

## جلوگیری از گرفتگی و خوردگی لوله ها و تجهیزات واحد بازیافت گوگرد

علی صمدی افشار<sup>۱</sup>، کامران شکرالهی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، تحقیق و توسعه<sup>۲</sup>، کارشناسی مهندسی شیمی، مسئول بازیافت اتان و گوگرد

عسلوی ۴، مجتمع گاز پارس جنوبی، پالایشگاه پنجم

[Ali.Samadiafshar@gmail.com](mailto:Ali.Samadiafshar@gmail.com):

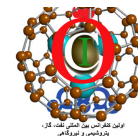
### چکیده

امروزه بازیابی گوگرد موجود در هیدروکربن ها که به صورت  $H_2S$  می باشد، توسط فرایندهای گوناگونی انجام می گیرد. در پالایشگاه های مجتمع گاز پارس جنوبی نیز واحدهای بازیافت گوگرد از فرایند کلاوس بهره می برند. در این واحدها به دلیل سروکار داشتن با گوگرد مذاب، تعبیه ردیاب و پوشش برای لوله های انتقال گوگرد مذاب، تجهیزات و شیرها برای جلوگیری از جامد شدن گوگرد و در نتیجه گرفتگی و خوردگی موارد یاد شده امری ضروری است. چرا که به دلیل گرفتگی احتمال توقف واحد و به دنبال آن فلر کردن چندین تن سولفید هیدروژن وجود خواهد داشت. در این مقاله دمای بخار ورودی به ردیاب ها و پوشش ها مورد بررسی قرار گرفته است تا بتوان با تنظیم بهینه آن مانع گرفتگی تدریجی و توقف واحد بازیافت گوگرد شد.

واژه های کلیدی: بازیافت گوگرد- فرآیند کلاوس- دمای بهینه- ردیاب - پوشش

1- مجتمع گاز پارس جنوبی، پالایشگاه پنجم، [Ali.samadiafshar@gmail.com](mailto:Ali.samadiafshar@gmail.com)

2- مجتمع گاز پارس جنوبی، پالایشگاه پنجم



## 1- مقدمه

## 1-1 مشخصات و خواص فیزیکی گوگرد

گوگرد یکی از عناصر شیمیایی است که 0/048 درصد پوسته زمین را تشکیل داده است و پانزدهمین عنصر از نظر فراوانی در پوسته زمین است و همچنین هشتمین جایگاه را از حیث فراوانی عناصر در کل زمین داراست. گوگرد به میزان متفاوتی در نفت خام و گاز طبیعی موجود است [5].

این منابع اغلب شامل مقادیر قابل توجهی ترکیبات گوگردی بوده که باید قبل از استفاده صنعتی جداسازی شوند. به دلایل زیست محیطی، بهداشتی و ایمنی، گوگرد باید از چنین منابعی بازیافت گردد که البته این عمل بطور معمول منجر به تولید مقادیر متناهی گوگرد عنصری می شود. گوگرد یکی از مهمترین مواد خام صنایع شیمیایی است. این عنصر بیشتر بصورت اسید سولفوریک در بسیاری از فرآیندهای صنایع شیمیایی بخصوص در ساخت کودهای فسفاته، عمده ترین محل مصرف گوگرد عنصری، استفاده می شود [5,6]. بطور کلی کودهای شیمیایی حدود 50٪ گوگرد تولیدی جهان را مصرف می کنند که از این مقدار 85٪ سهم تولید کودهای فسفاته است. سولفات آمونیم نیز کود شیمیایی دیگری است که تولید آن سالانه سهم بالایی در مصرف گوگرد جهان دارد.

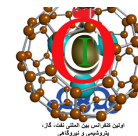
جدول 2. برخی خواص فیزیکی گوگرد [3,4]

446.6 °C	نقطه جوش
1313.1	درجه حرارت بحرانی، کلوین
11.75	فشار بحرانی، بر حسب مگا پاسکال
158.0	حجم بحرانی، سانتی مترمکعب بر مول

جدول 1. دانسیته گوگرد مایع بر حسب دما [1,2]

دانسیته گوگرد مایع ( kg/m <sup>3</sup> )	
125 °C	1801
150 °C	1780
200 °C	1756
250 °C	1728
300 °C	1697
350 °C	1666
400 °C	1638
425 °C	1625
445 °C	1614

بنابراین بازار جهانی گوگرد به بازار ادواری جهانی فسفات وابسته است. گوگرد بر خلاف دیگر فرآورده های صنایع معدنی، بعنوان یک محصول اصلی تولید نمی شود. در واقع این ماده بعنوان یک محصول جانبی از پالایش نفت خام سبک و سنگین، گاز ترش، برش های مختلف هیدروکربنی و صنایع متالورژی استحصال می گردد.

