

# مروری بر مدلسازی کوره واکنش و دیگ بازیافت حرارت واحد بازیافت گوگرد

سمانه زارعی محمود آبادی<sup>۱</sup>، حمید گنجی<sup>۲</sup>، مریم سعدی<sup>۳</sup>، مهدی رشیدزاده<sup>۴</sup>  
تهران، ضلع غربی استادبوم آزادی، پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده توسعه فرایند و فناوری تجهیزات  
Zareis@ripi.ir

## چکیده

در واحد کلاوس اصلاح شده، سولفید هیدروژن موجود در گازهای اسیدی در طی عملیات گرمایی و کاتالیستی به گوگرد عنصری تبدیل می‌شود. واحد کلاوس به دلیل نقش کلیدی در تبدیل سولفید هیدروژن به گوگرد و کاهش انتشار آن به اتمسفر از دیدگاه محیط زیستی از اهمیت بسیار زیادی برخوردار است. قسمت گرمایی واحد کلاوس از یک کوره واکنش و دیگ بازیافت گرما تشکیل شده است که در آن عمل احتراق سولفید هیدروژن انجام می‌شود. با توجه به اینکه از روشهای مختلف مدلسازی مشابه مدلسازی تجربی، ترمودینامیکی و سینتیکی برای مدلسازی کوره واکنش و دیگ بازیافت حرارت مورد استفاده قرار می‌گیرد، در این مقاله مروری بر این مطالعات صورت می‌گیرد. با توجه مطالعات انجام گرفته میتوان نتیجه گرفت که استفاده از روابط تجربی و مدلسازی ترمودینامیکی برای مدلسازی کوره واکنش و دیگ بازیافت حرارت ناکافی است و شناخت مکانیزم واکنشهای احتراقی انجام شده در کوره واکنش و دیگ بازیافت حرارت نقش حیاتی در مدلسازی و تعیین شرایط بهینه کوره واکنش دارد. از مطالعات سینتیکی میتوان دریافت که استفاده از شبکه واکنش مناسب در مدلسازی کوره واکنش و دیگ بازیافت حرارت واحد کلاوس اصلاح شده ضروری است. این نکته زمانی اهمیت پیدا میکند که نرم افزارهای تجاری مانند Promax در صورت دسترس بودن نیز در تخمین ترکیب درصد گاز خروجی از کوره واکنش و دیگ بازیافت حرارت نیز دارای خطای قابل ملاحظه‌ای هستند.

**واژه‌های کلیدی:** فرایند بازیافت گوگرد، کوره واکنش، دیگ بازیافت حرارت، مدلسازی

۱- کارشناسی ارشد مهندسی شیمی

۲- دکترای مهندسی شیمی

۲- دکترای مهندسی شیمی

۲- دکترای مهندسی شیمی

## ۱- مقدمه

گوگرد یکی از چهار ماده خام اصلی در صنایع شیمیایی است. این ماده از منابع مختلف به روش‌های مختلفی مانند روش‌های متداول استخراج معدن تولید می‌شود و یا محصول جانبی فرایندهای بازیافت و برداشت گوگرد است. با افزایش استفاده از مخازن ذخیره ترش و سخت گیرانه شدن قوانین دفع مایعات و جریان‌ات هدر رفت در سراسر جهان، تولید گوگرد دارای اهمیت می‌شود.

افزایش فرایندهایی که در آنها از نفت اسیدی استفاده می‌شود و همچنین قوانین کنترل آلودگی سبب شده است که بیشتر پالایشگاه‌ها گوگرد نفت خام را بازیابی کنند. بطور عمده فرایندهای بازیابی گوگرد بر برداشت و تبدیل سولفید هیدروژن و دی‌اکسید گوگرد به گوگرد عنصری تمرکز می‌کنند. این دو ترکیب بزرگترین منبع آلودگی محیط زیست هستند. سولفید هیدروژن بطور طبیعی در مخازن چاه گاز وجود دارد و در فرایند گوگردزدایی فرایندهای پتروشیمی به میزان قابل توجهی تولید می‌شود. این گاز ارزش حرارتی بالایی دارد ولی نمی‌توان از آن به عنوان یک سوخت به دلیل تولید دی‌اکسید گوگرد استفاده کرد. یک مسیر جایگزین بازیابی آن، تجزیه سولفید هیدروژن به هیدروژن و گوگرد است.

امروزه فرایند کلاوس اصلاح شده به طور گسترده برای تولید گوگرد از سولفید هیدروژن موجود در گاز طبیعی، پالایشگاه‌های نفت و فرایندهای دیگر استفاده می‌شود. با توجه به اهمیت و گستردگی استفاده از فرایند کلاوس اصلاح شده، ابتدا فرایند کلاوس اصلاح شده معرفی می‌شود و در ادامه مروری بر مطالعاتی که در آنها کوره واکنش و دیگ جوشاننده اتلاف گرمایی مدلسازی شده است، ارائه می‌شود.

## ۲- فرایند کلاوس اصلاح شده

بهترین و پرکاربردترین فرایند تولید گوگرد در صنعت گاز طبیعی که تا به حال شناخته شده است، فرایند کلاوس اصلاح شده است. در این فرایند از جریان گاز اسیدی به دست آمده از دیگر فرایندهای شیمیایی به عنوان ورودی استفاده می‌شود. بعد از فراوری گاز اسیدی و حذف سولفید هیدروژن بسته به قوانین زیست محیطی منطقه، گاز خروجی را یا به فرایندهای دیگر جهت بازیافت بیشتر گوگرد ارسال می‌کنند یا پس از سوزاندن وارد اتمسفر می‌کنند. محصول اصلی فرایند گوگرد مایع است که پس از گاززدایی وارد مخازن ذخیره شده و در نهایت برای عرضه به بازار در واحدهای دیگر به شکل دانه‌های خشک با قطر مشخص تبدیل می‌شود.

