

## Лекция 5 Производство серной кислоты

Сера представляет собой весьма распространенный в природе химический элемент, среднее содержание которого в земной коре составляет 0,05% по массе, в воде морей и океанов – 0,09%.

Самым распространенным газообразным соединением серы является сероводород ( $H_2S$ ). Наименее распространена в природе жидкая сера, представляющая собой сероорганические соединения в составе нефти.

По физическим свойствам сера представляет собой твердое кристаллическое вещество, плохо проводит тепло и электричество. В воде вещество практически нерастворимо, плохо растворяется в этаноле, гексане и гептане, несколько лучше – в толуоле и бензоле.

Химические свойства серы обусловлены ее переменной валентностью, в связи с чем в зависимости от создаваемых условий вещество выступает то в качестве окислителя, то восстановителя. Мировое производство серной кислоты в настоящее время превышает 200 млн т в год.

Серная кислота существует в природе как самостоятельное химическое соединение ( $H_2SO_4$ ), а также в виде его водных растворов ( $H_2SO_4 \cdot H_2O$ ,  $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ ,  $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ ). Чистая серная кислота, именуемая моногидратом, представляет собой бесцветную маслянистую жидкость без запаха плотностью 1,83 г/см<sup>3</sup> (при 20°C). Вещество пагубным образом действует на растительные и животные ткани, отнимая у них воду, вследствие чего они обугливаются. Плавится чистая серная кислота при 10,31°C, а при 279,6°C закипает с разложением, образуя пары серного газа. С водой и триоксидом серы вещество смешивается во всех соотношениях, причем при разбавлении соединения водой происходит сильное разогревание, сопровождающееся разбрызгиванием жидкости.

Серная кислота является одной из самых сильных кислот. Концентрированная  $H_2SO_4$  частично восстанавливается водородом ( $H_2$ ), из-за чего не может применяться с целью его сушки. Разбавленная серная кислота взаимодействует со всеми металлами, находящимися в электрохимическом ряду напряжений левее водорода. Окислительные свойства для разбавленной серной кислоты не характерны.

Серная кислота не дымит, не имеет цвета и запаха, при обычной температуре находится в жидком состоянии, в концентрированном виде не корродирует черные металлы. В то же время, серная кислота относится к числу сильных минеральных кислот, образует многочисленные устойчивые соли и дешева.

Промышленность выпускает техническую, аккумуляторную и реактивную серную кислоту. Эти виды кислоты отличаются по назначению и содержанию основного компонента и примесей.

В мире в 2011 году из общего количества в 223 млн тонн произведённой серной кислоты 136 млн тонн получено из серы, 67 млн тонн — из отходящих газов и 20 млн тонн — из пирита. Лидером по производству серной кислоты в мире на 2011 год являлась КНР — 74 млн тонн в год<sup>[2]</sup>.

В настоящее время в Казахстане серу получают в процессе добычи и переработки газа (ТОО «Тенгизшевройл», АО «Жаназолский газоперерабатывающий завод») а также при переработке нефти (ТОО «Павлодарский НПЗ», ТОО «Атырауский НПЗ»).

Серная кислота – наиболее сильная и самая дешевая кислота. Среди минеральных кислот, производимых химической промышленностью, серная

кислота по объему производства и потребления занимает первое место. Серная кислота не дымит, в концентрированном виде не разрушает черные металлы, в то же время является одной из самых сильных кислот, в широком диапазоне температур (от  $-40$  до  $260 - 336,5^{\circ}\text{C}$ ) находится в жидком состоянии.

Серную кислоту в промышленности производят двумя способами: контактным (с использованием твердых катализаторов) и нитрозным (где она орошается водой или разбавленной серной кислотой в реакторах башенного типа).

