



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012152046/05, 05.12.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
05.12.2012

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 05.12.2012

(45) Опубликовано: 20.05.2014 Бюл. № 14

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2091297, 27.09.1997. SU 1528723
A1, 15.12.1989. US 20120237438 A1, 20.09.2012.
JP 6056407 A, 01.03.1994. JP 58185407 A,
29.10.1983.

Адрес для переписки:

105203, Москва, ул. Первомайская, 126,
Открытое акционерное общество
"Гипрогазоочистка"

(72) Автор(ы):

Немировский Михаил Семенович (RU),
Лебедской-Тамбиев Михаил Андреевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Открытое акционерное общество
"Гипрогазоочистка" (RU)

(54) СПОСОБ УПРАВЛЕНИЯ ПРОЦЕССОМ ВОССТАНОВЛЕНИЯ СЕРНИСТЫХ ДЫМОВЫХ ГАЗОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области химии и может быть использовано для управления процессом восстановления кислородсодержащих сернистых газов с получением элементарной серы в цветной металлургии, химической и нефтеперерабатывающей промышленности. Способ управления процессом восстановления сернистых дымовых газов природным газом в присутствии дополнительного кислорода, включающий переработку дымовых газов с получением серы в термической и, по меньшей мере, одной каталитической ступенях, предусматривает регулирование расхода природного газа и общего расхода кислорода в термическую ступень, исходя из предварительно установленной эмпирической функциональной

зависимости между значениями концентраций компонентов хвостового газа, расходов компонентов дымового газа и температуры в камере термического реактора. Для этого измеряют текущее значение температуры в камере термической ступени, определяют объемный расход O_2 и N_2 в дымовом газе и концентрацию H_2S , CO и SO_2 в хвостовом газе и рассчитывают поправочные коэффициенты, на основании которых одновременно корректируют расход природного газа и расход кислорода в термическую ступень. Причем расход кислорода определяют как разность между расчетным расходом общего кислорода и тем расходом кислорода, который поступает с дымовым газом. 1 ил., 2 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C01B 17/04 (2006.01)
G05D 27/00 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2012152046/05, 05.12.2012**(24) Effective date for property rights:
05.12.2012

Priority:

(22) Date of filing: **05.12.2012**(45) Date of publication: **20.05.2014** Bull. № 14

Mail address:

**105203, Moskva, ul. Pervomajskaja, 126, Otkrytoe
aktsionernoe obshchestvo "Giprogazoochistka"**

(72) Inventor(s):

**Nemirovskij Mikhail Semenovich (RU),
Lebedskoj-Tambiev Mikhail Andreevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Otkrytoe aktsionernoe obshchestvo
"Giprogazoochistka" (RU)**(54) **METHOD OF CONTROLLING PROCESS OF REDUCING SULPHUROUS FLUE GASES**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: method of controlling the process of reducing sulphurous flue gases with natural gas in the presence additional oxygen, involving treatment of flue gases to obtain sulphur in a thermal step and at least one catalytic step, involves controlling the flow rate of natural gas and total flow rate of oxygen into the thermal step based on a preset empirical functional relationship between concentration values of components of the tail gas, flow rate of components of the flue gas and temperature in the thermal reactor chamber. To this end, the method involves measuring the current

temperature in the thermal reactor chamber, determining volume flow rate of O₂ and N₂ in the flue gas and concentration of H₂S, COS and SO₂ in the tail gas and calculating compensation factors, based on which the flow rate of natural gas and oxygen into the thermal step is adjusted simultaneously. Flow rate of oxygen is defined as the difference between the calculated total flow rate of oxygen and the flow rate of oxygen coming in with the flue gas.

EFFECT: improved method.

1 dwg, 2 tbl

Изобретение относится к области химии и может быть использовано для управления процессом восстановления кислородсодержащих сернистых газов с получением элементарной серы в цветной металлургии, химической и нефтеперерабатывающей промышленности.