واحد کلاوس به دو بخش اصلی تقسیم می‌شود:

۱. واکنش به شدت گرمای بخش گرمایی یا احتراقی که بیشتر گرمای کل واکنش در این بخش از سوختن یک سوم سولفید هیدروژن و تمام هیدروکربن‌ها و دیگر مواد قابل احتراق موجود در خوراک در این قسمت آزاد می‌شود.

۲. واکنش کاتالیستی با گرمایی متوسط که دی‌اکسید گوگرد تشکیل شده در بخش احتراق با سولفید هیدروژن باقیمانده واکنش داده و گوگرد عنصری تولید می‌کند.

واکنشهای مقدماتی بدون در نظر گرفتن واکنشهای جانبی هیدروکربنها و دیگر مواد احتراق پذیر را می‌توان به شکل زیر بیان کرد.

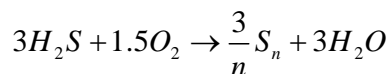
• واکنش بخش احتراق یا گرمایی



• واکنش بخش حرارتی و کاتالیستی



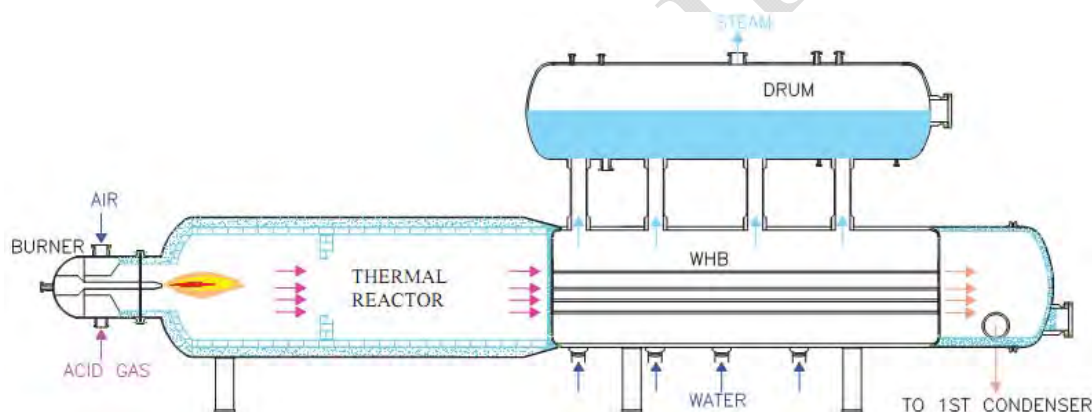
• واکنش کلی



واکنشهای فوق توصیف ساده‌ای از واکنشهای واقعی است که در یک واحد کلاوس رخ می‌دهد. تعادل واکنش با وجود گونه‌های متنوع گوگرد بسیار پیچیده است که غلظت تعادلی آنها نسبت به یکدیگر برای گستره وسیعی از فرایند دقیقاً شناخته شده نیست. به‌علاوه واکنش جانبی هیدروکربنها، سولفید هیدروژن و دی‌اکسیدکربن موجود در خوراک گاز اسیدی میتواند منجر به تشکیل سولفید کربونیل ( $COS$ )، دی‌سولفید کربن ( $CS_2$ )، کربن مونوکسید ( $CO$ ) و هیدروژن ( $H_2$ ) شود.

بخش گرمایی کوره واکنش کلاوس اصلاح شده از کوره واکنش و دیگ بازیافت حرارت تشکیل شده است. در شکل ۱ شمایی از کوره واکنش و دیگ بازیافت حرارت نشان داده شده است. در کوره واکنش یک سوم سولفید هیدروژن و تمام هیدروکربنها، آمونیاک و دیگر ترکیبات همراه با خوراک گازی سوزانده می‌شود. حداقل دمای شعله کوره واکنش  $925^\circ C$  حداکثر دمای آن  $1600^\circ C$  است [۱].

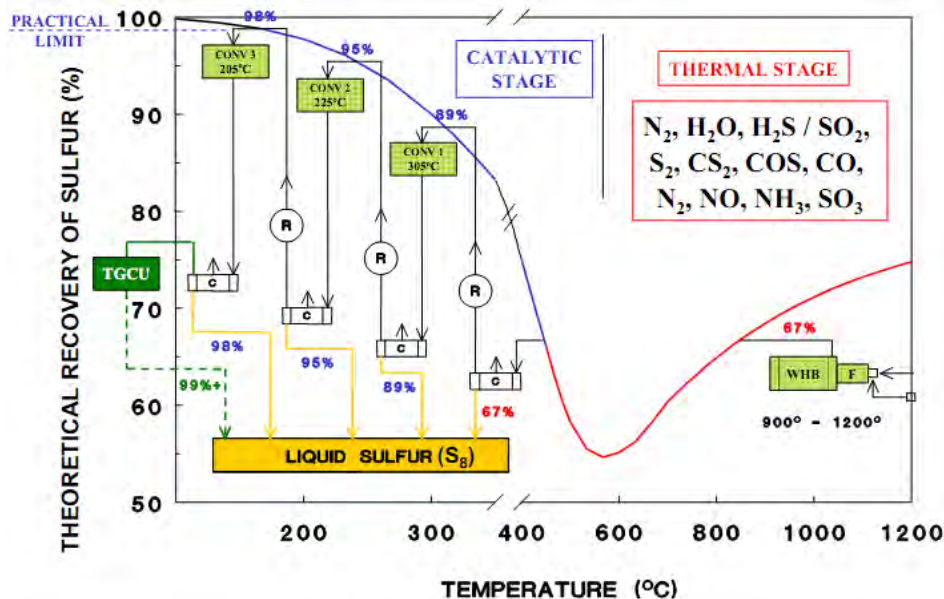
در فرایندهای کلاوس، گازهای خروجی از کوره واکنشی با تولید بخار در یک دیگ بخار بازیافت حرارت سرد می‌شوند. دیگ بازیافت حرارت یک مبدل گرمایی پوسته لوله است که در آن گازهای محصول کوره از دمای  $1300^\circ C - 900^\circ C$  تا دمای  $300 - 200^\circ C$  در لوله‌های یک یا دو گذر سرد شده و بخار فشار بالا در سمت پوسته تولید می‌شود. فشار بخار تولید شده معمولاً در محدوده  $3500 - 1000 kPa$  است. در نتیجه دمای خروجی دیگ بازیافت حرارت معمولاً بالای دمای نقطه شبنم گوگرد گازهای فرایندی است [۱].



