

## ВВЕДЕНИЕ

Каждое из производств рассматривается в последовательности, которая позволяет объяснить необходимость его изучения, дать теоретическое обоснование технологии производства, объяснить выбор аппаратуры и технологической схемы получения продукта. В каждой главе материал излагается в таком порядке:

- технологические свойства производимого продукта, области его использования и масштабы производства;
- сырьевые источники, методы извлечения и подготовки сырья к переработке, структура сырьевого баланса;
- физико–химические основы технологического процесса, оптимальные параметры и обоснование технологического режима каждой стадии производства;
- структурная и технологическая схемы производства и устройство основных аппаратов;
- технико–экономические показатели производства и сравнительная экономическая эффективность существующих и перспективных методов получения.

## ГЛАВА 1

### Производство серной кислоты

#### *1.1 Общие сведения*

Серная кислота – один из основных многотоннажных продуктов химической промышленности. Ее применяют в различных отраслях народного хозяйства, поскольку она обладает комплексом особых свойств, облегчающих ее технологическое использование. 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, дешева.

##### *1.1.1 Технологические свойства серной кислоты*

В технике под серной кислотой понимают системы, состоящие из оксида серы (VI) и воды различного состава:  $n\text{SO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ . При  $n = m = 1$  это моногидрат серной кислоты (100% кислота), при  $m > n$  – водные растворы моногидрата, при  $m < n$  – растворы оксида серы (VI) в моногидрате (олеум):



Моногидрат серной кислоты – бесцветная маслянистая жидкость с температурой кристаллизации  $10,37^\circ\text{C}$ , температурой кипения  $296,2^\circ\text{C}$  и плотностью  $1,85 \text{ т/м}^3$ . С водой и оксидом серы (VI) он смешивается во всех отношениях, образуя гидраты состава  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и соединения с оксидом серы (VI) состава  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{SO}_3$ .

Эти гидраты и соединения с оксидом серы имеют различные температуры кристаллизации и образуют ряд эвтектик. Некоторые из них имеют температуру кристаллизации ниже нуля или близкие к нулю. Из диаграммы кристаллизации системы «оксид серы (VI) – вода» (рис.1.1) следует, что этому условию отвечают эвтектики, образованные соединениями  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{SO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3$ .

Эти особенности растворов серной кислоты учитываются при выборе ее товарных сортов, которые по условиям производства и хранения должны иметь низкую температуру кристаллизации.

Температура кипения серной кислоты также зависит от состава системы «оксид серы (VI) – вода». С повышением кон-

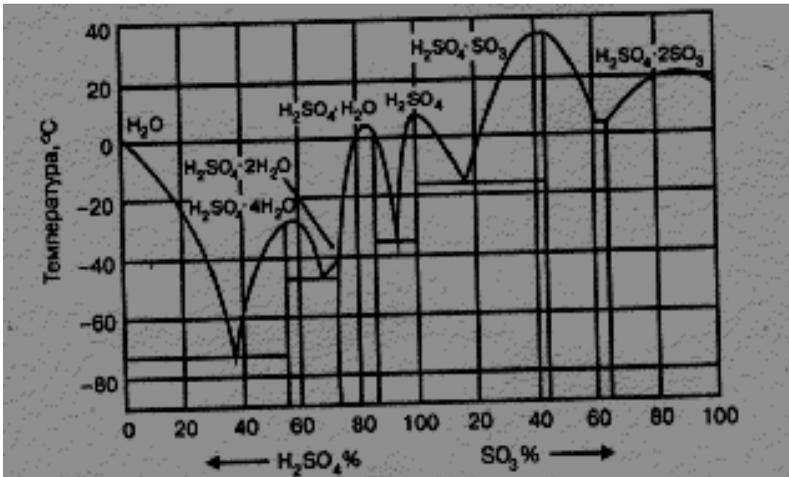
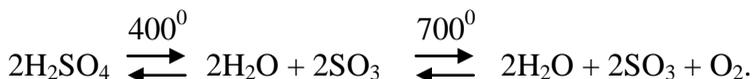


Рисунок 1.1 – Диаграмма кристаллизации системы “ $\text{SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ ”

центрации водной серной кислоты температура кипения ее возрастает и достигает максимума  $336,5^{\circ}\text{C}$  при концентрации

98,3 %, что отвечает азеотропному составу, после чего снижается. Температура кипения олеума с увеличением содержания свободного оксида серы (VI) снижается от 296,2<sup>0</sup>С (температура кипения моногидрата) до 44,7<sup>0</sup>С, отвечающей температуре кипения 100% оксида серы (VI).

