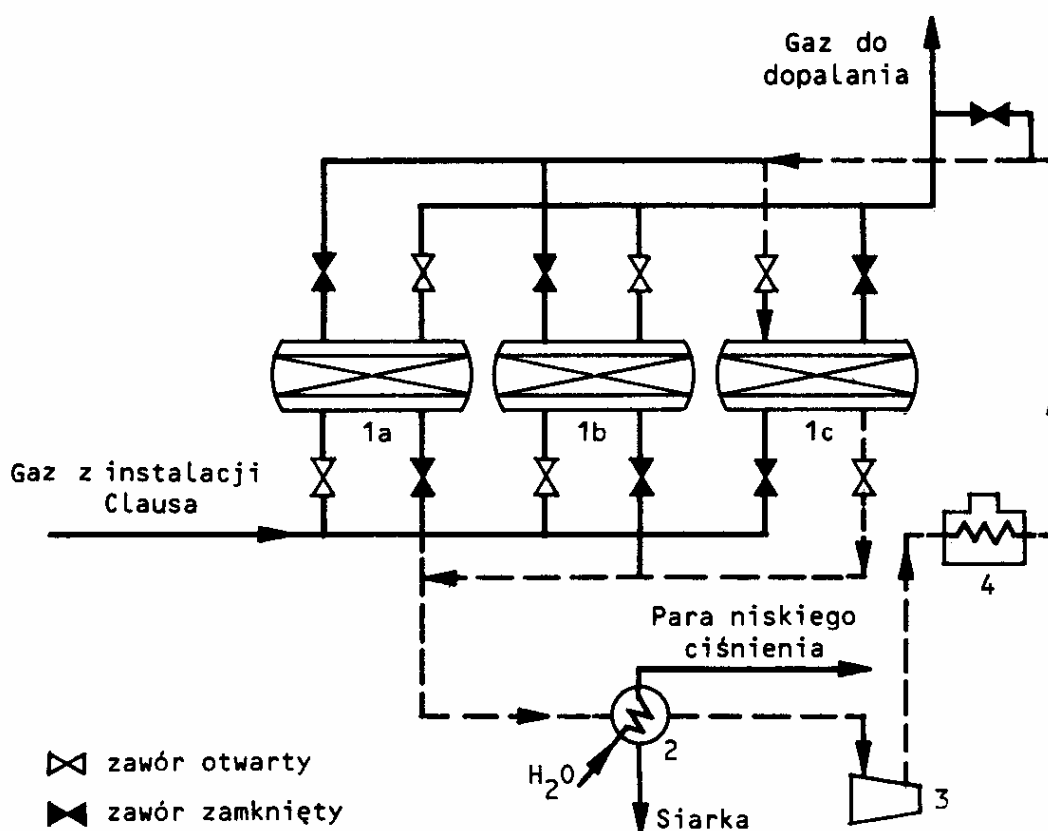
Jak widać na rysunku 3, oprócz procesów odsiarczania gazów resztkowych procesu Clausa, duże znaczenie ma wykorzystywany w różnych wariantach proces dopalania (głównie siarkowodoru), do którego kierowane bywają różne strumienie gazowe.

Z punktu widzenia ochrony środowiska bardzo ważny jest również proces oczyszczania ciekłej siarki z rozpuszczonego w niej siarkowodoru (odgazowanie).

Przez ciągłe udoskonalanie metod oczyszczania strumieni I i II (rys. 3) osiąga się ekologicznie czystą eksploatację instalacji Clausa. Jest to bardzo ważne, gdyż liczba tych instalacji jest bardzo duża zarówno w przemyśle przeróbki gazu ziemnego, jak i w rafineriach [2].

### Proces Sulfreen

W procesie Sulfreen gazy odlotowe z instalacji Clausa kieruje się do reaktorów poziomych 1 (na rysunku 4), z warstwą katalizatora, którym jest aktywny tlenek glinu. W temperaturze 135 – 150°C przebiega w niej uzupełniająco reakcja Clausa. Powstająca siarka skrapla się i jest adsorbowana na katalizatorze. Desorpcja siarki odbywa się okresowo za pomocą gazu podgrzanego w piecu rurowym 4 do temperatury 320°C. Gaz ten cyrkuluje w układzie piec – reaktor – skraplacz siarki – dmuchawa – piec (linia przerywana). Na schemacie przedstawiono sytuację, gdy w reaktorze 1c odbywa się regeneracja, a w reaktorach 1a i 1b przebiega odsiarczanie. Odstawienie odpowiednich reaktorów do regeneracji odbywa się, gdy osiągnie się określony stopień nasycenia warstwy siarką (zasada najlepszego wykorzystania aparatury i zasada umiaru technologicznego).



Rys. 4. Zasada procesu Sulfreen [2]:

1 – reaktory, 2 – skraplacz siarki, 3 – dmuchawa gazu, 4 – piec rurowy

Ciekłą siarkę odbiera się z aparatu 2, który jest jednocześnie kotłem-utylizatorem, wytwarzającym parę niskociśnieniową (zasada najlepszego wykorzystania energii).

Przez zintegrowanie procesów Clausa i Sulfreen (fotografie 2 i 3) osiąga się sumarycznie stopień odsiarczenia nie większy niż 99,5%, ponieważ COS i CS<sub>2</sub> (które powstają w kotle instalacji Clausa), przereagowują tylko częściowo.