شکل ۱- شمایی از کوره واکنش و دیگ بازیافت حرارت

درصد تبدیل گوگرد فرایند کلاوس اصلاح شده تابعی از دما در شکل ۲ آورده شده است. مطابق شکل درصد بازیافت گوگرد در کوره واکنش و دیگ بازیافت حرارت در حدود ۶۷٪ است. بنابراین مهمترین قسمت فرایند کلاوس کوره واکنش و دیگ بازیافت حرارت متصل به آن است که در ابتدای فرایند قرار داشته و قسمت اعظمی از گوگرد در این قسمت تولید می‌شود. کوره واکنش و دیگ بازیافت حرارت واحد کلاوس نقش کلیدی در تعیین توزیع محصولات فرایند کلاوس دارند که نه تنها عملکرد رآکتورهای کاتالیستهای پایین دست را تحت تاثیر قرار می‌دهند بلکه روی راندمان کلی بازیافت گوگرد واحد کلاوس اصلاح شده موثر هستند. بنابراین توسعه مدلی برای کوره واکنش و دیگ بازیافت حرارت برای شبیه سازی دقیق فرایند، تخمین مناسب ترکیب درصد گاز خروجی و هم چنین جستجوی روشهای بهینه عملیاتی برای به حداقل رساندن نشر گازهای سمی به محیط زیست از اهمیت برخوردار است.

در این راستا محققان تلاش کردند با استفاده از روشهای مناسب کوره واکنش و دیگ بازیافت حرارت را مدل کنند و تخمین مناسبی از ترکیب درصد گاز خروجی کوره واکنش و دیگ بازیافت حرارت را ارائه دهند. در این مقاله، مروری بر این مطالعات صورت گرفته شده است و نتایج آن به صورت مختصر ارائه می‌شود.



شکل ۲- درصد بازده تئوری گوگرد تابعی از دمای فرایند

### ۳- مدلسازی کوره واکنش و دیگ بازیافت حرارت

مدلسازی کوره واکنش بازیافت گوگرد با توجه به واکنشهای سینتیکی گوناگونی که در آن انجام می‌گیرد، بسیار اهمیت دارد. روشهای مختلفی برای مدلسازی کوره واکنش وجود دارد که به شرح زیر است:

۱. روابط تجربی
  ۲. مدلسازی ترمودینامیکی و نرم افزارهای شبیه سازی بر پایه مدلسازی ترمودینامیکی
  ۳. ترکیب روابط تجربی و مدلسازی ترمودینامیکی
  ۴. مدلسازی سینتیکی
- که در ادامه توضیح داده می‌شود.

#### ۳-۱- روابط تجربی

فیسچر در سال ۱۹۷۴، یک نوموگراف برای محاسبه درصد حجمی ترکیبات اصلی در محصولات گازی کوره واکنش کلاوس ارائه کرد. نوموگراف او تابعی از ترکیب درصد  $H_2S$ ،  $CO_2$  و  $CH_4$  در خوراک گاز اسیدی بود. میزان آب موجود در خوراک در حدود ۵/۶٪ حجمی در نظر گرفته می‌شود. فیسچر یک واکنش تشکیل خاص برای هر یک از اجزای  $H_2$ ،  $CO$ ،  $COS$  و  $CS_2$  فرض کرد. این نوموگراف بر اساس ثابت تعادل گاز ایده‌ال و آنتالپی تشکیل ایده‌ال ایجاد شد. نتایج با داده‌های تجربی مطابقت خوبی نشان می‌دادند هر چند که مرجعی برای داده‌های تجربی ارائه نشده است [۲]. سمس و پاسکال در سال ۱۹۹۸ [۳]، روابط تجربی برای تعیین کسر مولی ترکیبات  $H_2$ ،  $CO$ ،  $COS$ ،  $CS_2$  و گوگرد ( $S_1$ ) موجود در گاز خروجی یک کوره واکنش که از لحاظ سینتیکی دارای محدودیت است، ارائه کردند. روابط آنها با استفاده از داده‌های تجربی بیش از ۳۰۰ آزمایش بروی ۱۰۰ واحد گوگرد متفاوت با آرایش جهت مستقیم و جریان جانبی است. جریان گاز اسیدی فرایند از ۸ تا ۹۸ درصد مولی  $H_2S$  تغییر می‌کرد و درصد مولی هیدروکربن در محدوده ۵-۱۱٪ بود. تولید گوگرد در محدوده  $14-1700 \text{ tonnes/day}$  تغییر می‌کرد. منطق این روابط بر این فرض استوار است که داده‌های تجربی واحد نشان می‌دهند که واکنشها در کوره به تعادل نمی‌رسند. با کاهش میزان  $H_2S$  در گاز اسیدی میزان انحراف از شرایط تعادلی افزایش می‌یابد سمس و پاسکال در سال ۱۹۹۸ [۳] با بیان این نکته که مدل سازی سینتیکی کوره واکنش گرمایی به دلیل عدم وجود یک