5 Процесс получения серы восстановлением диоксида серы природным газом из отходящих газов металлургического производства характеризуется переменным составом сырья. Это связано с различной интенсивностью выделения диоксида серы на разных этапах плавки, что приводит к изменению во времени содержания диоксида серы, кислорода и других веществ, поступающих в отделение получения серы.

10 Работа в условиях переменного расхода сырья и его состава приводит к снижению эффективности производства серы, что выражается в снижении степени извлечения серы, увеличении выброса диоксида серы в атмосферу, перерасходу природного газа и технического кислорода, вероятности производства некондиционной серы - зеленого или бурого цвета.

15 Известен способ управления процессом восстановления сернистых газов природным газом (А.с. СССР №1125187, МПК С01В 17/02, G05D 27/00) путем подачи природного газа и окислителя на сжигание и регулирования температуры в реакторе в зависимости от расхода и температуры сернистых газов, подаваемых на восстановление. Причем температуру в реакторе регулируют изменением расхода природного газа, подаваемого на сжигание, в зависимости от содержания кислорода в сернистых газах.

20 В данном изобретении управление основано на расчете по полуэмпирической формуле количества природного газа, которое требуется подать в топку термического реактора для переработки исходной газовой смеси, подаваемой на восстановление. При этом в качестве цели изобретения указано увеличение производительности реактора за счет уменьшения колебаний температуры. С использованием указанной в изобретении формулы, вероятно, можно стабилизировать температуру в топочном пространстве термического реактора, однако достижение при этом требуемого оптимального соотношения серосодержащих компонентов хвостового газа представляется сомнительным. Это усугубляется тем, что приведенные в описании эмпирические коэффициенты имеют более чем двукратный разброс без расшифровки алгоритма выбора нужной величины коэффициента.

30 Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату является способ управления процессом восстановления кислородсодержащих сернистых газов природным газом по патенту РФ №2091297, МПК С01В 17/04, G05D 27/00. В соответствии со способом в поток технологического газа, предварительно смешанного с кислородсодержащим газом (воздухом или техническим кислородом), подают природный газ непосредственно перед восстановлением, измеряют расходы природного и кислородсодержащего газов, определяют содержание сероводорода и сернистого ангидрида в газе перед стадией Клауса и измеряют температуру газов в реакционной зоне реактора восстановления. В зависимости от знака и величины разности текущей температуры восстановления и заданной, пропорционально корректируют расход кислородсодержащего газа и природного газа. Одновременно, пропорционально разности между текущим и заданным значениями соотношения компонентов сероводорода и сернистого ангидрида, в зависимости от знака разности корректируют расход природного и кислородсодержащего газов.

45 В известном способе температура регулируется изменением расходов кислорода и природного газа, а состав восстановленного газа - изменением только расхода природного газа. В данном описании заложен методический порок: расход кислорода

регулируется в контуре, связанном со стабилизацией температуры в топке термического реактора, а расход природного газа регулируется в контуре, связанном со стабилизацией отношения концентраций заданных компонентов хвостового газа. Между тем, выполненный анализ равновесных состояний системы $\text{SO}_2\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O-O}_2\text{-CH}_4$, включая все возможные продукты реакций, показывает, что такое разбиение системы управления на контуры неправомерно. Например, при некотором фиксированном отношении компонентов $\text{SO}_2\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O-O}_2$ в зависимости от величины расхода CH_4 будут зафиксированы конкретная температура в топке термического реактора и конкретное отношение концентраций компонентов хвостового газа. При этом малое приращение расхода CH_4 может привести как к росту, так и к падению адиабатической температуры в топке. То же относится и к отношению концентраций компонентов хвостового газа. Аналогичные наблюдения относятся к малому приращению подачи кислорода в топку при фиксированных расходах остальных компонентов, включая метан. Такое поведение системы связано конкуренцией экзотермических и эндотермических реакций в топке термического реактора при изменении баланса окислитель-восстановитель на входе в реактор и зависит от конкретного для данной входной смеси отношения реагентов и инертных веществ.