При нагревании паров серной кислоты выше 400<sup>0</sup>С она подвергается термической диссоциации по схеме



### *1.1.2 Применение серной кислоты и олеума*

Среди минеральных кислот серная кислота по объему производства и потребления занимает первое место. Мировое производство ее за последние 25 лет выросло более чем в три раза, составляя в настоящее время более 160 млн. т в год.

Области применения серной кислоты и олеума весьма разнообразны. Значительная часть ее используется в производстве минеральных удобрений (от 30 до 60%), а также в производстве красителей (от 2 до 16%), химических волокон (от 5 до 15%) и металлургии (от 2 до 3 %). Она применяется для различных технологических целей в текстильной, пищевой и других отраслях промышленности. На рис. 1.2 представлено применение серной кислоты и олеума в народном хозяйстве.

### *1.1.3 Сырье для производства серной кислоты*

Сырьем в производстве серной кислоты могут быть элементарная сера и различные серосодержащие соединения, из которых могут быть получены сера или непосредственно оксид серы (IV).



Рисунок 1.2 – Применение серной кислоты

Природные залежи самородной серы невелики, хотя кларк ее равен 0,1 %. Чаще всего сера находится в природе в форме сульфидов и сульфатов металлов, а также входит в состав нефти, каменного угля, природного и попутного газов. Значительные количества серы содержатся в виде оксида серы в топочных газах цветной металлургии и в виде сероводорода, выделяющегося при очистке горючих газов.

Таким образом, сырьевые источники производства серной кислоты достаточно многообразны, хотя до сих пор в качестве сырья используют преимущественно элементарную серу и железный колчедан. Ограниченное использование таких видов сырья, как топочные газы тепловых электростанций и газы медеплавильного производства, объясняется низкой концентрацией в них оксида серы (IV).

В общей схеме сернокислотного производства существенное значение имеют две первые стадии – подготовка

сырья и его сжигание или обжиг. Их содержание и аппаратное оформление существенно зависят от природы сырья, которая в значительной степени определяет сложность технологического производства серной кислоты.

**1 Железный колчедан.** Природный железный колчедан представляет сложную породу, состоящую из сульфида железа  $\text{FeS}_2$ , сульфидов других металлов (меди, цинка, свинца, никеля, кобальта и др.), карбонатов металлов и пустой породы.

Процесс подготовки рядового колчедана к производству ставит целью извлечение из него ценных цветных металлов и повышение концентрации дисульфида железа. Схема подготовки рядового колчедана представлена на рис. 1.3.

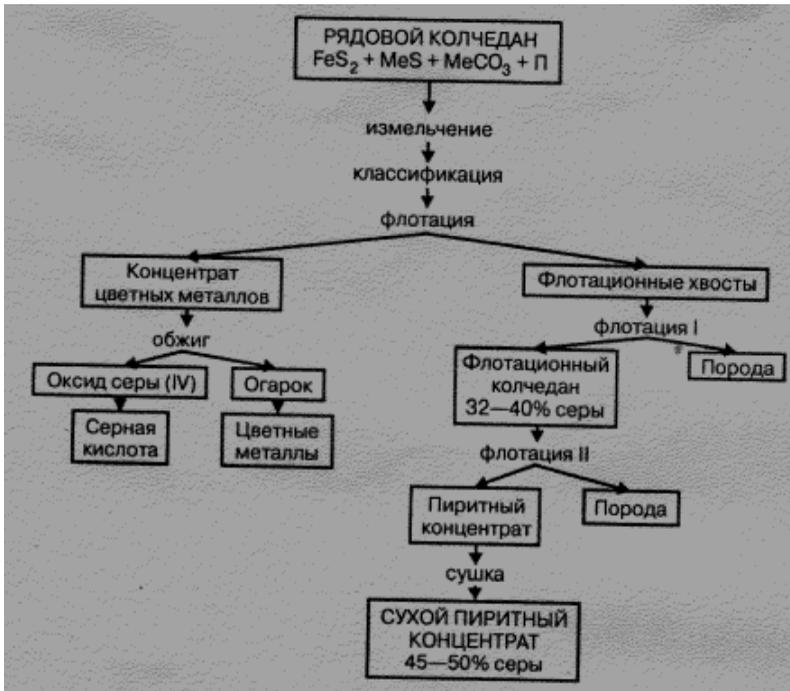
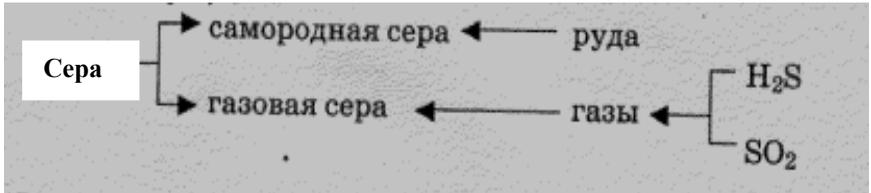