لیست کامل از واکنشهای انجام شده در کوره واکنش امکان‌پذیر نیست، حتی در صورت وجود یک لیست کامل از واکنش انجام شده در کوره واکنش، عبارتی مناسب برای بیان سرعت سینتیکی واکنش‌ها موجود نیست، رابطه تجربی WesternResearch را ارائه کردند:

$$\begin{aligned}
 R(CO) &= 0.002(x_{H_2S})^{0.0345} \exp(4.53x_{H_2S}) \\
 R(H_2) &= 0.056(\pm 0.024) \\
 R(COS) &= \begin{cases} 0.01 \tan(100x_{H_2S}) & 0 \leq x_{H_2S} \leq 0.86 \\ 0.143x_{H_2S} & x_{H_2S} > 0.86 \end{cases} \quad (1) \\
 R(CS_2) &= 2.6(x_{H_2S})^{0.971} \exp(-0.965x_{H_2S}) \\
 R(S) &= 1.58(x_{H_2S})^{1.099} \exp(-0.73x_{H_2S})
 \end{aligned}$$

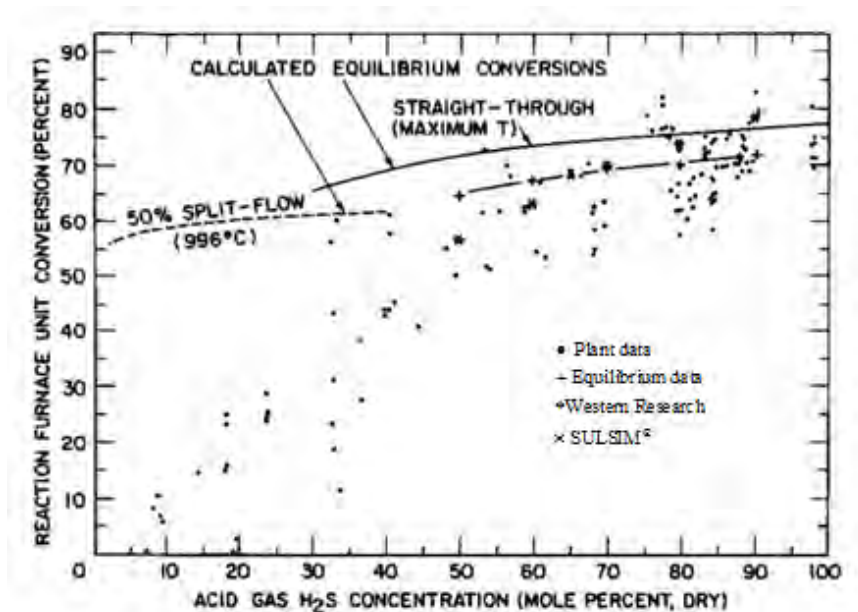
بریتو و همکاران در سال ۲۰۰۲ [۴]، فرایند کلاوس را بطور کامل مدل‌سازی کردند. آنها در مدل‌سازی از روابط تجربی Western Research استفاده کردند. آنها برای تعیین دمای کوره واکنش حرارتی از این روابط استفاده کردند. بدین صورت که ترکیب درصد اجزا در محاسبات تعادلی گونه‌های متفاوت گوگرد، از ترکیب درصد روابط تجربی سمس و پاسکال استفاده کردند و دما را تا رسیدن به این ترکیب درصدها تغییر دادند. آنها از مدل مذکور برای تغییر شرایط عملیاتی کوره واکنش به منظور رسیدن به بالاترین کسر تبدیل استفاده کردند.

### ۳-۲- مدل‌سازی ترمودینامیکی

در این قسمت کوره واکنش کلاوس با استفاده از حداقل سازی انرژی آزاد گیبس مدل‌سازی می‌شود. مزیت اصلی استفاده از حداقل سازی انرژی آزاد گیبس عدم نیاز به استوکیومتری تمام واکنشها است تنها لیست ساده از تمام ترکیبات شیمیایی حاضر در تعادل و انرژی آزاد گیبس تشکیل این ترکیبات در دما و فشار تعادل، گرمای تشکیل در ۲۹۸/۱۵K و مقادیر گرمای ویژه از دمای ۲۹۸/۱۵K تا شرایط تعادل با فرض گاز ایده‌ال برای محاسبات کافی است [۵]. مونی و همکاران در سال ۱۹۹۳ [۲] با استفاده از محاسبات تعادلی و حداقل سازی انرژی آزاد گیبس ترکیب درصد گاز خروجی از کوره واکنش و دیگ بازیافت حرارت محاسبه کردند. در شکل ۳ درصد تبدیل تعادلی گوگرد و مقادیر تجربی مرتبط به آن ارائه شده است. همانطور که مشاهده می‌کنید میان داده‌های تجربی و داده‌های تعادلی کسر تبدیل اختلاف وجود دارد. محاسبات تعادلی کسر تبدیل بالاتری را تخمین می‌زنند. برای سایر ترکیبات دیگر مانند هیدروژن، کربن دی‌سولفید، کربونیل، سولفید هیدروژن میان داده‌های تجربی و محاسبات تعادلی اختلاف زیادی وجود دارد. بنابراین محاسبات تعادلی برای پیش‌بینی ترکیب درصد خروجی از کوره واکنش و دیگ بازیافت حرارت کافی نیستند و اطلاع از سینتیک کوره واکنش و مدل‌سازی سینتیکی کوره واکنش بسیار ضروری است. زارع نژاد و همکاران [۵] و مهدی پور و همکاران [۶، ۷]. نیز با استفاده از محاسبات حداقل سازی انرژی آزاد گیبس، روشهای افزایش دمای شعله را مورد بررسی قرار دادند. همانطور که از شکل ۳ میتوان دریافت که استفاده از روابط تجربی مشابه Western Research برای تعیین مشخصات کوره واکنش بازیافت گوگرد و دیگ بازیافت حرارت کافی نیست. این روابط تجربی نسبت به محاسبات تعادلی تقریب مناسبتری از محصولات کوره واکنش و دیگ بازیافت حرارت می‌دهد و با این حال هنوز با مقادیر تجربی اختلاف قابل ملاحظه‌ای دارند.