Таким образом, возможность установить раздельную функциональную связь между температурой и расходами кислорода и природного газа, с одной стороны, и только расходом природного газа и составом восстановленного газа, с другой стороны, маловероятна. В этой связи управление работой установки для достижения оптимального режима по указанному изобретению представляется проблематичным.

Технической задачей, которую решает настоящее изобретение, является оптимизация управления процессом восстановления сернистых дымовых газов производства метановым способом за счет одновременного регулирования двух управляющих переменных, а именно, расходов кислорода и природного газа.

Техническая задача решается тем, что управление процессом восстановления сернистых дымовых газов, содержащих SO_2 , O_2 и N_2 , природным газом в присутствии дополнительного кислорода, который включает переработку дымовых газов с получением серы в термической и, по меньшей мере, одной каталитической ступенях, осуществляют путем регулирования температуры в термическом реакторе, изменяя расходы кислорода и природного газа, а также состава хвостового газа на выходе из каталитической ступени. Для этого анализируют влияние на ключевые параметры процесса его входных, изменяемых параметров. Под ключевыми параметрами принята температура в топке термического реактора и отношение концентраций компонентов в хвостовом газе: $(\text{H}_2\text{S}+\text{COS})/\text{SO}_2$. Под входными параметрами процесса принимаются расходы компонентов SO_2 , N_2 , O_2 и CH_4 на входе в термический реактор. С этой целью предварительно измеряют расход и концентрацию SO_2 в дымовом газе и определяют объемный расход SO_2 и объемный расход O_2 и N_2 в дымовом газе, замеряют текущее значение температуры в камере термической ступени, концентрацию H_2S , COS и SO_2 в хвостовом газе и рассчитывают поправочные коэффициенты, на основании которых одновременно корректируют расход природного газа и расход кислорода в термическую ступень. Причем расход кислорода определяют как разность между расчетным расходом общего кислорода и тем расходом кислорода, который поступает с дымовым газом.

Расчет поправочных коэффициентов осуществляется на основании предварительно (до начала процедуры управления производством) выполненного компьютерного

анализа показателей системы в оптимальной области и вблизи нее для всех возможных диапазонов изменения состава и расхода дымового газа.

Компьютерный анализ основан на многократно испытанной в промышленных условиях модели процесса, которая базируется на расчете термодинамически равновесных состояний газовой смеси по отдельным аппаратам и по установке в целом.

Обобщение результатов по модели позволило установить эмпирическую функциональную зависимость между указанными ключевыми параметрами и входными параметрами процесса в виде системы уравнений следующего вида:

$$\left\{ \begin{array}{l} |T(V_{O_2}, V_{CH_4}, V_{N_2}, V_{SO_2}) - T_{кон} | \leq \delta_T \\ |R(V_{O_2}, V_{CH_4}, V_{SO_2})| \leq \delta_R \end{array} \right\} \quad (1),$$

в которых

$$T = T(V_{O_2}, V_{CH_4}, V_{N_2}, V_{SO_2}) = \alpha_0 + \alpha_1 \times V_{SO_2} + \alpha_2 \times V_{O_2} + \alpha_3 \times V_{CH_4} + \alpha_4 \times V_{N_2} + \\ + \alpha_5 \times V_{CH_4} \times V_{SO_2} + \alpha_6 \times V_{O_2} \times V_{SO_2} + \alpha_7 \times V_{N_2}^2$$

функциональное описание зависимости температуры в топке выходных параметров процесса от его входных параметров, °С, а

$$R = R(V_{O_2}, V_{CH_4}, V_{SO_2}) = b_0 + b_1 \times V_{SO_2} + b_2 \times V_{O_2} + b_3 \times V_{CH_4} + b_4 \times V_{CH_4} \times V_{SO_2} + \\ b_5 \times V_{O_2} \times V_{SO_2}$$