Рисунок 1.3 – Схема подготовки железного колчедана

**2 Сера.** Элементарная сера может быть получена из серных руд или газов, содержащих сероводород или оксид серы (IV). В соответствии с этим различают серу *самородную* и серу *газовую (комовую)*:



На территории СНГ залежей самородной серы практически нет. Источниками газовой серы являются Астраханское газоконденсатное месторождение, Оренбургское и Самарское месторождения попутного газа.

На рис. 1.4 представлена схема подготовки самородной серы.

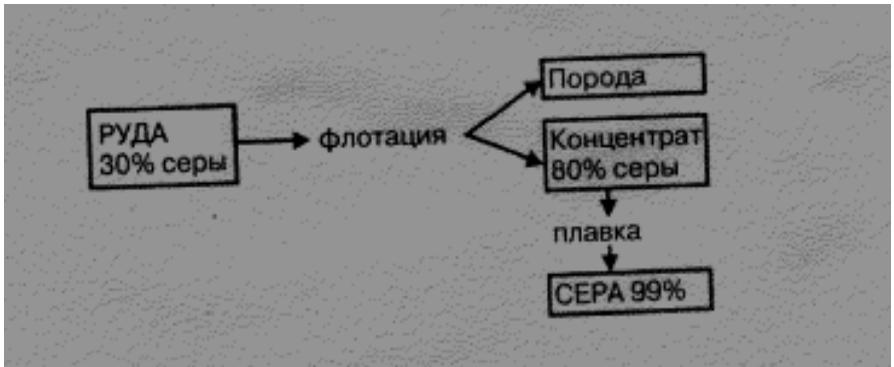
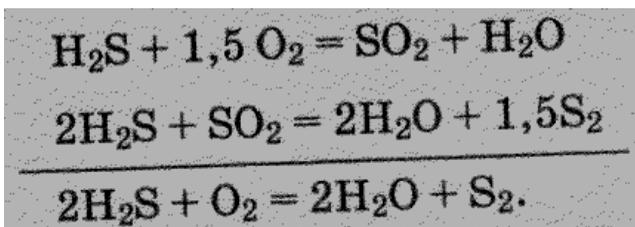


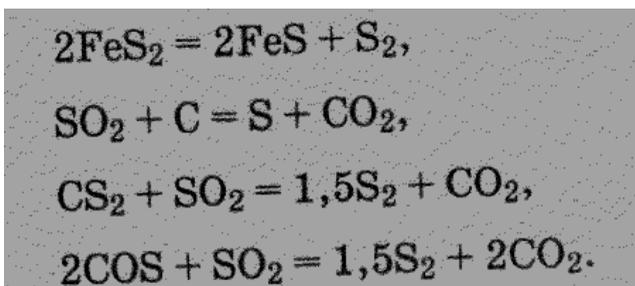
Рисунок 1.4 – Схема подготовки самородной серы

Получение газовой серы из сероводорода, извлекаемого при очистке горючих и технологических газов, основано на

процессе неполного окисления его над твердым катализатором. При этом протекают реакции:



Значительные количества серы могут быть получены из продуктов медеплавильного производства, содержащих различные соединения серы. При этом в процессе плавки протекают реакции, приводящие к образованию элементарной серы:



**3 Сероводород.** Источником сероводорода служат различные горючие газы: *коксовый, генераторный, попутный, газы нефтепереработки*. Извлекаемый при их очистке сероводородный газ достаточно чист, содержит до 90% сероводорода и не нуждается в специальной подготовке.