Udoskonaleniem procesu Sulfreen jest jego wariant nazywany procesem Oxysulfreen, który w integracji z instalacją Clausa zapewnia odsiarczenie do 99,8% [2].



Fot. 2. Fragment instalacji Claus-Sulfreen [2]

### **Uboczne wytwarzanie niskociśnieniowej pary nasyconej w instalacjach Clausa i Sulfreen**

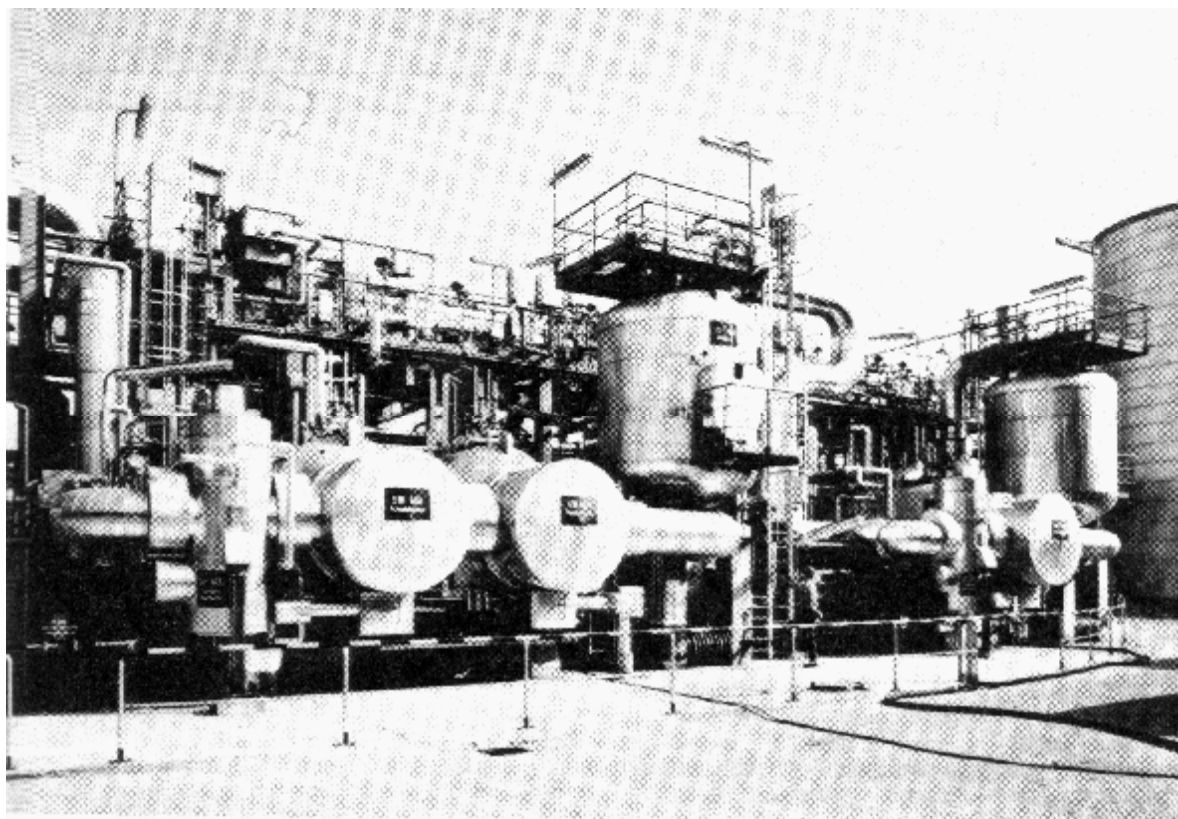
Reakcje utleniania siarkowodoru są reakcjami egzotermicznymi, zarówno w pierwszym etapie (spalania części siarkowodoru w kotle), jak i w drugim etapie: zachodzącej w reaktorach (piecach) właściwej reakcji Clausa.

Ciepło spalania siarkowodoru wykorzystuje się w części utylizacyjnej kotła 2 na rys. 2, do produkcji pary nasyconej, która jest dodatkowym produktem instalacji. Parę nasyconą wytwarza się także w wymiennikach 3 na rys. 2, zarówno dzięki odbiorowi ciepła spalania,

jak i ciepła egzotermicznej reakcji Clausa. Wymienniki te są nazywane skraplaczami, gdyż podczas chłodzenia następuje w nich skroplenie par siarki unoszonych przez gaz poreakcyjny. Również w instalacji Sulfreen, w której uzupełniająco przebiega reakcja Clausa produkuje się parę niskociśnieniową.

Na rysunku 4, przedstawiającym zasadę procesu Sulfreen, ciekłą siarkę odbiera się z aparatu 2, który jest zarazem kotłem-utylizatorem, wytwarzającym parę.

Para jest nośnikiem energii, więc jej produkcja poprawia bilans energetyczny i zarazem ekonomiczny zakładu, w którym są prowadzone te procesy, co również jest bardzo korzystne z punktu widzenia ochrony środowiska [3].



Fot. 3. Fragment instalacji Claus-Sulfreen [3]

### 4.3.2. Pytania sprawdzające

Odpowiadając na pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do wykonania ćwiczeń.