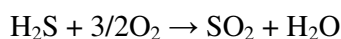


فشار بخار، T(k), bar , mp-bp	
$\log_{10}(p) = (4830/T) + 5\log_{10}T - 21.0049$	
گرمای ویژه جامد، 1-k1-Jmol	
Rhombic (Sa)	273 - 368.6K , Cp=14.989 + 0.0261T
Monoclinic (Sβ)	273 - 392K, Cp=14.905 + 0.0291T
گرمای ویژه مایع، 1-k1-Jg	
100 °C	0.978
150 °C	1.079
160 °C	1.867 (peak)
200 °C	1.109
250 °C	1.081
300 °C	1.112
350 °C	1.133
400 °C	1.160

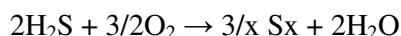
## 2- بررسی واحد بازیافت گوگرد:

همانطوریکه قبلاً گفته شد، در پالایشگاه های مجتمع گاز پارس جنوبی از فرآیند کلاوس جهت بازیافت گوگرد استفاده می شود. فرآیند کلاوس شامل دو مرحله می باشد یعنی:

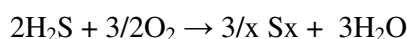
1- سوزاندن 1/3 از گاز اسیدی با تمام هوای لازم برای واکنش



2- ترکیب 2/3 باقیمانده گاز اسیدی با دی اکسید گوگرد تولیدی از مرحله اول



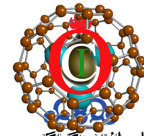
در حالت کلی می توان واکنش را به صورت زیر نوشت [5,6]:



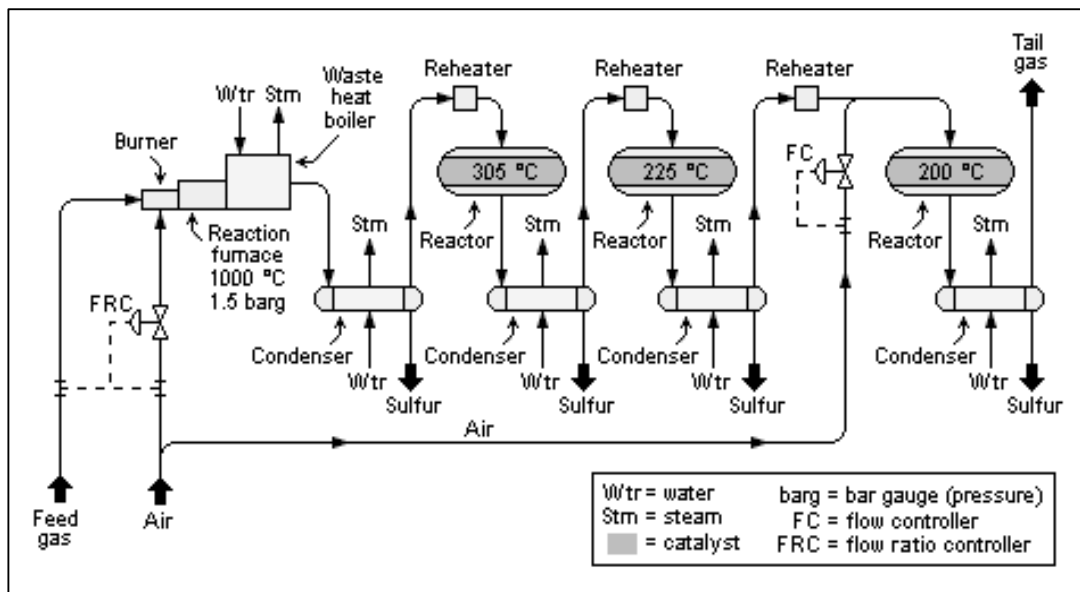
واحد بازیافت گوگرد شامل مراحل زیر است:

**1-2 بخش Claus** که در آن، از گازهای اسیدی، گوگرد تولید می شود. این بخش شامل یک محفظه احتراق و 3 بستر

کاتالیستی می باشد. در واقع در محفظه احتراق حدود 70 درصد واکنش کلاوس صورت می گیرد ولی برای پیشرفت واکنش و حذف بیشتر گوگرد، 3 مرحله کاتالیستی نیز وجود دارد که برای بهبود واکنش ها کاربرد دارند. در شکل 1 این بخش از فرآیند



بازیافت گوگرد به طور واضح نشان داده شده است. همانطوریکه در شکل نیز مشخص است برای پیشرفت واکنش کاتالیتیکی و نگه داشتن دمای جریان گازی در درجه حرارت بیشتر از نقطه شبنم گوگرد، جریان گاز قبل از ورود به بسترهای کاتالیستی باید مجدداً گرم شوند. گوگرد تولیدی از مراحل احتراق و بسترهای کاتالیستی نیز برای پیشرفت واکنش پس از ورود به کندانسور، کندانس شده و از جریان گاز جدا می شوند. گاز نهایی خروجی از کندانسور آخر نیاز به فرآورش بیشتری جهت سازگاری با محیط زیست دارد. در پروسه های اصلاح شده کلاوس، دمای مرحله حرارتی در حدود 530 تا 1150 درجه سانتی گراد می باشد. از طرفی مطالعات نشان می دهد که بازیافت گوگرد از جریان گاز پالایشگاه نسبت به گاز سر چاه به علت وجود هیدروکربن بیشتر، کمتر خواهد بود. همچنین تبدیل  $H_2S$  به گوگرد عنصری در مرحله احتراق در دماهای بیشتر از 980 درجه سانتی گراد و در مرحله تبدیل کننده های کاتالیتیکی در دماهای کمتر از 330 درجه سانتی گراد مناسب خواهد بود.



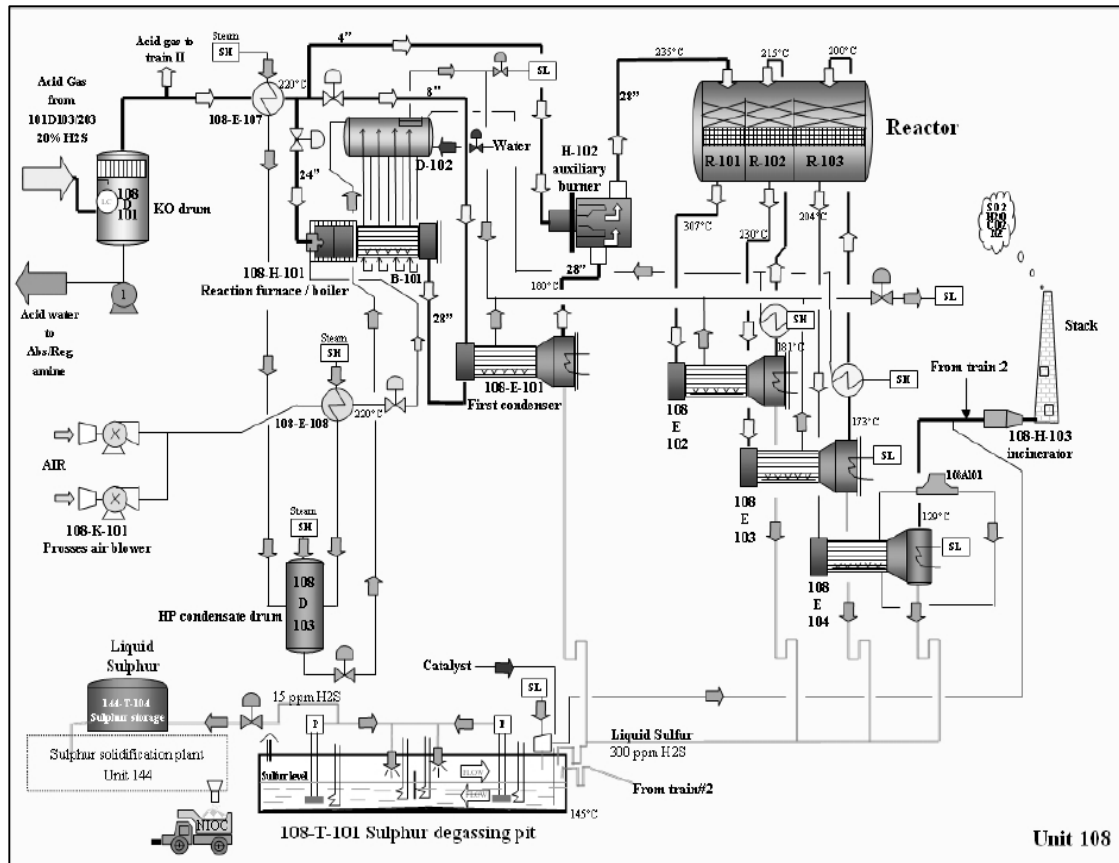
شکل 1. نمایی از مراحل احتراق و تبدیل های کاتالیتیکی واحد بازیافت گوگرد [2]