**4 Газы цветной металлургии.** В этих газах содержится от 4 до 10% оксида серы (IV) и они могут непосредственно использоваться для производства серной кислоты.

Доля сырья в себестоимости продукции сернокислотного производства достаточно велика, поэтому

технико–экономические показатели этого производства существенно зависят от вида используемого сырья. В табл. 1.1 приведены основные ТЭП производства серной кислоты из различного сырья (за 100% взяты показатели производства на основе железного колчедана).

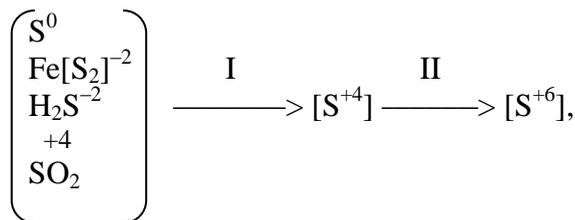
Таблица 1.1 – Технико–экономические показатели сернокислотного производства, %

Показатель	Сырье			
	железный колчедан	самородная сера	газовая сера	серо–водород
Удельные капиталовложения в производство	100	57	57	63
Себестоимость кислоты	100	125	67	80
Приведенные затраты	100	118	75	72

Замена колчедана серой приводит к снижению капитальных затрат на строительство и улучшению экологической обстановки в результате ликвидации отвалов огарка и уменьшению выбросов токсичных веществ в атмосферу.

### 1.1.4 Общая схема сернокислотного производства

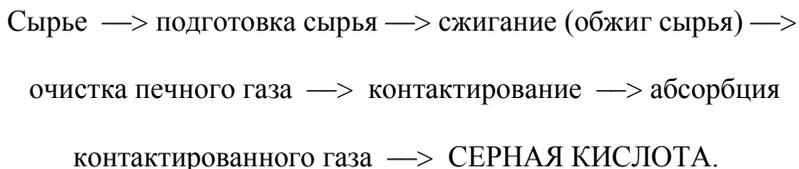
Производство серной кислоты из серосодержащего сырья включает несколько химических процессов, в которых происходит изменение степени окисления сырья и промежуточных продуктов. Это может быть представлено в виде следующей схемы:



где I – стадия получения печного газа (оксида серы (IV));

II – стадия каталитического окисления оксида серы (IV) до оксида серы (VI) и абсорбции его (переработка в серную кислоту).

В результате производства к этим химическим процессам добавляются процессы подготовки сырья, очистки печного газа и другие механические и физико–химические операции. В общем случае схема производства серной кислоты может быть выражена в следующем виде:



Конкретная технологическая схема производства зависит от вида сырья, особенностей каталитического

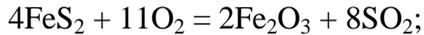
окисления оксида серы (IV) , наличия или отсутствия стадии абсорбции оксида серы (VI).

## ***1.2 Производство серной кислоты из флотационного колчедана***

### *1.2.1 Химическая и принципиальная схемы производства*

Химическая схема получения серной кислоты из колчедана включает три последовательные стадии:

- окисление дисульфида железа пиритного концентрата кислородом воздуха:



- каталитическое окисление оксида серы (IV) избытком кислорода печного газа:



- абсорбция оксида серы (VI) с образованием серной кислоты:



По технологическому оформлению производство серной кислоты из железного колчедана является наиболее сложным и состоит из нескольких последовательно проводимых стадий.

Принципиальная (структурная) схема этого производства представлена на рис. 1.5.

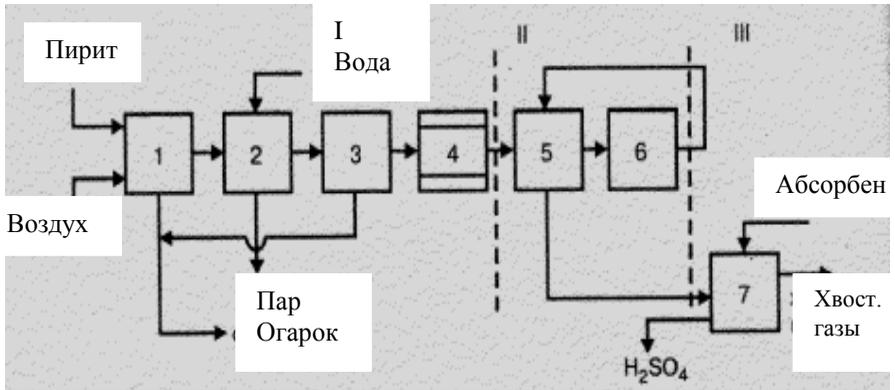
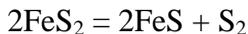