1. Jaka jest zawartość siarkowodoru w gazach odlotowych z procesu Clausa?
2. Jak oczyszcza się gazy reszkowe z procesu Clausa?
3. W jakim procesie można usunąć siarkowódór z gazów reszkowych?
4. W jakich częściach instalacji Clausa i Sulfreen uzyskuje się parę nasyconą, niskociśnieniową?
5. Czy otrzymana w instalacjach odsiarczania para jest wykorzystywana i do czego?
6. Jakie zasady technologiczne są wykorzystywane w instalacjach dodatkowych współpracujących z instalacją Clausa?

### 4.3.3. Ćwiczenia

#### Ćwiczenie 1

Zidentyfikuj aparaty i urządzenia na fotografiach instalacji Clausa i Sulfreen.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) wskazać na fotografiach charakterystyczne aparaty,
- 2) ustalić ich rolę w instalacji,
- 3) odnaleźć powiązania widocznych aparatów,
- 4) ustalić rozmieszczenie fragmentów instalacji Clausa i Sulfreen,
- 5) podsumować ich rolę i znaczenie,
- 6) zaprezentować efekty swojej pracy.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- fotografie instalacji Clausa i Sulfreen,
- schematy ideowe i technologiczne instalacji Clausa i Sulfreen,
- materiał p. 4.2.1, 4.3.1,
- literatura z rozdziału 6.

#### Ćwiczenie 2

Sporządź bilanse materiałowe i energetyczne procesu odzyskiwania siarki.

Zadania do rozwiązania:

- Kombinat Płocki przerabia ok. 12 mln t ropy na rok. Przyjmując, że zawartość siarki w ropie wynosi 1,5%, oblicz, ile siarki rocznie można by otrzymać, gdyby możliwe było jej całkowite usunięcie z ciekłych i gazowych produktów płockiej rafinerii. Ile kwasu siarkowego(VI) można by wyprodukować z tej ilości siarki?
- Ropa romaszkińska zawiera 1,6% siarki, z której 99% wydziela się ostatecznie w instalacji Clausa. Oblicz, ile oleum 20% można teoretycznie otrzymać z siarki zawartej w 1 mln t ropy.
- Do instalacji Clausa wprowadza się gaz zawierający 80%  $H_2S$  i 20%  $CO_2$ . Z tego 70% spala się do wolnej siarki, 10% do  $SO_2$ , a 20% pozostaje jako siarkowodór. Oblicz, ile  $m^3$  powietrza należy doprowadzić do palnika kotła Clausa, aby zapewnić odpowiednią ilość tlenu.
- W wyniku spalania 1 kg siarki w instalacji Clausa otrzymuje się 2,17 kg pary wodnej o temperaturze  $177^\circ C$ . Oblicz, ile węgla rocznie zaoszczędzają zakłady petrochemiczne przerabiające 15 mln t ropy rocznie o zawartości 1,5% S, jeżeli do wytworzenia 10 kg pary o tej samej temperaturze należy spalić 1 kg węgla kamiennego.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) uważnie przeczytać treść zadania,
- 2) zapisać odpowiednie równania reakcji,
- 3) wykonać stosowne obliczenia,
- 4) zaprezentować efekty swojej pracy.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- układ okresowy pierwiastków chemicznych,
- kalkulator,
- materiał p. 4.1.1, 4.3.1.

#### 4.3.4. Sprawdzenie postępów

<b>Czy potrafisz:</b>	<b>Tak</b>	<b>Nie</b>
1) wyjaśnić potrzebę oczyszczania gazów resztkowych z procesu Clausa?	..	..
2) przedstawić zasadę procesu Sulfreeen?	..	..
3) wyjaśnić zasadę integracji procesów Clausa i Sulfreeen?	..	..
4) rozpoznać na fotografiach fragmenty instalacji Clausa i Sulfreeen?	..	..
5) wykonać obliczenia związane z uproszczonymi bilansami materiałowymi i energetycznymi dotyczącymi procesu odzyskiwania siarki?	..	..
6) przeanalizować przebieg wytwarzania pary niskociśnieniowej w instalacji Sulfreeen?	..	..
7) podać zastosowanie zasad technologicznych w instalacji Sulfreeen?	..	..