С точки зрения (производительность, компактность, чистота и стоимость продукта и др.) контактный способ вытесняет нитрозный

В настоящее время основным методом производства серной кислоты является контактный, т.к. этот метод имеет преимущества перед другими:

- получение продукта в виде чистой концентрированной кислоты, приемлемой для всех потребителей;

- уменьшение выбросов вредных веществ в атмосферу с выхлопными газами

## ***1. Сырьё, используемое для производства серной кислоты***

### **Сжигание серы.**

Сера – легкоплавкое вещество: температура ее плавления  $113^{\circ}\text{C}$ . Перед сжиганием ее расплавляют, используя пар, полученный при утилизации тепла ее сжигания. Расплавленная сера отстаивается и фильтруется для удаления имеющихся в природной сере примесей и насосом подается в печь сжигания. Сера горит в основном в парофазном состоянии. Чтобы обеспечить ее быстрое испарение, необходимо ее диспергировать в потоке воздуха. Для этого используют форсуночные и циклонные печи. Первые оборудованы горизонтальными форсунками для тонкого распыления жидкости. В циклонной печи жидкая сера и воздух подаются тангенциально и за счет вихревого движения достигается диспергирование жидкости и перемешивание двух потоков. Мелкие капли быстро испаряются и сера в парообразном состоянии сгорает. Горение протекает адиабатически, и температура зависит от концентрации образующегося  $\text{SO}_2$ .

За счет высокой теплоты сгорания серы температура в печи составляет более  $1000^{\circ}\text{C}$ . Этим условиям достаточно для испарения жидкой серы. Печь сжигания работает в комплексе с вспомогательным оборудованием для плавления и фильтрования серы и котлом-утилизатором для использования тепла реакции.

Газы обжига колчедана содержат в виде примесей соединения фосфора, селена, теллура, мышьяка и некоторые другие, образующиеся из примесей сырья. Естественная влага сырья также переходит в газ. При горении образуются некоторое количество  $\text{SO}_3$  и возможно оксиды азота. Эти примеси приводят или к коррозии аппаратуры или к отравлению катализатора, а также ухудшают качество серной кислоты. Их удаляют в промывном отделении. Согласно схеме газ последовательно проходит две промывные башни, орошаемые растворами серной кислоты (60 и 20%-ой). В первой башне обжиговый газ охлаждается с  $300 - 500^{\circ}\text{C}$  до  $60 - 70^{\circ}\text{C}$  и освобождается от остатков пыли и части примесей. Эта башня полая. Обеспыленный газ отмывается 15 – 20%-ой серной кислотой от соединений As, Fe, Se во второй башне с насадкой. Окончательная осушка от влаги осуществляется в 3 – 9 башнях (сушильной), орошаемых концентрированной серной кислотой.

Обнаружены сотни веществ, ускоряющих окисление  $\text{SO}_2$  до  $\text{SO}_3$ , три лучших из них в порядке уменьшения активности: платина, оксид ванадия(V)  $\text{V}_2\text{O}_5$  и оксид железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . При этом платина отличается дороговизной и легко отравляется примесями, содержащимися в газе  $\text{SO}_2$ , особенно мышьяком. Оксид железа(III) требует высоких температур для проявления каталитической активности (выше  $625^\circ\text{C}$ ). Таким образом, ванадиевый катализатор является наиболее экономичным, и только он применяется при производстве серной кислоты.

Самым распространенным природным серасодержащим сырьём некогда являлся железный колчедан состоящую из сульфида железа (пирита), сульфидов других металлов.

## ***II. Подготовка сырья.***

Разберём производство серной кислоты из пирита  $\text{FeS}_2$ .

### ***1) Измельчение пирита.***

Перед использованием большие куски пирита измельчают в дробильных машинах. Вы знаете, что при измельчении вещества скорость реакции увеличивается, т.к. увеличивается площадь поверхности соприкосновения реагирующих веществ.

### ***2) Очистка пирита.***

После измельчения пирита, его очищают от примесей (пустой породы и земли) методом флотации. Для этого измельчённый пирит опускают в огромные чаны с водой, перемешивают, пустая порода всплывает наверх, затем пустую породу удаляют.

## ***III. Химизм производства.***

Производство серной кислоты из пирита состоит из трёх стадий.