функционал, входящий в критерий оптимального управления процессом и определяющий его достижение, который зависит от расходов кислорода, метана и диоксида серы в термический реактор и рассчитывается по уравнению $R = C_{H_2S} - C_{COS} - 2C_{SO_2}$, мол.%,

где

$V_{O_2}, V_{CH_4}, V_{N_2}, V_{SO_2}$ - расходы соответствующих веществ на входе установки, $nm^3/ч$;

$T_{кон}$ - температура в камере сгорания термической ступени, °С;

δ_T - требуемая точность поддержания температуры в топке камеры сгорания

термического реактора относительно оптимальной, °С;

δ_R - требуемая точность поддержания параметра R относительно оптимального значения, мол.%;

$\alpha_0 \div \alpha_7$ и $b_0 \div b_5$ - коэффициенты эмпирических регрессионных уравнений, описывающих процесс;

$C_{H_2S}, C_{SO_2}, C_{COS}$ - концентрации соответствующих компонентов в хвостовом газе процесса, мол.%.

Таким образом, получены два уравнения, которые связывают входные параметры процесса с двумя выходными параметрами. Вид уравнений при этом может быть любым, важно лишь, чтобы полученные уравнения адекватно и с минимальной ошибкой отражали связь между входными и выходными переменными во всем диапазоне изменения входных переменных.

Управление процессом происходит в следующей последовательности.

Определяют текущие концентрации H_2S, COS, SO_2 в хвостовом газе процесса извлечения серы. По измеренным концентрациям этих компонентов определяют величину $R = C_{H_2S} - C_{COS} - 2C_{SO_2}$. Измеряют текущую температуру T в термическом реакторе. Если $|R| < \delta_R$ и $|T - T_1| < \delta_T$, считают, что процесс эксплуатируется вблизи

оптимальной области. Следовательно, регулирование не требуется.

В случае несоблюдения хотя бы одного из этих условий, выполняют следующие регулирующие действия. Определяют расходы диоксида серы, кислорода, инертных веществ, которые вместе с дымовым газом подаются на переработку. Совместно решают систему нелинейных уравнений относительно неизвестных переменных V_{O_2} и V_{CH_4} , при этом остальные переменные, входящие в систему, известны.

Определяют поправочные коэффициенты, представляющие собой отношение текущих расходов O_2 и CH_4 , подаваемых на переработку, к требуемым (вычисленным) расходам. Регулируют подачу в топку природного газа и кислорода в соответствии с найденными величинами их расходов. При этом расход дополнительного кислорода определяют как разность между величиной, которая рассчитана, и тем количеством кислорода, который поступает в термический реактор вместе с дымовым газом.

Для иллюстрации ниже приводится пример осуществления вышеуказанного способа, не ограничивающий объем изобретения.

Пример.

Была проанализирована работа установки получения серы из SO_2 -содержащего дымового газа металлургического производства методом восстановления природным газом. Установка включает термическую и каталитическую ступени. Диапазоны изменений расхода сырья и его состава приведены в таблице 1. Кроме указанных компонентов, дымовой газ содержит также азот, пары воды, диоксид углерода. Предварительными расчетами было установлено, что эти компоненты могут быть пересчитаны на азот без заметной потери точности последующих вычислений. При выводе зависимостей инертные компоненты дымового газа были пересчитаны на азот.

Анализ данной системы был выполнен при помощи компьютерного моделирования, которое включало расчет оптимальных и близких к ним режимов эксплуатации в диапазонах изменения всех показателей дымового газа, показанных в таблице 1. Для каждого режима рассчитывалась адиабатическая температура в топке термического реактора и $R = C_{H_2S} - C_{COS} - 2C_{SO_2}$.

Результаты расчетов в графическом виде для одного из режимов представлены на чертеже, который показывает зависимость R (мол. %) и адиабатической температуры в топке ($^{\circ}C$) от расходов природного газа ($нм^3/ч$) и кислорода ($нм^3/ч$) в термический реактор, где R - пунктирные изолинии, адиабатическая температура в топке - сплошные изолинии.