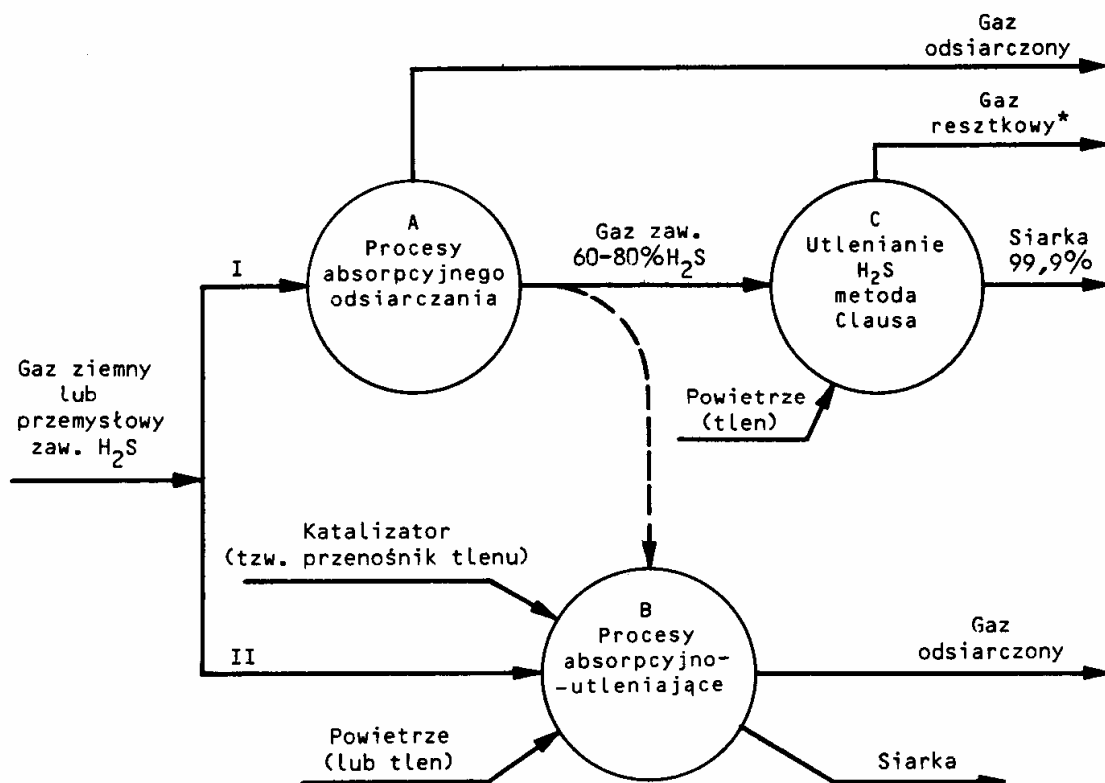


## 4.4. Odsiarczanie gazów ziemnych lub rafineryjnych

### 4.4.1. Materiał nauczania

**Schemat ideowy kompleksu odsiarczania gazów ziemnych lub rafineryjnych, pracującego z kluczową rolą procesu Clausa**

Siarkowodor zawarty w gazach ziemnych lub rafineryjnych usuwa się z nich metodami absorpcyjnymi i utlenia do siarki. Stosuje się dwa zasadnicze warianty technologiczne przedstawione na rysunku 5.



**Rys. 5.** Zasadnicze warianty technologiczne (I = A + C, II = B) usuwania siarkowodoru z gazów ziemnych lub przemysłowych [2]: A – procesy absorpcyjne, B – procesy absorpcyjno-utleniające stosowane niekiedy zamiast zintegrowanych procesów A+C lub w integracji z procesami A (linia przerywana)

\* podlega jeszcze finalnemu odsiarczaniu

W przypadku wariantu I konieczne jest uprzednie „zateżnienie” gazu (procesy A); gdyż surowcem do procesu Clausa może być tylko gaz bogaty w siarkowodor. Najlepiej gdy zawiera on nawet 80% lub nawet więcej H<sub>2</sub>S (minimum 60%), choć znane są nowe warianty procesu Clausa przerabiania gazu o jeszcze mniejszej zawartości H<sub>2</sub>S.

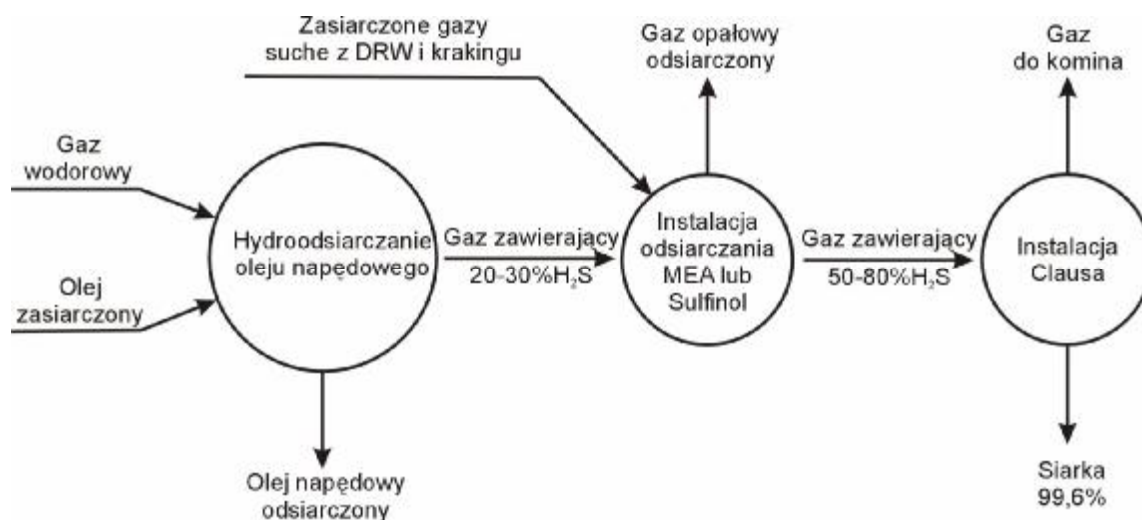
Wariant II produkcji siarki z siarkowodoru zawartego w gazach ziemnych lub przemysłowych polega na absorpcyjno-utleniającym usuwaniu H<sub>2</sub>S. Instalacje absorpcyjnego wydzielania siarkowodoru i jego utleniania metodą Clausa współpracują zazwyczaj bezpośrednio jako dwa węzły jednego oddziału produkcyjnego.