### **I-стадия - обжиг пирита в печи для обжига в "кипящем слое" $t = 800^\circ\text{C}$ .**



Измельчённый очищенный влажный (после флотации) пирит сверху засыпают в печь для обжига в "кипящем слое". Снизу (принцип противотока) пропускают воздух, обогащённый кислородом, для более полного обжига пирита.



Температура в печи для обжига достигает  $800^\circ\text{C}$ . Пирит раскаляется до красна и находится в "подвешенном состоянии" из-за продуваемого снизу воздуха. Похоже это всё на кипящую жидкость раскалённо-красного цвета.

За счёт выделяющейся теплоты в результате реакции поддерживается температура в печи. Избыточное количество теплоты отводят: по периметру печи проходят трубы с водой, которая нагревается. *Горячую воду используют дальше для центрального отопления рядом стоящих помещений.*

Образовавшийся оксид железа  $Fe_2O_3$  (огарок) в производстве серной кислоты не используют. Но его собирают и отправляют на металлургический комбинат, на котором из оксида железа получают металл железо и его сплавы с углеродом - сталь (2% углерода С в сплаве) и чугун (4% углерода С в сплаве).

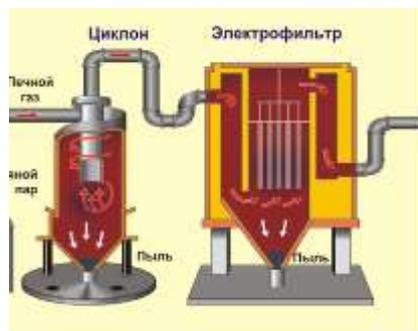
Таким образом выполняется принцип химического производства - безотходность производства.

Из печи выходит печной газ, состав которого:  $SO_2$ ,  $O_2$  пары воды (пирит был влажный!) и мельчайшие частицы огарка (оксида железа). Такой печной газ необходимо очистить от примесей твердых частиц огарка и паров воды.

Очистка печного газа от твердых частичек огарка проводят в два этапа - в циклоне (используется центробежная сила, твердые частички огарка удаляются о стенки циклона и ссыпаются вниз).

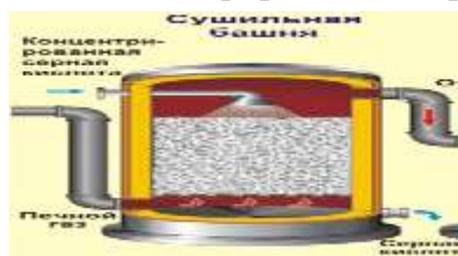


Для удаления мелких частиц смесь направляем в электрофильтры.



В электрофильтрах идет очищение под действием тока высокого напряжения ~60 000 В (используется электростатическое притяжение, частицы огарка прилипают к наэлектризованным пластинам электрофильтра, при достаточном накоплении под собственной тяжестью они ссыпаются вниз), для удаления паров воды в печном газе (осушка печного газа) используют серную концентрированную кислоту, которая является очень хорошим осушителем, поскольку поглощает воду.

Осушку печного газа проводят в сушильной башне - снизу вверх поднимается печной газ, а сверху вниз льётся концентрированная серная кислота



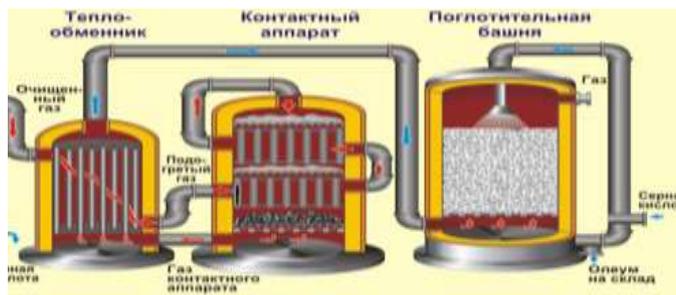
Для увеличения поверхности соприкосновения газа и жидкости башню заполняют керамическими кольцами. На выходе из сушильной башни печной газ уже не содержит ни частичек огарка, ни паров воды. Печной газ теперь представляет собой смесь оксида серы  $SO_2$  и кислорода  $O_2$