Рисунок 1.5 – Структурная схема производства серной кислоты из флотационного колчедана

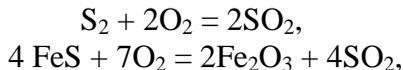
I – получение обжигового газа: 1 – обжиг колчедана; 2 – охлаждение газа в котле–утилизаторе; 3 – общая очистка газа ; 4 – специальная очистка газа; II – контактирование: 5 – подогрев газа в теплообменнике; 6 – контактирование; III – абсорбция: 7 – абсорбция оксида серы (VI) и образование серной кислоты

### 1.2.2 Окислительный обжиг колчедана

Обжиг колчедана в токе воздуха представляет необратимый некаталитический гетерогенный процесс, протекающий с выделением тепла через стадии термической диссоциации дисульфида железа:



и окисления продуктов диссоциации



что описывается общим уравнением:



где  $\Delta H = -3400$  кДж.

Скорость процесса окислительного обжига выражается общим для гетерогенных процессов уравнением

$$U = \frac{dm}{d\tau} = K_M F \Delta C, \quad (1.1)$$

где  $K_M$  – коэффициент массопередачи;

$F$  – поверхность контакта фаз (катализатора);

$\Delta C$  – движущая сила процесса.

Таким образом, скорость процесса обжига зависит от температуры (через  $K_M$ ), дисперсности обжигаемого колчедана (через  $F$ , концентрации дисульфида железа в колчедане и концентрации кислорода в воздухе (через  $\Delta C$ )). На рис. 1.6 представлена зависимость скорости обжига колчедана от температуры и размеров частиц обжигаемого колчедана.

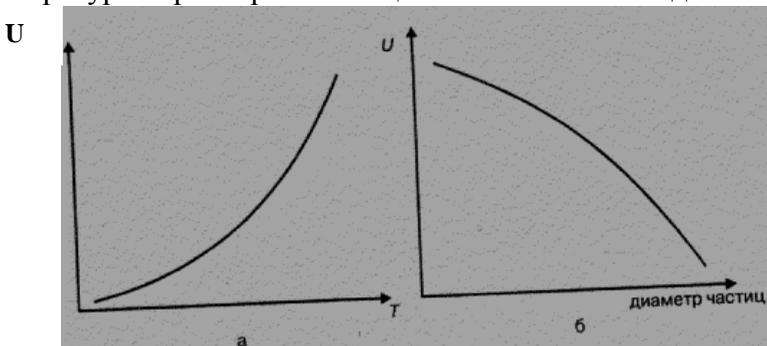


Рисунок 1.6 – Зависимость скорости обжига колчедана от температуры (а) и размеров частиц (б)

Увеличение движущей силы процесса обжига достигается флотацией колчедана, повышающей содержание дисульфида железа в сырье, обогащение воздуха кислородом и применением избытка воздуха при обжиге до 30% сверх стехиометрического количества. На практике обжиг ведут при температуре не выше  $1000^{\circ}\text{C}$ , так как за этим пределом начинается спекание частиц обжигаемого сырья, что приводит к уменьшению поверхности их и затрудняет омывание частиц потоком воздуха.

В качестве реакторов для обжига колчедана могут применяться печи различной конструкции: механические, пылевидного обжига, кипящего слоя (КС). Печи кипящего слоя отличаются высокой интенсивностью (до  $10000 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{сут}$ ), обеспечивают более полное выгорание дисульфида железа (содержание серы в огарке не превышает 0,005 масс. долей) и контроль температуры, облегчают процесс утилизации теплоты реакции обжига. К недостаткам печей КС следует отнести повышенное содержание пыли в газе обжига, что затрудняет его очистку. В настоящее время печи КС полностью вытеснили печи других типов в производстве серной кислоты из колчедана.

Продукты окислительного обжига колчедана – *обжиговый (печной) газ* и огарок, состоящий из оксида железа (III), пустой породы и невыгоревшего остатка дисульфида железа.