Odsiarczanie gazu ziemnego wynika z konieczności zachowania zgodności z normami w zakresie dopuszczalnej zawartości siarki i jej związków w gazie kierowanym

do użytkowników. Odsiarczanie jest w tym rozumieniu procesem zasadniczym, a proces Clausa nieodzownym procesem pomocniczym usuwającym siarkowodor z gazów kwaśnych napływających z instalacji odsiarczania.

Gazy bogate w siarkowodor otrzymuje się w rafineriach przy odsiarczaniu gazów rafineryjnych pochodzących z różnych instalacji, a w szczególności z hydroodsiarczania oleju napędowego [2].

W racjonalnie zaprojektowanej dużej rafinerii przerabiającej ropy zasiarczone, instalacja Clausa nie może być pominięta. Jej współpraca z instalacją hydroodsiarczania oleju napędowego jest ciekawym przykładem ekonomicznych powiązań technologicznych, co uwidoczniono na rysunku 6.



Rys. 6. Współpraca instalacji hydroodsiarczania z instalacją Clausa, na podstawie [3]

Związki siarki, które obniżały jakość oleju napędowego (korozja silników Diesla), zostają z niego usunięte i przeprowadzone poprzez  $H_2S$  w siarkę płatkowaną o dużym stopniu czystości. Siarka stanowi wartościowy produkt uboczny rafinerii, który wykorzystuje się do produkcji kwasu siarkowego(VI) [3].

Przykładem takiej współpracy instalacji rafineryjnych z instalacją Clausa jest Kombinat Płocki.

### Bezpieczeństwo eksploatacji kompleksu odsiarczania

Mieszanki gazowe zawierające 4 – 45% obj.  $H_2S$  są wybuchowe. Dlatego surowcem do procesu Clausa są gazy zawierające nie mniej niż 50%  $H_2S$ .

Cały przebieg procesu Clausa musi być bardzo dokładnie kontrolowany.

We wszystkich instalacjach operujących gazami zawierającymi siarkowodor należy zachować szczególne środki ostrożności zapewniające załodze bezpieczną pracę, zarówno ze względu na zagrożenie wybuchem, jak i z powodu wysokiej toksyczności siarkowodoru.

Tak zwana siarka odzyskiwana odbierana w postaci ciekłej z procesu Clausa oraz z innych procesów odsiarczania gazów zawiera nieprzereagowany siarkowodor. Jest on rozpuszczony w ciekłej siarce, przy czym w roztworze występuje głównie w postaci wodoropolisiarczków ( $H_2S_x$ ) [2].

Podczas przepompowywania i magazynowania ciekłej siarki siarkowodor uwalnia się i gromadzi nad jej powierzchnią, co stanowi zagrożenie toksyczne i stwarza potencjalną możliwość powstawania mieszanin wybuchowych z powietrzem. Są to poważne zagrożenia,

które narzucają konieczność wyeliminowania lub ograniczenia do minimum niekontrolowanej emisji siarkowodoru z ciekłej siarki. Dlatego instalacje Clausa są integrowane z instalacjami odsiarczania gazów resztkowych, ale również z instalacjami odgazowania siarkowodoru z ciekłej siarki.

Dzięki procesowi odgazowania siarki z siarkowodoru można:

- bezpiecznie transportować i magazynować ciekłą siarkę,
- zmniejszyć emisję siarkowodoru do atmosfery,
- stworzyć bezpieczniejsze warunki pracy dla pracowników obsługujących urządzenia z ciekłą siarką, zmniejszyć korozję tych urządzeń.

Technologie odgazowania ciekłej siarki polegają na przedmuchiwaniu ciekłej siarki powietrzem w zamkniętych zbiornikach poziomych. Do siarki dodaje się często małe ilości katalizatora, który przyspiesza „uwolnienie” siarkowodoru i intensyfikuje odgazowanie. Powietrze z odgazowania zawierające siarkowodór jest tłoczone iniektorem parowym do pieca dopalającego.

Siarkowodór charakteryzuje się wysokim współczynnikiem toksyczności. Dopuszczalne stężenie  $H_2S$  w powietrzu wynosi  $0,01 \text{ mg dm}^{-3}$ . Stężenie  $1 \text{ mg } H_2S$  na  $1 \text{ dm}^3$  powietrza powoduje śmierć przez uduszenie w ciągu kilku minut jako następstwo obrzęku płuc. Siarkowodór jest tym bardziej zdradliwy, że przy większych stężeniach poraża zmysł węchu i mimo charakterystycznego zapachu przestaje być wyczuwalny.

Z tych względów absolutnie niezbędna jest odpowiednia hermetyzacja aparatury i niezawodne systemy zabezpieczające i alarmowe.

Instalacje Clausa mają specjalne ogrodzenie z tablicami ostrzegawczymi oraz świetlną i akustyczną sygnalizację alarmową, powiązaną z pracującymi w sposób ciągły analizatorami zawartości siarkowodoru w powietrzu atmosferycznym.