## II стадия – каталитическое окисление $SO_2$ в $SO_3$ кислородом в контактном аппарате



Из уравнения следует, что реакция обратимая, а, значит на этой стадии необходимо поддерживать такие условия, чтобы равновесие смещалось в сторону выхода  $SO_3$ , иначе нарушиться весь процесс. Так как реакция идет с уменьшением объема, то необходимо повышенное давление. Повышают давление до 7-12 атмосфер. Реакция экзотермическая, поэтому, учитывая принцип Ле-Шателье, при высокой температуре этот процесс вести нельзя, т.к равновесие сдвинется влево. Начинается реакция при тем-ре 420 градусов, но благодаря многослойности катализатора (5 слоев), мы можем ее повышать до 550 градусов, что значительно ускоряет процесс. Катализатор используют ванадиевый ( $V_2O_5$ ). Он дешевый, долго служит (5-6 лет), т.к. наиболее устойчив к действию ядовитых примесей. Кроме того, он способствует сдвигу равновесия вправо.

Смесь ( $SO_2$  и  $O_2$ ) нагревается в теплообменнике и движется по трубам, между которыми в противоположном направлении проходит холодная смесь, которую надо нагреть. В результате происходит теплообмен: исходные вещества нагреваются, а продукты реакции охлаждаются до нужных температур.



## III стадия- поглощение $SO_3$ серной кислотой в поглощительной башне.



А почему оксид серы  $SO_3$  не поглощают водой? Ведь можно было бы оксид серы растворить в воде:  $SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$ . Но дело в том, что если для поглощения оксида серы использовать воду, образуется серная кислота в виде тумана, состоящего из мельчайших капелек серной кислоты (оксид серы растворяется в воде с выделением большого количества теплоты, серная кислота настолько разогревается, что закипает и превращается в пар). Для того, чтобы не образовывалось сернокислотного тумана, используют 98%-ную концентрированную серную кислоту. Два процента воды - это так мало, что нагревание жидкости будет слабым и неопасным. Оксид серы очень хорошо растворяется в такой кислоте, образуя олеум:  $H_2SO_4 \cdot nSO_3$ .

Образовавшийся олеум сливают в металлические резервуары и отправляют на склад. Затем олеумом заполняют цистерны, формируют железнодорожные составы и отправляют потребителю.

### **Перспективы развития сернокислотных производств.**

Мощным средством повышения производительности сернокислотных производств является увеличение концентрации диоксида серы. Высококонцентрированные газы, содержащие до 80% SO<sub>2</sub> уже начали получать в производствах цветных металлов из их сульфидных руд с применением технического кислорода.

Получение высококонцентрированного сернистого газа позволяет создать энерготехнологические циклические производства серной кислоты из серы и колчедана. Диоксид серы полученный с применением технического кислорода окисляют на 90% в контактном аппарате с «кипящим слоем» катализатора. При абсорбции SO<sub>3</sub> получают высококонцентрированный олеум и моногидрат. Газ после абсорбции возвращают на контактирование. В реакторе общая степень превращения составляет 99,995%. Для отвода накапливающегося в результате многократного рецикла азота часть газа после абсорбции пропускают через малогабаритную сернокислотную установку, из которой азот выбрасывается в атмосферу. Интенсивность работы циклической системы, работающей под давлением около 1 МПа, с применением кислорода в десятки раз превышает интенсивность обычных систем. Потери серы с отходящими газами и соответственно выбросы SO<sub>2</sub> и SO<sub>3</sub> в окружающую среду также снижены в десятки раз.