Состав обжигового газа зависит от природы сырья, состава и избытка воздуха при его обжиге. В него входят оксид серы (IV), кислород, азот и незначительное количество оксида серы (VI), образовавшегося за счет каталитического действия оксида железа (III). Если не учитывать содержание последнего, то соотношение между кислородом и оксидом серы (IV) в печном газе может быть выражено следующими уравнениями:

$$- \text{при обжиге колчедана } C_{\text{O}_2} = 21 - 1,296 C_{\text{SO}_2}; \quad (1.2a)$$

$$- \text{при сжигании серы } C_{\text{O}_2} = 21 - C_{\text{SO}_2}; \quad (1.2б)$$

– при сжигании сероводорода  $C_{O_2} = 21 - 1,605C_{SO_2}$ , (1.2в)  
 где  $C_{SO_2}$  и  $C_{O_2}$  – содержание оксида серы (IV) и кислорода в печном газе.

На практике при обжиге колчедана печной газ содержит 13–14% оксида серы (IV), 2 % кислорода и около 0,1% оксида серы (VI). Так как в печном газе должен быть избыток кислорода для последующего окисления оксида серы (IV), его состав корректируют, разбавляя воздухом до содержания оксида серы (IV) 7–9% и кислорода 11–9%.

### 1.2.3 Очистка обжигового (печного) газа

Обжиговый газ необходимо очистить от пыли, серно–кислотного тумана и веществ, являющихся каталитическими ядами или представляющих ценность как побочные продукты. В обжиговом газе содержится до  $300 \text{ г/м}^3$  пыли, которая на стадии контактирования засоряет аппаратуру и снижает активность катализатора, а также туман серной кислоты. Кроме того, при обжиге колчедана одновременно с окислением дисульфида железа окисляются содержащиеся в колчедане сульфиды других металлов. При этом мышьяк и селен образуют газообразные оксиды  $As_2O_3$  и  $SeO_2$ , которые переходят в обжиговый газ и становятся каталитическими ядами для ванадиевых контактных масс.

Пыль и сернокислотный туман удаляют из обжигового газа в процессе *общей очистки* газа, которая включает операции *механической* (грубой) и *электрической* (тонкой) очистки. Механическую очистку газа осуществляют пропусканием газа через центробежные пылеуловители (циклоны) и волокнистые фильтры, снижающие содержание пыли в газе до  $10\text{--}20 \text{ г/м}^3$ . Электрическая очистка газа в электрофильтрах снижает содержание пыли и тумана в газе до  $0,05\text{--}0,1 \text{ г/м}^3$ .

После общей очистки обжиговый газ, полученный из колчедана, обязательно подвергается *специальной очистке* для

удаления остатков пыли и серноокислотного тумана и, главным образом, соединений мышьяка и селена, которые при этом утилизируют. В специальную очистку газа входят операции охлаждения его до температуры ниже температур плавления оксида мышьяка (315<sup>0</sup>С) и селена (340<sup>0</sup>С) в башнях, орошаемых последовательно 50% и 20% серной кислотой, удаления серноокислотного тумана в мокрых электрофилтрах и завершающей осушки газа в скрубберах, орошаемых 95% серной кислотой. Из системы специальной очистки обжиговый газ выходит с температурой 140–150<sup>0</sup>С.

Оксид селена (IV), извлекаемый из обжигового газа, восстанавливается растворенным в серной кислоте оксидом серы (IV) до металлического селена:

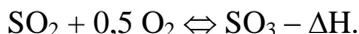


который осаждается в отстойниках.

Новым прогрессивным методом очистки обжигового газа является адсорбция содержащихся в нем примесей твердыми поглотителями, например, силикагелем или цеолитами. При подобной сухой очистке обжиговый газ не охлаждается и поступает на контактирование при температуре около 400<sup>0</sup>С, вследствие чего не требует интенсивного дополнительного подогрева.

#### *1.2.4 Контактное окисление оксида серы (IV)*

Реакция окисления оксида серы (IV) до оксида серы (VI), лежащая в основе процесса контактирования обжигового газа, представляет собой гетерогенно–каталитическую, обратимую, экзотермическую реакцию и описывается уравнением



Тепловой эффект реакции зависит от температуры и равен 96,05 кДж при 25<sup>0</sup>С и около 93 кДж при температуре контактирования. Система «SO<sub>2</sub> – O<sub>2</sub> – SO<sub>3</sub>» характеризуется состоянием равновесия в ней и скоростью процесса окисления оксида серы (IV), от которых зависит суммарный результат процесса.