Таблица 1		
Показатель дымового газа, поступающего в термический реактор	Минимальное значение	Максимальное значение
Расход, $нм^3/ч$	26000	31000
Содержание O_2 , мол. %	7,5	11,5
Содержание SO_2 , мол. %	23	42

Далее результаты расчетов аппроксимировались при помощи следующих эмпирических уравнений:

$$T = T(V_{O_2}, V_{CH_4}, V_{N_2}, V_{SO_2}) = \alpha_0 + \alpha_1 \times V_{SO_2} + \alpha_2 \times V_{O_2} + \alpha_3 \times V_{CH_4} + \alpha_4 \times V_{N_2} + \alpha_5 \times V_{CH_4} \times V_{SO_2} + \alpha_6 \times V_{O_2} \times V_{SO_2} + \alpha_7 \times V_{N_2}^2$$

$$R = R(V_{O_2}, V_{CH_4}, V_{SO_2}) = b_0 + b_1 \times V_{SO_2} + b_2 \times V_{O_2} + b_3 \times V_{CH_4} + b_4 \times V_{CH_4} \times V_{SO_2} + b_5 \times V_{O_2} \times V_{SO_2}$$

При этом неизвестные коэффициенты $a_0 \div a_7$ и $b_0 \div b_5$ уравнений подбирались при помощи метода наименьших квадратов, их значения для рассматриваемого случая приведены в таблице 2.

Таблица 2

Параметр	Оценка	Параметр	Оценка
a_0	1174,370	b_0	2,949
a_1	0,003	b_1	-0,004
a_2	0,159	b_2	-0,006
a_3	-0,066	b_3	0,008
a_4	-0,007	b_4	$-1,084 \times 10^{-7}$
a_5	$2,415 \times 10^{-6}$	b_5	$1,899 \times 10^{-7}$
a_6	$-5,123 \times 10^{-6}$		
a_7	$-1,899 \times 10^{-7}$		

Рассмотрим эксплуатацию установки со следующими входными параметрами. На вход термического реактора установки поступает $31000 \text{ нм}^3/\text{ч}$ дымового газа следующего состава, мол. %: SO_2 - 23; O_2 - 11,5; H_2O - 9,2; N_2 - остальное. Для переработки этого газа в топку термического реактора подают на отдельную горелку воздух в количестве $2300 \text{ нм}^3/\text{ч}$ с соответствующим расходом топливного газа ($250 \text{ нм}^3/\text{ч}$), подают технический кислород (O_2 - 95,5%, N_2 - 4,5%) в количестве $2452 \text{ нм}^3/\text{ч}$ и природный газ, так что общий расход природного газа в термический реактор (включая расход газа на отдельную горелку) составляет $7859 \text{ нм}^3/\text{ч}$, а общий расход кислорода (включая кислород дымового газа, воздуха, подаваемого в горелку термического реактора, и дополнительный кислород) составляет $6325 \text{ нм}^3/\text{ч}$. При этом адиабатическая температура в топке термического реактора составляет 1333°C , а концентрации серосодержащих компонентов хвостового газа следующие, мол. %: H_2S - 2,44; SO_2 - 0,51, COS - 0,40, что соответствует значению $R=1,02$ мол. %.

Для эксплуатации установки в оптимальном режиме необходимо, чтобы температура в термическом реакторе и R были ограничены следующими пределами:

$$\begin{cases} |T - 1350| \leq 5 \\ |R| \leq 0,05 \end{cases}$$

Значение температуры в режиме оптимальной эксплуатации (1350°C) определено для данной установки заранее, исходя из конструкции топки и опыта эксплуатации установки, значение $R=0$ в режиме оптимальной эксплуатации определяется стехиометрией реакции получения серы (реакции Клауса). Значения допустимого разброса показателей относительно оптимальных по температуре $\pm 5^\circ\text{C}$ и по концентрациям компонентов $\pm 0,05$ мол. % приняты из соображений практической достижимости показателей и их влияния на извлечение серы и выбросы диоксида серы на установке.