## 2-2 بخش Tail Gas Treatment Unit (TGTU)

در بخش کلاوس در صورتیکه به صورت بهینه واکنش های مربوطه انجام گیرد حدود 95 درصد گوگرد گرفته می شود. لذا برای رسیدن به حداکثر بهره وری و حذف قسمت اعظم گوگرد (در حدود 99 درصد) این بخش با 2 راکتور کاتالیستی دیگر به بخش کلاوس اضافه می شود که علاوه بر مزیت قید شده، از لحاظ زیست محیطی نیز قابل بررسی است. چرا که میزان  $H_2S$  رها شده به اتمسفر را از 300 قسمت در میلیون به کمتر از 10 می رساند. البته این بخش برای اولین بار در پالایشگاه پنجم احداث شده است ولی هنوز به بهره برداری نرسیده است.

## 3-2 بخش زباله سوز

برای اطمینان از تبدیل کامل  $H_2S$  باقیمانده در گاز به  $SO_2$ ، قبل از آزاد شدن به اتمسفر این بخش طراحی شده است. یعنی پس از مراحل کلاوس و TGTU تمام گازهای اضافی که قابلیت تبدیل ندارند و امکان رهاسازی آنها به طور مستقیم به هوا وجود ندارد، وارد این محفظه شده و همراه با گاز سوخت (به دلیل کم بودن مواد قابل احتراق و بالا بردن دمای احتراق، اضافه نمودن آن ضروری است) اکسید می گردند و در نهایت میزان  $H_2S$  به 10 PPM وزنی می رسد.



شکل 2. نمای کلی واحد بازیافت گوگرد

## 4-2 بخش جمع آوری، ذخیره و دانه بندی گوگرد مذاب

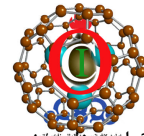
همانطوریکه در شکل 2 نیز مشخص است، گوگردهای مذاب حاصل از مراحل بازیابی وارد چاله گاززدایی می شوند تا گازهای H<sub>2</sub>S احتمالی در گوگرد مذاب به حداقل مقدار خود یعنی کمتر از 10 قسمت در میلیون برسد. سپس گوگردهای مذاب توسط پمپ هایی به مخزن ذخیره فرستاده می شوند که حدودا در دمای 135 درجه سانتی گراد نگه داشته می شود. بعد از آن نیز گوگردهای مذاب وارد بخش جامد کردن گوگرد می شوند که توسط پکیج هایی گوگرد مذاب به شکل گرانول و جامد در آمده و در نهایت برای فروش و انبار کردن توسط کامیون های مخصوصی حمل می شوند.