Схемы предусматривают генерирование водяного пара (4 МПа) за счет тепла газов обжига, который может быть использован как в самой установке для компенсации затрат энергии на работу компрессоров и насосов, так и в других цехах завода. Тепло сернистых газов после прохождения очередного каталитического слоя можно использовать для предварительного подогрева реагентов на входе в контактный аппарат. Тепло сорбции используется для бытовых нужд.

Важнейшими направлениями развития производства серной кислоты являются:

1. Увеличение мощности аппаратуры при одновременной комплексной автоматизации производства.
2. Интенсификация процессов путем применения реакторов «кипящего слоя» (как на стадии обжига, так и при контактном окислении SO<sub>2</sub>), более активных катализаторов, повышенных давлений и использование технического кислорода в процессе окисления.
3. Разработка энерготехнологических схем с максимальным использованием теплоты экзотермических реакций, в том числе циклических систем под давлением.
4. Увеличение степеней превращения на всех стадиях производства для снижения расходных коэффициентов по сырью и материалам и снижение вредных выбросов.
5. Утилизация вредных выбросов из отходящих газов, а также твердых отходов (огарок). Например, нежелательные вредные примеси H<sub>2</sub>S и SO<sub>2</sub> из разных потоков можно объединить и подвергнуть концентрированию с целью перевода их в элементарную серу.



Твердый огарок, содержащий оксид железа можно использовать в качестве сорбента для улавливания газов и очистки сточных вод

## ПРИМЕНЕНИЕ

Серную кислоту применяют в производстве минеральных удобрений, как электролит в свинцовых аккумуляторах, для получения различных минеральных кислот и солей, химических волокон, красителей, дымообразующих и взрывчатых веществ, в металлургии, нефтяной, лакокрасочной, текстильной, кожевенной и других отраслях промышленности. Ее используют в промышленном органическом синтезе в реакциях дегидратации (получение различных эфиров), гидратации (этанол из этилена), сульфирования (синтетические моющие средства и красители), алкилирования (получение изооктана, капролактама, полиэтиленгликоля) и др.

Серную кислоту получают на предприятиях цветной металлургии, заводах по производству фосфатных удобрений и заводах-производителях серной кислоты.

***Самый крупный потребитель серной кислоты в мире – производство минеральных удобрений.***

Выпуск фосфатных минеральных удобрений и средств химической защиты растений использует порядка 70-75% серной кислоты, производимой во всем мире. По 10% моногидрата расходуется для выпуска прочей химической продукции и выщелачивания руд. Серная кислота и олеум – чрезвычайно агрессивные вещества. Они поражают дыхательные пути, кожу, слизистые оболочки, вызывают затруднение дыхания. Аэрозоль серной кислоты может образовываться в атмосфере в результате выбросов химических и металлургических производств, содержащих оксиды серы, и выпадать в виде кислотных дождей.

Продукт также находит применение в резиновой промышленности (в качестве вулканизирующего агента), в сельском хозяйстве (для борьбы с болезнями растений, прежде всего, винограда и хлопчатника), при производстве красителей и светящихся составов, искусственного волокна, спичек и взрывчатых веществ. Соединения серы находят применение в нефтедобывающей (используются для разбавления нефтяных и буровых растворов) и нефтехимической промышленности. Особое место сера занимает в медицине, где ее используют при заболеваниях кожи, суставов, при отравлениях. Также широко применяются органические (сульфаниламидные) препараты серы, которые эффективны в борьбе с микробами (кокками и бациллами). Самым простым по химическому строению из сульфаниламидных препаратов является белый стрептоцид. Вместе с тем, по отрицательному воздействию на окружающую среду соединения серы занимают одно из первых мест среди загрязняющих веществ. Их образование и выброс в атмосферу происходит, главным образом, при сжигании угля и нефтепродуктов. При этом 96% серы поступает в атмосферу в виде  $SO_2$ , остальное количество приходится на долю сульфатов,  $H_2S$ ,  $CS_2$ ,  $COS$  и других соединений. Помимо негативного экологического воздействия, элементарная сера в виде пыли раздражает органы дыхания, слизистые оболочки, а также вызывает экземы.