لازم به ذکر است که نرم افزارهای تجاری  $SULSIM^{\circledR}$  و TSWEET (Promax) برای شبیه سازی واحد بازیابی گوگرد ارائه شده‌اند که از روش حداقل سازی انرژی آزاد گیبس برای تعیین غلظت ترکیبات شیمیایی در طول راکتور استفاده می‌کنند. پولاسک و همکاران در سال ۱۹۹۰ [۸] و اسدی و همکاران در سال ۲۰۱۱ [۹]، از نرم افزار TSWEET (Promax) برای بررسی اثر سولفید هیدروژن، نسبت سولفید هیدروژن به کربن دی‌اکسید بروی دمای کوره واکنش و میزان بازیافت گوگرد

استفاده کردند. لازم به ذکر است که آنها هیچ مقایسه‌ای ما بین نتایج مدلسازی و داده‌های تجربی انجام ندادند. مونری و همکاران در سال ۱۹۹۳، نتایج مدل سازی ترمودینامیکی با روش حداقل سازی انرژی آزاد گیبس را با نتایج شبیه ساز  $SULSIM^{\circledR}$  مقایسه کردند. آنها برای اعتبارسنجی مدل ترمودینامیکی از این نرم افزار استفاده کردند [۲]. با توجه به نتایج ارائه شده و اینکه این نرم افزارهای تجاری از روش حداقل سازی انرژی آزاد گیبس برای تعیین توزیع محصولات کوره واکنش و دیگر بازیافت حرارت استفاده می‌کنند، انتظار داریم ما بین محاسبات تعادلی و مقادیر گزارش شده توسط این نرم افزار اختلاف چندانی مشاهده نشود که این نکته در محاسبات مونری و همکاران در سال ۱۹۹۳ [۲] و شکل ۳ مشهود است. بنابراین نرم افزارهای تجاری معمول نیز در تعیین توزیع غلظت محصولات کوره واکنش و دیگر بازیافت حرارت دارای اختلاف قابل ملاحظه‌ای با مقادیر تجربی و داده‌های واحد بازیافت گوگرد دارند. بنابراین نیاز به استفاده از یک مدل سینتیکی مناسب کاملاً حس می‌شود.



شکل ۳- کسر تبدیل تعادلی گوگرد در مقایسه با داده‌های صنعتی [۲]

### ۳-۳- ترکیب مدل سازی ترمودینامیکی و روابط تجربی سمس و پاسکال

اوتادی و همکاران در سال ۲۰۱۱ [۱۰]، از ترکیب تعادل ترمودینامیکی و روابط تجربی سمس و پاسکال (Western Research) استفاده کردند. آنها از این روش مدلسازی برای کوره واکنش به روش مستقیم با فشار  $160 \text{ kPa}$  و  $120$  و افت فشار  $10 \text{ kPa}$  استفاده کردند. آنها هیچ مقایسه‌ای ما بین نتایج مدلسازی و داده‌های تجربی انجام ندادند.

### ۳-۴- مدل سازی سینتیکی

همانطور که قبلاً اشاره شد، فرایند کلاوس معمولاً به دو فرایند گرمایی و کاتالیستی تقسیم بندی می‌شود. در مرحله کاتالیستی معمولاً فرض می‌شود که تعادل برقرار است و به طور بسیار موثری با مدل راکتور گیبس مدل می‌شود درحالیکه فرض تعادلی در نظر گرفتن مرحله گرمایی، خطای زیادی ایجاد می‌کند بنابراین برای شبیه سازی مرحله گرمایی به مدل سینتیکی دقیقی احتیاج است. شبیه سازی فرایندها با استفاده از ابزار شبیه سازی بسیاری صورت می‌گیرد. به کمک این ابزار، شبیه سازی فرایندهای پیچیده و واحدها امکان پذیر است. یکی از دشوارترین مسائل، شبیه سازی راکتورهای غیر ایده‌ال با شمای سینتیکی تفصیلی است. با توجه به اینکه مرحله گرمایی فرایند کلاوس به دو قسمت کوره و بازیافت اتلاف حرارتی

تقسیم می‌شود. استفاده از راکتور با اختلاط کامل برای مدل سازی کوره واکنش گرمایی و راکتور جریان قالبی برای قسمت دیگ بازیافت حرارت در مدلسازی امری مرسوم است. هر چند آرایش‌های مختلفی از راکتور نیز برای دیگ بازیافت حرارت مورد استفاده قرار می‌گیرد.