## 3- بحث و بررسی

هدف از ارایه این مقاله بررسی میزان دمای بخار لازم برای عایق کردن خطوط عبور بخارات گوگرد از درون لوله ها و شیرآلات می باشد که به تفصیل مورد بحث قرار می گیرد. با توجه به اینکه واحد بازیافت گوگرد پالایشگاه پنجم مورد بررسی قرار گرفته است لذا تمام اطلاعات نیز مربوط به همین پالایشگاه می باشد. در واحد بازیافت گوگرد پالایشگاه پنجم 3 نوع بخار مورد مصرف قرار می گیرد که یکی بخار فشار بالاست، یکی بخار فشار پایین و دیگری بخار فشار پایین می باشد که با توجه به اینکه از نوع سوم برای ردیاب ها و پوشش ها استفاده شده است، ما نیز به بررسی این نوع می پردازیم. لازم به بیان این مورد است که این نوع بخار SLL نامیده می شود که فشار حدود 3 بار داشته و دمای آن نیز فعلا بر روی 140 درجه سانتی

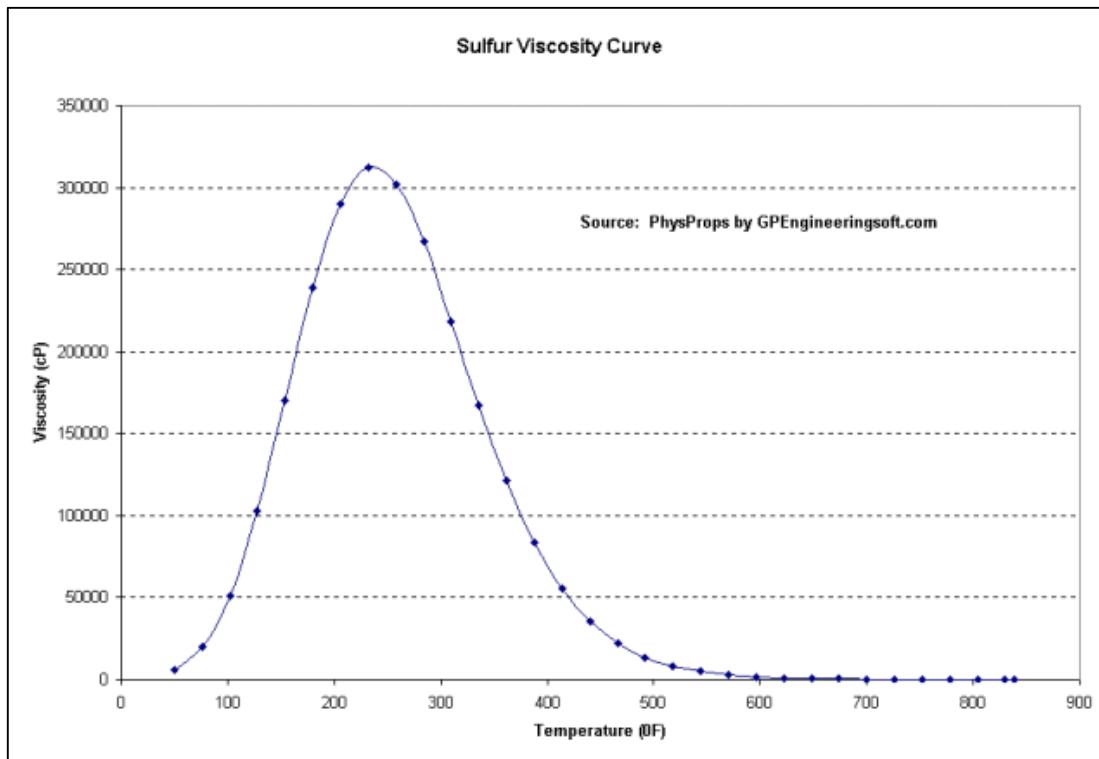
## اولین کنفرانس بین المللی نفت، گاز، پتروشیمی و نیروگاهی