**1 Равновесие в системе.** Константа равновесия реакции окисления оксида серы (IV) равна

$$K_p = \frac{P_{SO_3}}{P_{SO_2} \cdot P_{O_2}}, \quad (1.3)$$

где:  $P_{SO_3}$ ,  $P_{SO_2}$ ,  $P_{O_2}$  – равновесные парциальные давления оксида серы (VI), оксида серы (IV) и кислорода соответственно.

Степень превращения оксида серы (IV) в оксид серы (IV) или степень контактирования, достигаемая на катализаторе, зависит от активности катализатора, температуры, давления, состава контактируемого газа и времени констактирования и описывается уравнением

$$X_p = \frac{P_{SO_3}}{P_{SO_2} + P_{SO_3}}, \quad (1.4)$$

где  $p_{SO_3}$  и  $p_{SO_2}$  – те же величины, что и в (1.3).

Из уравнений 1.3 и 1.4 следует, что равновесная степень превращения оксида серы (IV) связана с константой равновесия реакции окисления уравнением

$$X_p = \frac{1}{K_p + \frac{1}{\sqrt{P_{O_2}}}}, \quad (1.5)$$

где  $K_p$  – константа равновесия.

Зависимость  $X_p$  от температуры, давления и содержания оксида серы (IV) в обжиговом газе представлена в таблице 1.2 и на рис. 1.7.

Таблица 1.2 – Зависимость  $X_p$  от температуры, давления и содержания оксида серы (IV) в обжиговом газе

Температура, °C*			Давление, МПа**			Содержание SO <sub>2</sub> , об.дол.		
1000	700	400	0,1	1,0	10	0,02	0,07	0,10
0,050	0,436	0,992	0,992	0,997	0,999	0,971	0,958	0,923

\* При давлении 0,1 МПа и содержании оксида серы (IV) 0,07 об.долей.

\*\* При температуре 400°С и содержании оксида серы (IV) 0,07 об.долей.

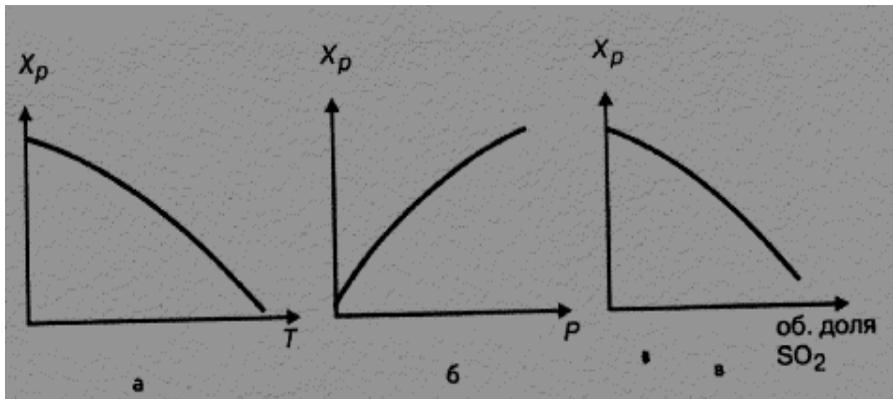


Рисунок 1.7 – Зависимость равновесной степени превращения оксида серы (IV) в оксид серы (VI) от температуры (а), давления (б) и содержания оксида серы (IV) в газе (в)

Из уравнения 1.5 и табл. 1.2 следует, что с понижением температуры и повышением давления контактируемого газа равновесная степень превращения  $X_p$  возрастает, что согласуется с принципом Ле-Шателье. В то же время при постоянных температуре и давлении равновесная степень превращения тем больше, чем меньше содержание оксида серы (IV) в газе, то есть чем меньше отношение  $SO_2 : O_2$ . Это отношение зависит от вида обжигаемого сырья и избытка воздуха (см. п.1.2.2). На этой зависимости основана операция корректирования состава печного газа, то есть разбавление его воздухом для снижения содержания оксида серы (IV).