Указанные расходы природного газа и кислорода, подаваемые на установку, не обеспечивают переработку дымового газа указанного расхода и состава в оптимальном режиме, т.к.

$$\begin{cases} |T - 1350| = |1333 - 1350| = 7 > 5 \\ |R| = |1,02| > 0,05 \end{cases}$$

В этом случае проводятся вычисления в соответствии с описанным выше алгоритмом. Вычисления заключаются в совместном решении системы уравнений (1) с известными значениями параметров N_{v_2} , V_{SO_2} , коэффициентов уравнений (таблица 2) относительно неизвестных расходов кислорода и топливного газа, сочетание которых при заданных входных условиях обеспечит эксплуатацию установки в режиме, близком к оптимальному. В результате определяют требуемые расходы кислорода - 6424 $\text{нм}^3/\text{ч}$ и природного газа - 7630 $\text{нм}^3/\text{ч}$.

В топку термического реактора вместе с дымовым газом поступает $31000 \times 0,115 = 3565 \text{ нм}^3/\text{ч}$ кислорода и с воздухом $2300 \times 0,21 = 483 \text{ нм}^3/\text{ч}$. Итого 4048 $\text{нм}^3/\text{ч}$ кислорода. Таким образом, дополнительно в топку термического реактора необходимо подать $(6424 - 4048) / 0,955 = 2488 \text{ нм}^3/\text{ч}$ технического кислорода с содержанием основного вещества 95,5 мол. %.

После установления расходов кислорода и природного газа в соответствии с найденными значениями, при неизменном расходе и составе перерабатываемого дымового газа в установившемся режиме, температура в термическом реакторе составит 1354°C (адиабатическая температура), а равновесные концентрации серосодержащих компонентов дымового газа следующие, мол. %: H_2S - 1,73; SO_2 - 1,05; COS - 0,38, что соответствует значению $R = 0,045$ мол. %.

$$\begin{cases} |T - 1350| = |1354 - 1350| = 4 \leq 5 \\ |R| = |0,045| \leq 0,05 \end{cases}$$

Коррекция расходов кислорода и природного газа на установку привела к эксплуатации установки в режиме, близком к оптимальному.

Таким образом, предлагаемое изобретение обеспечивает достижение одновременно оптимальной температуры в термическом реакторе и оптимального отношения реагирующих серосодержащих компонентов.

При этом для переработки данного расхода и состава дымового газа обеспечивается минимальный расход топливного газа и технического кислорода, достигаются максимально возможный выход серы, минимальные выбросы диоксида серы, сведен к минимуму риск получения некондиционной серы.

Формула изобретения

Способ управления процессом восстановления сернистых дымовых газов, содержащих SO_2 , O_2 и N_2 , природным газом в присутствии дополнительного кислорода, включающим переработку дымовых газов с получением серы в термической и, по меньшей мере, одной каталитической ступенях, путем регулирования температуры в термическом реакторе изменением расходов кислорода и природного газа, а также состава хвостового газа на выходе из каталитической ступени, при котором измеряют расход и концентрацию SO_2 в дымовом газе и определяют объемный расход SO_2 , отличающийся тем, что расход природного газа и общий расход кислорода в термическую ступень регулируют, исходя из предварительно установленной эмпирической функциональной зависимости между значениями концентраций компонентов хвостового газа, расходов компонентов дымового газа и температуры в камере термического реактора, для чего

замеряют текущее значение температуры в камере термической ступени, определяют объемный расход O_2 и N_2 в дымовом газе и концентрацию H_2S , COS и SO_2 в хвостовом газе и рассчитывают поправочные коэффициенты, на основании которых одновременно корректируют расход природного газа и расход кислорода в термическую ступень, 5 причем расход кислорода определяют как разность между расчетным расходом общего кислорода и тем расходом кислорода, который поступает с дымовым газом.

10

15

20

25

30

35

40

45