مرکز همایش های بین المللی هتل المپیک تهران



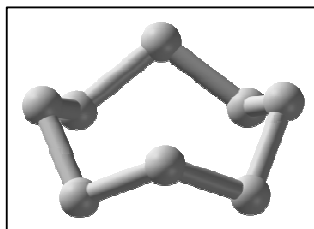
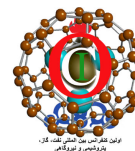
گراژ تنظیم شده است. یعنی فشار بخار SL توسط یک شیر کنترلی شکسته شده و از 5.5 بار به 3 بار می رسد و دمای آن نیز توسط اضافه کردن جریان آب تغذیه بویلر از حدود 155 درجه سانتی گراد به 140 درجه سانتی گراد می رسد. این جریان بخار(فشار 3 بار و دمای 140 درجه) به عنوان عایق حرارتی وارد ردیاب های لوله ها و پوشش های شیرها می شود تا مانع از سرد شدن گوگرد مذاب و گرفتگی لاین و شیرها گردد. ولی نکته اینجاست که این میزان دما تا چه حد اهداف ما را محقق می کند، چرا که در صورت عدم کارکرد صحیح این عایق ها امکان توقف واحد و بوجود آمدن هزینه های اضافی و فلر کردن چندین تن  $H_2S$  تا دوباره در سرویس قرار گرفتن واحد خواهد شد که این خود اثرات زیست محیطی مخربی در طی مدت زمان طولانی بر جای خواهد گذاشت. لذا برای بررسی میزان بهینه بودن این دما(140 درجه) آزمایشی انجام گرفته و نکاتی مورد بحث قرار گرفته است.

**آزمایش:** مقداری از گوگرد تا حدود 2 اینچ از لوله را به آرامی بر روی شعله حرارت دهید. به محض ذوب شدن ویسکوزیته گوگرد را اندازه بگیرید و سپس دوباره حرارت دادن را ادامه دهید. با ادامه دادن حرارت تا دمای حدود 300 درجه سانتی گراد به مرور ویسکوزیته گوگرد افزایش می یابد و در نهایت به شکل ترکیب شیره ماندی دیده می شود( افزایش پلی مریزاسیون و به هم چسبیدن زیجیره ها). (با افزایش دما به علت شکست زنجیره ها و تشکیل زنجیره های کوتاه تر ویسکوزیته گوگرد کاهش می یابد. با نزدیک شدن به نقطه جوش گوگرد به علت تشکیل زنجیره های کوتاه تا حد 4 اتم و کمتر ویسکوزیته به کمترین مقادیر خود نزدیک می شود. در جدول زیر تغییرات ویسکوزیته گوگرد بر اثر دما نمایش داده شده است.



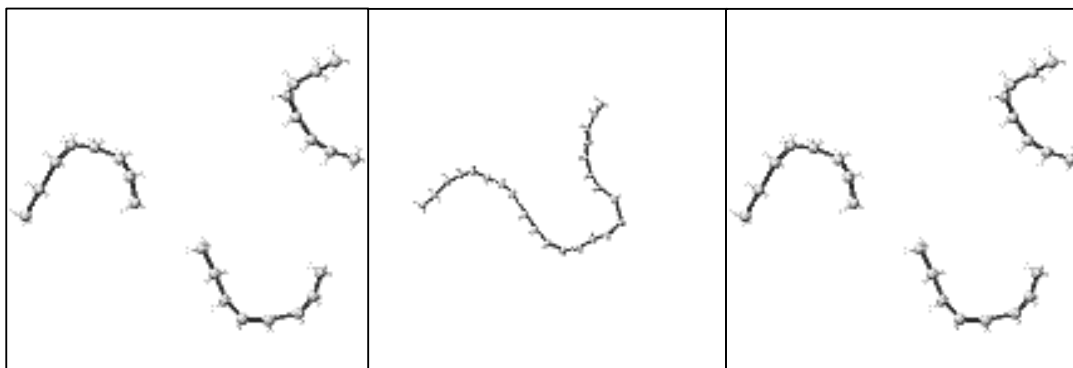
شکل 3. تغییرات ویسکوزیته بر حسب دما

قبل از مرحله حرارت دادن، به شکل S8 گوگرد عنصری است که ساختار حلقه ای و تاجی شکل دارد. در شکل 4 این حالت نمایش داده شده است.



شکل 4. نمایش گوگرد عنصری

در شکل 5-1 تغییراتی که بر اثر ادامه حرارت بر روی گوگرد مذاب روی میدهد را نمایش می دهد. با افزایش حرارت تحرک بر روی زنجیره ها افزایش می یابد و سرانجام با ادامه این روند زنجیره ها شکسته شده و پس از تشکیل زنجیره ها در نهایت دی رادیکالها شکل می گیرند.