### ۳-۴-۱- مدل سازی راکتور قالبی برای دیگ بازیافت حرارت

در ابتدا تصور می‌شد که در دیگ بازیافت گرمایی، واکنش شیمیایی صورت نمی‌گیرد و برای مدلسازی آن از موازنه انرژی استفاده می‌شود ولی مطالعات تجربی مانند پاسکال و سمس [۳] از انجام واکنش شیمیایی در این بخش حکایت دارند. بنابراین استفاده از یک مدل سینتیکی برای مدل سازی این قسمت کوره واکنش برای دستیابی به نتایج دقیقتر مورد نیاز است. در این راستا ناساتو و همکاران در سال ۱۹۹۴ [۱۱]، دیگ بازیافت حرارت را از دیدگاه سینتیکی مدل کردند. آنها از انتقال حرارت تشعشعی صرف نظر کرده بودند که در مطالعه دیگری که کاران و همکاران در سال ۱۹۹۴ [۱۲] انجام دادند اثر این ترم در نظر گرفته شد. مطالعات این دو نشان می‌دهد که ما بین نتایج بدون و با در نظر گرفتن انتقال حرارت تشعشعی در حدود ۲۰٪ اختلاف وجود دارد و مطالعاتی که در آنها انتقال حرارت تشعشعی دیده شده است به داده‌های تجربی پاسکال و سمس نزدیکتر است با این حال نتایج هر دو مدل با داده‌های تجربی اختلاف قابل ملاحظه‌ای دارند. علت این عدم تطابق بین داده‌های تجربی و نتایج مدل به واکنشهای مورد استفاده در مدلسازی مرتبط می‌شود. در این دو مدل، تنها دو واکنش هیدرولیز سولفید هیدروژن و تولید کربونیل سولفید (از گوگرد و کربن مونوکسید) در نظر گرفته شده است که با توجه به نتایج، برای بیان واکنشهای صورت گرفته در دیگ بازیافت حرارت بسیار ناقص است. کاران در سال ۱۹۹۸ [۱۳] سینتیک واکنش تولید کربونیل سولفید را مورد بررسی قرار داد. کاران در پایان از مدل سینتیکی جدید مذکور برای مدلسازی کوره واکنش استفاده کرد. واکنش استفاده از مدل سینتیکی مذکور مشابه کارهای قبلی بوده، تنها عبارت سرعت واکنش تولید کربونیل سولفید تغییر کرده است. غلظتهای خروجی سولفید هیدروژن و سولفور دی اکسید محاسبه شده از مدل با مقادیر تجربی اختلاف قابل توجهی دارد.

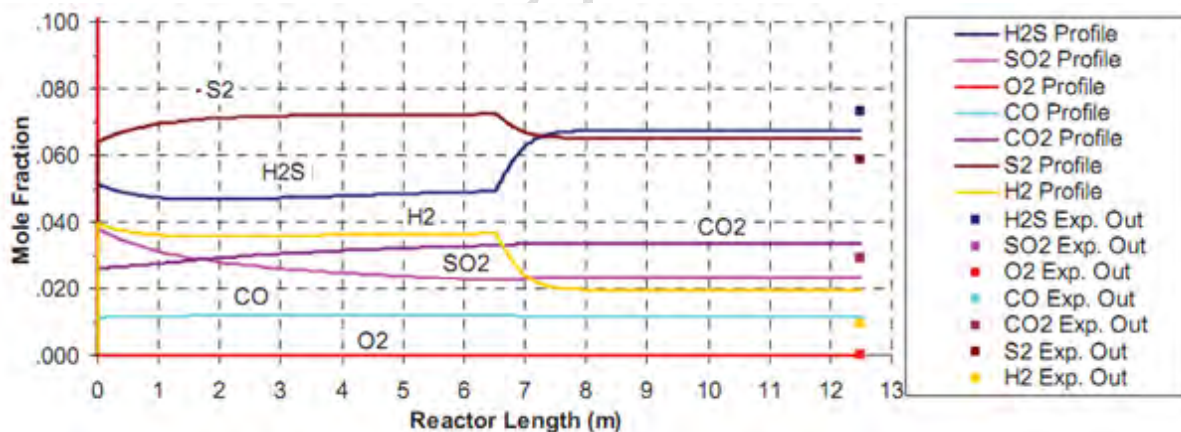
### ۳-۴-۲- مدلسازی کوره واکنش و دیگ بازیافت حرارت

پولاک در سال ۲۰۰۱ [۱۴] کوره واکنش آزمایشگاهی را با استفاده از مجموعه واکنشی بر مبنای مدل سینتیکی ارائه شده توسط پاسکال و سمس در سال ۱۹۷۹ مدلسازی کرد. پولاک از دو مجموعه واکنش متفاوت برای قسمت های غنی از اکسیژن و کم اکسیژن کوره واکنش استفاده کرد و تعداد کل واکنش های مورد استفاده در مدلسازی کوره واکنش، ۱۵ واکنش و درصد خطای مدل سینتیکی مذکور در ناحیه کم اکسیژن و غنی از اکسیژن به ترتیب ۱۳٪ و ۲۱٪ محاسبه شده است. اسچونبرگر و همکاران در سال ۲۰۰۷ [۱۵]، کوره واکنش و دیگ بازیافت حرارت را با استفاده از راکتور CSTR و PFR مدلسازی دینامیکی کردند. آنها از روش مذکور برای کنترل واحد بازیافت گوگرد استفاده کردند و هم چنین مدل را با داده‌های تجربی مقایسه نکردند و هم چنین هیچ اطلاعاتی از واکنشهای مورد استفاده در مدلسازی کوره واکنش و دیگ بازیافت حرارت ارائه نکردند. پیروسی و همکاران در سال ۲۰۰۴ [۱۶]، مدلی برای شبیه سازی کوره واکنش و دیگ بازیافت حرارت ارائه کردند. در این روش مدل سازی آنها قسمت شعله کوره واکنش گرمایی را یک قسمت تعادلی در نظر گرفتند و قسمت پس از شعله که میزان اکسیژن در آن کم است را مشابه یک راکتور PFR در نظر گرفتند. آنها هم چنین بخش دیگ بازیافت حرارت که مستقیماً به کوره واکنش متصل است را با استفاده از یک راکتور PFR مدل سازی کردند. در این مطالعه شمای سینتیکی شامل ۱۳۰ ترکیب و بیش از ۱۵۰۰ واکنش است. آنها داده‌های مدل را با یک راکتور صنعتی با طول ۶/۵ m و قطر ۲/۴ m و با زمان اقامت ۰/۷ S مدل سازی کردند و نتیجه گرفتند که داده‌های مدل و داده‌های تجربی تطابق مناسبی دارند که در جدول ۱ این نکته نشان داده شده است [۱۶].