W razie zaistnienia awaryjnej nieszczelności aparatury lub orurowania, powodującej zatrucie atmosfery, załoga udaje się szybko do ewakuacyjnych punktów zbiorczych. Kilka takich punktów wyznacza się wcześniej, uwzględniając przy tym różne kierunki wiatru. Awarię usuwają pracownicy zaopatrzeni w aparaty tlenowe.

Przed remontem instalacji aparaty i rurociągi są dokładnie przedmuchiwane azotem, a przed każdym poremontowym uruchomieniem poddaje się je ciśnieniowej próbie szczelności [3].

### **Stopień odsiarczania gazów rafineryjnych lub ziemnych osiągnany w kompleksach**

Przez zintegrowanie procesów Clausa i Sulfreen osiąga się sumaryczny stopień odsiarczenia nie większy niż 99,5%, gdyż COS przereagowuje tylko częściowo, a  $CS_2$  praktycznie nie wchodzi w reakcję. Związki te tworzą się w kotle Clausa w reakcjach ubocznych między składnikami gazu.

Udoskonaleniem procesu Sulfreen jest jego wariant Oxysulfreen. W zintegrowanym kompleksie instalacji Claus-Oxysulfreen uzyskuje się nawet do 99,8% odsiarczenia gazu kierowanego do instalacji Clausa.

Procesy finalnego odsiarczania gazów odlotowych z procesu Clausa są ciągle udoskonalane.

Podaje się, że istnieją już procesy pozwalające osiągnąć w kompleksach stopień odsiarczenia do 99,9% [2].

### **Wpływ emisji ditlenku siarki na środowisko**

Emisja dwutlenku siarki do atmosfery jest w Polsce bardzo duża, sięgająca 1,8 mln t/r. Około 80% tej ilości pochodzi z elektrowni i elektrociepłowni oraz z zakładów metalurgicznych, natomiast tylko kilka procent z zakładów przemysłu chemicznego. Emisja

SO<sub>2</sub> z tego przemysłu jest więc kilkunastokrotnie mniejsza od emisji z energetyki paliwowej i metalurgii. Najbardziej negatywny wpływ na środowisko ma zatem produkcja energii, zwłaszcza wtedy, gdy paliwem w elektrowniach jest węgiel.

Przemysł chemiczny nie ponosi więc głównej winy za zanieczyszczenie atmosfery. Winy tego przemysłu często wyolbrzymia się wykorzystując bardzo spektakularny argument, że emituje on związki chemiczne o wysokim współczynniku toksyczności. W przypadku nadzwyczajnych sytuacji awaryjnych może jednak wystąpić przekroczenie stężeń dopuszczalnych.

Emisja do atmosfery dwutlenku siarki z zakładów przemysłu chemicznego wiąże się przede wszystkim z wytwarzaniem energii, tj. wynika ze spalania zasiarczonego oleju opałowego w piecach technologicznych oraz tego oleju lub węgla w kotłach zakładowych elektrociepłowni. Emisja natomiast z instalacji produkujących kwas siarkowy(VI) oraz siarkę metodą Clausa jest sprowadzona do minimum, dzięki odpowiedniej hermetyzacji aparatury i specjalnym metodom oczyszczania gazów odlotowych.

Proces oczyszczania gazów resztkowych z instalacji Clausa jest specyficzny, zupełnie inny co do istoty i skali procesów oczyszczania z dwutlenku siarki gazów spalinowych z energetyki węglowej.

Stężenie dwutlenku siarki w gazach spalinowych z kotłów energetycznych opalanych zasiarczonym węglem jest małe, ich łączna objętość jest jednak w przypadku dużej elektrowni bardzo wielka. W konsekwencji elektrownie węglowe są głównym źródłem tak szkodliwej emisji dwutlenku siarki do atmosfery.

Procesy finalnego odsiarczania gazów odlotowych z procesu Clausa są ciągle udoskonalane. Jest to wymuszane koniecznością ekologicznie czystej eksploatacji instalacji Clausa, które są bardzo liczne w przemyśle przeróbki gazu ziemnego i w rafineriach przerabiających ropę zawierającą związki siarki. Mówi się o paradoksie, gdyż w instalacjach Clausa walczy się o każdy gram emitowanej do atmosfery siarki, buduje kosztowne instalacje, podczas, gdy kominy niewielkich elektrociepłowni oraz pieców technologicznych emitują znaczne ilości SO<sub>2</sub>.

W większych elektrowniach powstają instalacje odsiarczania, głównie oparte na wykorzystaniu absorpcji mokrej w zawiesinach wapiennych, z wytworzeniem gipsu, który może być szeroko stosowany w budownictwie. Takie instalacje wymagają jednak dużych nakładów inwestycyjnych. Dobrym przykładem w tym względzie jest Elektrownia Bełchatów.

Warto przypomnieć, że dwutlenek siarki uważany jest za główną przyczynę tzw. kwaśnych opadów.

#### 4.4.2. Pytania sprawdzające

Odpowiadając na pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do wykonania ćwiczeń.

1. Jaka jest celowość odzyskiwania siarki z gazów rafineryjnych i gazu ziemnego?
2. Jakie znasz przykłady współpracy kompleksu odsiarczania gazów z innymi instalacjami?
3. W jakim zakresie stężeń H<sub>2</sub>S mieszaniny tego gazu z powietrzem są wybuchowe?
4. Jakie zagrożenia dla zdrowia człowieka stwarza obecność siarkowodoru i ditlenku siarki w środowisku?
5. Jaki jest wpływ emisji ditlenku siarki na środowisko?
6. Jaki stopień odsiarczenia gazów uzyskuje się w instalacji Clausa i w kompleksie Claus-Sulfreen?