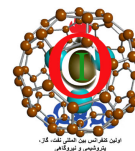


شکل 5. ادامه حرارت بر روی گوگرد (از چپ به راست 1 و 2 و 3)

شکل 5-2، نشان می دهد که بعد از نزدیک شدن دو رادیکال به همدیگر زنجیره های بزرگتری تشکیل میشود که این خود باعث افزایش ویسکوزیته گوگرد می شود. این در واقع شامل فرایند پلیمریزاسیون گوگرد می باشد. برای هر رادیکال پیدا کردن رادیکال دیگر از زنجیر مجاور بسیار راحت تر از پیدا کردن رادیکال از زنجیر خودش می باشد به این ترتیب به مرور طول این زنجیره ها افزایش می یابد تا زنجیره های بلندتری تشکیل گردد و بر این اساس ویسکوزیته گوگرد نیز به میزان قابل توجهی افزایش می یابد. و در نهایت شکل 5-3 نشان می دهد که با ادامه دادن حرارت پلیمر و افزایش دما زنجیره های پلی مری دارای جنب و جوش بالایی شده که این افزایش دما باعث می شود بار دیگر زنجیره های گوگردی بشکنند. این عمل خود باعث کاهش ویسکوزیته مایع ویسکوز پلیمری و تشکیل زنجیره های کوتاه می شود. کاهش ویسکوزیته در این مرحله به راحتی با چشم غیر مسلح به علت سهولت حرکت گوگرد مذاب قابل مشاهده است. با افزایش دما و جوشیدن گوگرد، نه تنها زنجیره های S8 بلکه سایر قطعات کوتاهتر مانند S4 نیز در محلول دیده می شود. میزان تغییرات ویسکوزیته بر حسب دما در جدول 4 آورده شده است. همانطوریکه از جدول 4 نیز مشخص است تا حدود دمای 158 درجه سانتی گراد ویسکوزیته به پایین ترین حد خود می رسد که این بهترین شرایط برای عبور گوگرد مذاب از درون لوله و ... می باشد. ولی مسئله اینجاست که دمای بخار SL نیز حداکثر 156 درجه است و لذا تامین این دما میسر نیست ولی می توان به این دما نزدیک شد.

# اولین کنفرانس بین المللی نفت، گاز، پتروشیمی و نیروگاهی

مرکز همایش های بین المللی هتل المپیک تهران



جدول 4. تغییرات ویسکوزیته بر حسب دما

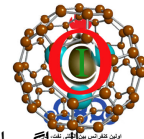
ویسکوزیته دینامیک مایع، Pa.s	دما
0.017	120.0 °C
0.008	140.0 °C
0.0064	158.0 °C
5.952	160.0 °C
86.304	180.0 °C
93.0	187.8 °C
78.864	200.0 °C
3.72	300.0 °C

در حال حاضر در پالایشگاه پنجم ، همانطوریکه قبلا اشاره شد دمای ورودی به ردیاب ها و پوشش ها حدود 140 درجه می باشد که با توجه به احتمال عدم عایق کاری و یا عایق کاری ناصحیح، قسمتی از خطوط لوله و اتلاف حرارتی، امکان این وجود دارد که در انتهای خطوط بازیافت گوگرد که در واقع انتهای خطوط ردیاب ها نیز می باشد این دما حتی به زیر 125 درجه نیز برسد. برای صحه گذاشتن بر این گفته تصاویری از برخی قسمت های واحد نمایش داده شده است که در درازمدت منجر به گرفتگی و خوردگی لاین ها شده و حتی در محفظه احتراق فشار معکوس ایجاد شده است که برای فرآیند مشکل ساز بوده و به ناچار خوراک به سایر ترین ها داده شده و یا فلر شده است .