جدول ۱- نتایج مدل‌سازی سینتیکی پیروسی و همکاران و داده‌های تجربی واحد [۱۶]

	Exp.	Calc.
N <sub>2</sub>	48.57%	48.39%
H <sub>2</sub>	0.17%	0.14%
H <sub>2</sub> O	15.57%	15.59%
CO <sub>2</sub>	24.95%	23.03%
CO	0.03%	1.93%
SO <sub>2</sub>	7.21%	7.92%
H <sub>2</sub> S	1.45%	1.39%
Sulphur	1.76%	1.37%
COS	0.17%	0.20%

ماننتی و همکاران در سال ۲۰۱۲ [۱۷] در مدل‌سازی کوره واکنش بازیافت گوگرد فرض کردند واکنش احتراق کردن گاز اسیدی از شعله مشعل آغاز شده و در امتداد راکتور حرارتی ادامه می‌یابد تا یک تعادل ترمودینامیکی بدست آید. آنها در این مدل‌سازی سینتیکی از ۱۵۰۰ واکنش مورد استفاده در مدل‌سازی پیروسی و همکاران [۱۶] به همراه واکنش باز ترکیبی سولفید هیدروژن استفاده کردند و نتیجه گرفتند که ترکیب درصد خروجی دیگ بازیافت حرارت در حدود ترکیب درصد تعادلی قرار دارد. نتایج مدل‌سازی سینتیکی و خروجی دیگ بازیافت گرمایی در شکل ۴ با هم مقایسه شدند. در شکل مذکور داده‌های تجربی با نقاط مربعی شکل رسم شده‌اند. همانطور که از شکل مشخص است میان نتایج مدل سینتیکی کوره واکنش و داده‌های تجربی اختلاف زیادی وجود دارد.

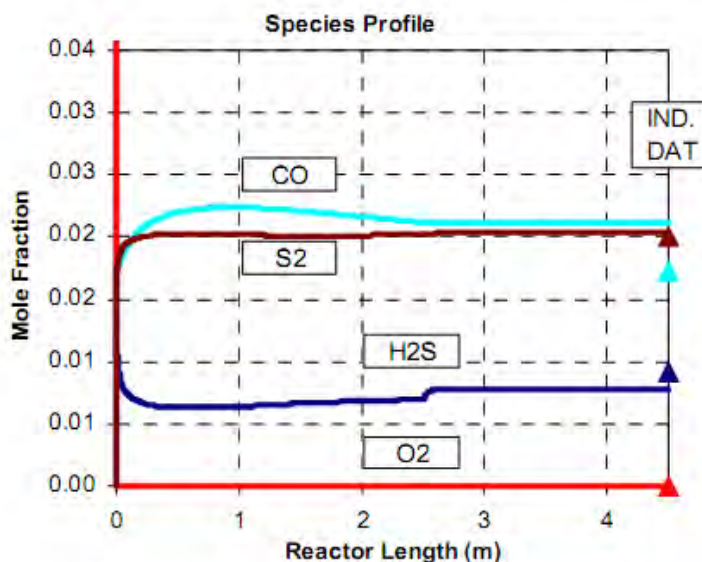


شکل ۴- نتایج مدل‌سازی ماننتی و همکاران و داده‌های تجربی [۱۷]

ماننتی و همکاران در سال ۲۰۱۲ [۱۸]، کوره واکنش گرمایی و دیگ بازیافت حرارت به کمک چندین راکتور سری شبیه سازی می‌شوند و شکل ساده این شبیه سازی برای مقاصد کنترلی بسیار مناسب است. به دلیل اشتعال سریع  $H_2S$  نسبت به ذرات دیگر، از یک راکتور با اختلاط کامل برای شبیه سازی قسمت اول کوره گرمایی جایی که  $H_2S$  به دلیل حضور اکسیژن احتراق می‌یابد و  $SO_2$  تولید می‌شود استفاده می‌شوند و اجزای دیگر واکنش به عنوان خنثی استفاده می‌شوند. سپس از دو راکتور جریان قالبی برای شبیه سازی قسمت باقیمانده کوره واکنش گرمایی و دیگ بازیافت حرارت استفاده می‌شود. ترکیب مدل سینتیکی تفصیلی و شبکه راکتور مناسب یک شبیه سازی جامع برای شالوده واحد بازیابی گوگرد شامل کوره واکنش گرمایی و دیگ بازیافت حرارت فراهم می‌سازد. آنها در این مدل‌سازی نیز از یک شمای سینتیکی با بیش از ۸۰۰ واکنش



استفاده کردند. پیش‌گویی مدل با داده‌های صنعتی اندازه‌گیری شده در خروجی دیگ بازیافت حرارت واحد نانجینگ در چین مقایسه شد. نمودار ترکیب درصد خروجی از دیگ بازیافت حرارت در شکل ۵ ارائه شده است. همانطور که شکل مشخص است ترکیب درصد گوگرد و اکسیژن خروجی از دیگ بازیافت حرارت با داده‌های صنعتی مطابقت مناسبی دارد ولی مدل در پیش‌گویی ترکیب درصد خروجی کربن مونوکسید و سولفید هیدروژن دقت مناسبی ندارد.