### 4.4.3. Ćwiczenia

#### Ćwiczenie 1

Dokonaj analizy bezpieczeństwa eksploatacji instalacji Clausa.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) wybrać odpowiednie fragmenty procedur zachowania bezpieczeństwa eksploatacji instalacji, przygotowane przez prowadzącego zajęcia lub odnaleźć w Internecie instrukcje i procedury dotyczące instalacji odsiarczania gazów,
- 2) ustalić warunki techniczne zachowania bezpieczeństwa eksploatacji instalacji odzyskiwania siarki,
- 3) zaproponować zasady bhp, ochrony ppoż. oraz ochrony środowiska obowiązujące na stanowiskach pracy.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- instrukcje, procedury bezpieczeństwa eksploatacji – fragmenty lub stanowisko komputerowe z dostępem do Internetu,
- materiał z punktu 4.1.1, 4.4.1,
- literatura z rozdziału 6.

#### Ćwiczenie 2

Opracuj schemat ideowy powiązań procesu technologicznego wytwarzania siarki odzyskiwanej z procesami przemysłu organicznego i nieorganicznego.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) uzasadnić ekologiczną i technologiczną celowość odzyskiwania siarki z gazów rafineryjnych i gazu ziemnego w instalacjach przyzłozowych,
- 2) określić powiązania procesów technologicznych wytwarzania siarki odzyskiwanej z procesami przemysłu organicznego i nieorganicznego:
  - odsiarczanie gazów rafineryjnych,
  - odsiarczanie gazu ziemnego,
  - zastosowanie siarki w produkcji kwasu siarkowego(VI),
- 3) sporządzić schemat ideowy powiązań procesów technologicznych.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- materiał z rozdziału 4,
- Internet,
- literatura z rozdziału 6.

#### 4.4.4. Sprawdzian postępów

<b>Czy potrafisz:</b>	<b>Tak</b>	<b>Nie</b>
1) uzasadnić celowość odzyskiwania siarki z gazów rafineryjnych i gazu ziemnego?	..	..
2) wskazać przykłady współpracy kompleksu odsiarczania gazów z innymi instalacjami?	..	..
3) określić, w jakim zakresie stężeń H <sub>2</sub> S mieszaniny, tego gazu z powietrzem są wybuchowe?	..	..
4) podać właściwości niebezpieczne siarkowodoru i ditlenku siarki?	..	..
5) określić wpływ emisji ditlenku siarki na środowisko?	..	..
6) określić stopień odsiarczania gazów w instalacji Clausa i w kompleksach?	..	..

## 5. SPRAWDZIAN OSIĄGNIĘĆ

### INSTRUKCJA DLA UCZNI

1. Przeczytaj uważnie instrukcję.
2. Podpisz imieniem i nazwiskiem kartę odpowiedzi.
3. Zapoznaj się z zestawem zadań testowych.
4. Test zawiera 20 zadań dotyczących technologii wytwarzania siarki odzyskiwanej z siarkowodoru. Są to zadania wielokrotnego wyboru i tylko jedna odpowiedź jest prawidłowa.
5. Udzielaj odpowiedzi tylko na załączonej karcie odpowiedzi. Prawidłową odpowiedź zaznacz X (w przypadku pomyłki należy błędną odpowiedź zaznaczyć kółkiem, a następnie ponownie zakreślić odpowiedź prawidłową).
6. Pracuj samodzielnie, bo tylko wtedy będziesz miał satysfakcję z wykonanego zadania.
7. Kiedy udzielenie odpowiedzi będzie Ci sprawiało trudność, wtedy odłóż jego rozwiązanie na później i wróć do niego, gdy zostanie Ci wolny czas. Trudności mogą przysporzyć Ci zadania: 4, 13, 19, 20, gdyż są one na poziomie trudniejszym niż pozostałe.
8. Na rozwiązanie testu masz 60 min.

Powodzenia

## ZESTAW ZADAŃ TESTOWYCH

1. W absorpcyjnym, mokrym oczyszczaniu gazów z siarkowodoru stosuje się:
  - a) MEA
  - b) EDTA
  - c) WEA
  - d) AMD
2. Gaz odbierany ze szczytu desorbera w instalacji absorpcyjnego oczyszczania gazów zawiera siarkowodoru:
  - a) do 25%
  - b) 30 – 50%
  - c) 50 – 80%
  - d) ok.90%
3. Metody mokre absorpcyjne stosuje się, gdy stężenie siarkowodoru w gazie wynosi:
  - a) do 15 g/m<sup>3</sup>
  - b) 20 – 40 g/m<sup>3</sup>
  - c) 50 – 70 g/m<sup>3</sup>
  - d) 80 – 90 g/m<sup>3</sup>
4. Wadą procesów mokrego odsiarczania są straty absorbentów, spowodowane obecnością w oczyszczanych gazach:
  - a) N<sub>2</sub>
  - b) CH<sub>4</sub>
  - c) COS
  - d) olefin
5. Temperatura w kolumnie absorbera w instalacji odsiarczania metodą mokrą wynosi:
  - a) 10 – 20°C
  - b) 30 – 40°C
  - c) 50 – 80°C
  - d) 90 – 110°C
6. Ciśnienie w kolumnie desorpcyjnej w instalacji absorpcyjnego, mokrego odsiarczania gazów wynosi:
  - a) 0,2 MPa
  - b) 0,6 MPa
  - c) 1,0 MPa
  - d) 3,0 Mpa
7. Udział siarki odzyskiwanej w ogólnej produkcji siarki (koniec XX w.) wynosi:
  - a) 10%
  - b) 25%
  - c) 55%
  - d) 75%
8. Siarka odzyskiwana jest głównie wykorzystywana w:
  - a) produkcji kwasu siarkowego(VI)
  - b) produkcji barwników
  - c) przemyśle gumowym
  - e) garbarstwie