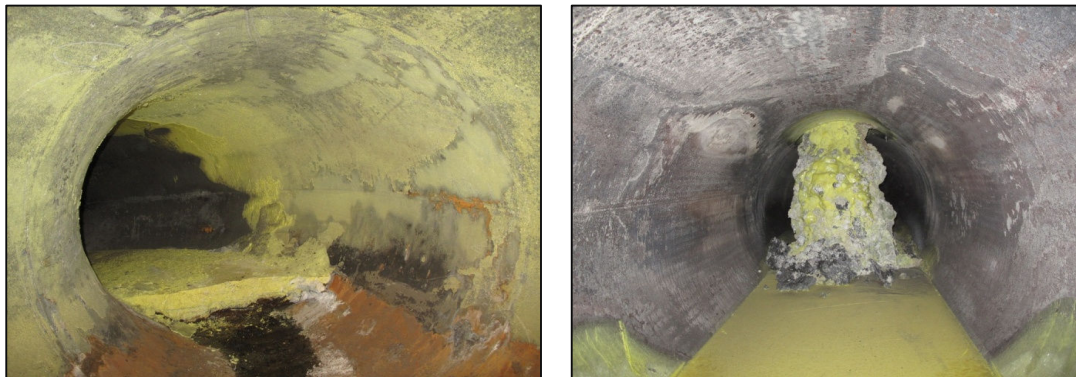


شکل 6. تصاویری از خوردگی لاین به دلیل رسوب گوگرد





حالا اگر این مسئله را نیز اضافه کنیم که اگر سایز لوله ها بزرگ باشد (مثلا در برخی جاها از 30 اینچ شروع شده و به 52 اینچ نیز می رسد) وجود 6 تا 8 مسیر ردیاب با اتلاف حرارتی گفته شده عملا بی تاثیر خواهد بود



شکل 7. تصاویری از رسوب گوگرد و گرفتگی لاین ها

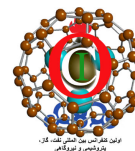
#### 4- نتیجه گیری:

با توجه به اینکه از دمای 120 تا 158 درجه سانتی گراد، گوگرد کمترین ویسکوزیته را دارد و این برای جریان عبوری گوگرد در مسیرهای واحد بازیافت شرایط بهتری را مهیا می کند و با توجه به شکل 5 و جدول 4 می توان گفت که اگر میزان دمای ورودی به ردیاب ها در پالایشگاه پنجم، از 140 درجه سانتی گراد فعلی به 155 درجه سانتی گراد معادل دمای بخار کم فشار تولیدی پالایشگاه برسد، یعنی برای خنک کردن بخار از جریان آب تغذیه بویلر استفاده نشود، با وجود اتلاف حرارتی و ... همچنان بخاری با دمای حدود 140 درجه را در تمام نقاط واحد بازیافت گوگرد خواهیم داشت که در نهایت این دما مانع جامد شدن و یا سفت شدن بخارات گوگرد در لوله ها و یا گوگرد مذاب خواهد شد و به دنبال آن مشکلاتی چون گرفتگی تدریجی و خوردگی لاین ها و شیرها و همچنین بوجود آمدن فشار معکوس در محفظه احتراق کمتر خواهد شد.

#### مراجع

- [1] <http://www.Sulfur.nigc.ir>
- [2] <http://www.wikipedia.com>
- [3] <http://www.georgiagulfssulfur.com>
- [4] <http://www.chemistryexplained.com>

- 5- مسگریان، رضا. اصول و مکانیزم بازیافت گوگرد، آموزش فنی و تخصصی شرکت ملی گاز ایران، شهریور 88
- 6- لاریجانی، یگانه. سمینار مفاهیم بازیافت گوگرد، شرکت نفت و گاز پارس، مرداد 79



## Prevent clogging and corrosion of pipes and equipment in Sulfur Recovery Unit

**Ali Samadiafshar, Kamran Shokrollahi**

*Process Department, Phase 9&10, South Pars Gas Complex, Assaluyeh, Iran*  
[Ali.Samadiafshar@gmail.com](mailto:Ali.Samadiafshar@gmail.com)

### **Abstract**

Nowadays, sulfur in hydrocarbons as a  $H_2S$ , be recovered by various processing. South Pars Gas Complex's refineries use Claus method to recovery of sulfur. In sulfur recovery units, using of steam tracing and jacketing for preventing of line and valve choking is necessary. Because melting sulfur inside the lines and other equipments due to cooling, may be sold and cause a lines chocking. So in this paper, the optimum steam temperature of the tracing and jacketing was studied.

**Keywords:** sulfur recovery, Claus method, optimum temperature, steam tracing, jacketing.