شکل ۵- نتایج مدل‌سازی ماننتی و همکاران و داده‌های صنعتی [۱۸]

#### ۴- نتیجه گیری

با توجه به مدل‌سازی‌های انجام شده برای کوره واکنش گرمایی و دیگ بازیافت حرارت می‌توان نتیجه گرفت که استفاده از مدل‌سازی سینتیکی کوره واکنش و دیگ بازیافت حرارت اجتناب ناپذیر است. سینتیک واکنش مورد استفاده باید از نظر تعداد واکنشها و ترکیبات شیمیایی بقدری باشد که امکان محاسبه ترکیبات خروجی از دیگ بازیافت حرارت را تا حد امکان با کمترین زمان محاسبات و بیشترین دقت فراهم سازد.

استفاده از سینتیک واکنش‌های طولانی و پیچیده مشابه آنچه پیروسی و همکاران در سال ۲۰۰۴ [۱۶] و ماننتی و همکاران در سال ۲۰۱۲ [۱۷] ارائه کرده‌اند، زمان و هزینه محاسبات افزایش می‌یابد. حتی شمای سینتیکی با تعداد بیش از ۸۰۰ واکنش که توسط ماننتی و همکاران [۱۸] مورد استفاده قرار گرفت تخمینی مناسب از ترکیب درصد گازهای خروجی از کوره واکنش ارائه نکرده است. بنابراین مطالعه و ارائه سینتیکی مناسب برای مدل سازی کوره واکنش و دیگ بازیافت حرارت امری بسیار مهم و حیاتی از دیدگاه مهندسی و محیط زیستی می‌باشد.

#### تشکر و قدردانی

در صورت نیاز، این بخش قبل از مراجع قرار می‌گیرد و به عنوان این قسمت شماره‌ای تعلق نمی‌گیرد.

## مراجع

- [۱] ب. جوادی نسب، شبیه سازی و بهینه سازی واحد بازیافت گوگرد به روش کلاوس اصلاح شده، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف، ۱۳۸۵.
- [2] W.D. Monnery, W.Y. Svrcek, L.A. Behie, Modelling the modified claus process reaction furnace and the implications on plant design and recovery, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 71/5, (1993) 711-724.
- [3] H. G. Paskall, J. A. Sames, Sulphur Recovery, Western Research, 1998.
- [4] A. Brito, R. Arvelo, R. Larraz, M.E. Borges, A probabilistic model for the modified claus process, *Chemical Engineering Communications*, 189/2, (2002) 207-222.
- [5] B. ZareNezhad, N. Hosseinpour, Evaluation of different alternatives for increasing the reaction furnace temperature of Claus SRU by chemical equilibrium calculations, *Applied Thermal Engineering*, 28/7, (2008) 738-744.
- [6] H.R. Mahdipoor, H. Ganji, H. Naderi, H. Yousefian, H. Javaherizadeh, Adjusting the Furnace and Converter Temperature of the Sulfur Recovery Units, *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 67/(2012) 4.
- [7] H.R. Mahdipoor, K. Khorsand, R.H. , H. Javaherizadeh, Effect of Reaction Furnace and Converter Temperatures on Performance of Sulfur Recovery Units (SRUs), *Journal of Petroleum Science Research*, 1/1, (2012) 1-3.
- [8] J.C. Polasek, J.A. Bullin, Design and Optimization of Integrated Amine Sweetening, Claus Sulfur and Tail Gas Cleanup Units by Computer Simulation Bryan Research and Engineering, Inc., (1990).
- [9] S. Asadi, M. Pakizeh, M. Pourafshari Chenar, An investigation of reaction furnace temperatures and sulfur recovery, *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 5/3, (2011) 362-371.
- [10] M. Otadi, M. Goharrokhi, R.R.F. Abadi, Modeling of Reactor Furnace of Sulfur Recovery Units from Acidic Gases in: 2nd International Conference on Chemical Engineering and Applications, IACSIT Press, Singapore 2011 ,pp. 91-95.
- [11] L.V. Nasato, K. Karan, A.K. Mehrotra, L.A. Behie, Modeling reaction quench times in the waste heat boiler of a Claus plant, *Industrial & engineering chemistry research*, 33/1, (1994) 7-13.
- [12] K. Karan, A.K. Mehrotra, L.A. Behie, Including radiative heat transfer and reaction quenching in modeling a Claus plant waste heat boiler, *Industrial & engineering chemistry research*, 33/11, (1994) 2651-2655.
- [13] K. Karan, kinetic modeling of key reactions in the modified Claus plant front end furnace, 1998, PhD thesis, university of Calgary, Alberta.
- [14] A. E. Pollock, kinetic modeling of the modified Claus Reaction furnace, 2001, PhD thesis, university of Calgary, Alberta.
- [15] J. Schöneberger, H. Arellano-Garcia, H. Thielert, G. Wozny, An efficient approach to robust simulation of claus processes in coking plants, *Computer Aided Chemical Engineering*, 24/(2007) 521-526.
- [16] S. Pierucci, E. Ranzi, L. Molinari, Modeling a claus process reaction furnace via a radical kinetic scheme, *Computer Aided Chemical Engineering*, 18/(2004) 463-468.
- [17] G. Manenti, D. Papasidero, F. Manenti, G. Bozzano, S. Pierucci, Design of SRU Thermal Reactor and Waste Heat Boiler Considering Recombination Reactions, *Procedia Engineering*, 42/(2012) 414-421.
- [18] F. Manenti, D. Papasidero, A. Cuoci, A. Frassoldati, T. Faravelli, S. Pierucci, E. Ranzi, G. Buzzi-Ferraris, Reactor network analysis of Claus furnace with detailed kinetics, in, Elsevier Science Limited, pp. 1007.