9. Gazy opuszczające instalację Clausa zawierają:
- do 1%  $\text{H}_2\text{S}$
  - do 3%  $\text{H}_2\text{S}$
  - do 5%  $\text{H}_2\text{S}$
  - do 7%  $\text{H}_2\text{S}$
10. Temperatura w reaktorze Clausa wynosi:
- 100 – 250°C
  - 200 – 250°C
  - 300 – 350°C
  - 500 – 550°C
11. Dopuszczalne stężenie  $\text{H}_2\text{S}$  w powietrzu wynosi:
- 0,10  $\text{mg}/\text{m}^3$
  - 0,05  $\text{mg}/\text{m}^3$
  - 0,01  $\text{mg}/\text{m}^3$
  - 0,002  $\text{mg}/\text{m}^3$
12. Katalizator w procesie Clausa to:
- tlenki miedzi
  - tlenki żelaza
  - tlenek glinu
  - tlenki glinu i żelaza
13. W siarce odzyskiwanej w procesie Clausa w postaci ciekłej, rozpuszczonym gazem, który należy „odgazować”, jest:
- $\text{O}_2$
  - $\text{H}_2\text{S}$
  - $\text{SO}_2$
  - para wodna
14. Katalizator w reaktorze Clausa znajduje się:
- w rurkach
  - na półkach
  - w warstwie fluidalnej
  - na wypełnieniu szamotowym
15. Piecem Clausa nazywany jest inaczej:
- kocioł Clausa
  - reaktor z masą kontaktową
  - piec dopalający, znajdujący się za reaktorem
  - część kotła, w której następuje spalanie  $\text{H}_2\text{S}$
16. Efektywność całkowitego odsiarczenia gazów w kompleksie Claus-Sulfreen wynosi:
- 95,5%
  - 98,0%
  - 99,5%
  - 99,9%

17. Uzyskiwany stopień odsiarczenia gazów w najnowszych technologiach oczyszczania gazów z procesu Clausa wynosi:
- a) 99,5%
  - b) 99,7%
  - c) 99,9%
  - d) 100,0%
18. W procesie Sulfreen, gdzie przebiega uzupełniająco reakcja Clausa, utrzymuje się temperaturę:
- a) 130 – 150°C
  - b) 170 – 200°C
  - c) 250 – 275°C
  - d) 300 – 350°C
19. Odzyskiwana siarka z procesu Sulfreen znajduje się:
- a) w gazie poreakcyjnym
  - b) zaadsorbowana na katalizatorze
  - c) wykroplona w dolnej części aparatu
  - d) wykroplona w górnej części aparatu
20. Przed remontem instalacji Clausa, aparaty i rurociągi są w celu zachowania bezpieczeństwa dokładnie przedmuchiwane:
- a) azotem
  - b) tlenem
  - c) powietrzem
  - d) dwutlenkiem węgla

## KARTA ODPOWIEDZI

Imię i nazwisko.....

### Wytwarzanie siarki odzyskiwanej z siarkowodoru

Zakreśl poprawną odpowiedź, wpisz brakujące części zadania lub wykonaj rysunek.

Nr zadania	Odpowiedź				Punkty
1.	a	b	c	d	
2.	a	b	c	d	
3.	a	b	c	d	
4.	a	b	c	d	
5.	a	b	c	d	
6.	a	b	c	d	
7.	a	b	c	d	
8.	a	b	c	d	
9.	a	b	c	d	
10.	a	b	c	d	
11.	a	b	c	d	
12.	a	b	c	d	
13.	a	b	c	d	
14.	a	b	c	d	
15.	a	b	c	d	
16.	a	b	c	d	
17.	a	b	c	d	
18.	a	b	c	d	
19.	a	b	c	d	
20.	a	b	c	d	
<b>Razem:</b>					

## 6. LITERATURA

1. Gayer R., Matysikowa Z.: Zbiór zadań z technologii chemicznej. WSiP, Warszawa 1981
2. Grzywa E., Molenda J.: Technologia podstawowych syntez organicznych. Tom 1. WNT, Warszawa 2000
3. Molenda J.: Technologia chemiczna. WSiP, Warszawa 1996
4. Praca zbiorowa pod redakcją Seńczuka W.: Toksykologia. PZWL, Warszawa 1999
5. Ryng M.: Bezpieczeństwo techniczne w przemyśle chemicznym. Poradnik. WNT, Warszawa 1994