Степень окисления оксида серы (IV) возрастает с увеличением времени контактирования, приближаясь к равновесию по затухающей кривой (рис. 1.8). Следовательно, время контактирования должно быть таким, чтобы обеспечить достижение равновесия в системе. Из рис. 1.8 следует, что чем выше температура, тем скорее достигается равновесие ( $\tau_1 < \tau_2$ ), но тем меньше равновесная степень превращения ( $X_1 < X_2$  при  $T_1 > T_2$ ). Таким образом, выход оксида серы (VI) зависит как от температуры, так и от времени контактирования. При этом для каждого времени контактирования зависимость выхода от температуры выражается соответствующей кривой, имеющей максимум. Очевидно, что огибающая эти максимумы линия AA (рис.1.9) представляет кривую оптимальных температур для различного времени контактирования, близкую к равновесной кривой.

**2 Скорость окисления оксида серы (IV).** От скорости окисления зависит количество оксида серы (IV), окисляющееся в единицу времени и, следовательно, объем контактной массы, размеры реактора и другие характеристики процесса. Организация этой стадии производства должна обеспечить возможно более высокую скорость окисления при

максимальной степени контактирования, достигаемой в данных условиях.

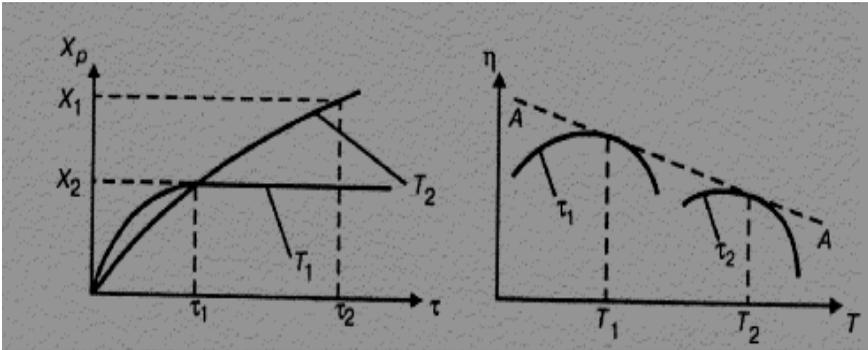


Рисунок 1.8 – Зависимость  $X_p$  от времени контактирования

Рисунок 1.9 – Зависимость выхода оксида серы (VI) от температуры при различном времени контактирования

Энергия активации реакции окисления оксида серы (IV) кислородом в оксид серы (VI) весьма велика. Поэтому при отсутствии катализатора реакция окисления даже при высокой температуре практически не идет. Применение катализатора позволяет снизить энергию активации реакции и увеличить скорость окисления в соответствии с зависимостью для константы скорости:

$$k = k_0 \cdot e^{\frac{-E}{RT}}, \quad (1.6)$$

где  $k_0$  – константа скорости химической реакции;

$E$  – энергия активации, Дж/моль;

$R$  – универсальная газовая постоянная (8,326 Дж/моль · К);

$T$  – температура, °К.

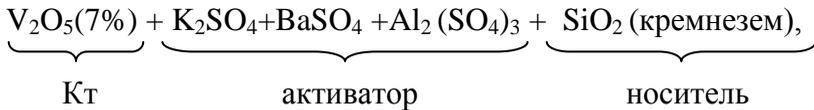
Если без катализатора реакция окисления



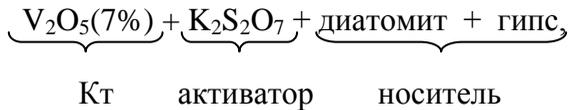
протекает как реакция третьего порядка с энергией активации более 280 кДж/моль, то в присутствии ванадиевого катализатора ее порядок снижается до 1,8, а энергия активации составляет 92 кДж/моль.

В производстве серной кислоты в качестве катализатора применяют константные массы на основе оксида ванадия (V) марок БАВ и СВД, названные так по начальным буквам элементов, входящих в их состав:

БАВ (барий, алюминий, ванадий) состава:



СВД (сульфо–ванадато–диатомовый) состава:



Предполагается, что процесс окисления оксида серы (IV) на этих катализаторах идет через стадию диффузии реагентов к поверхности катализатора, на которой образован комплекс оксида ванадия (V) с активатором, сорбции реагентов на катализаторе с последней десорбцией продукта реакции (оксида серы (VI)):

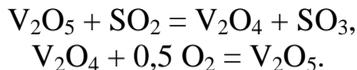


Схема действия ванадиевого катализатора представлена на рис. 1.10.

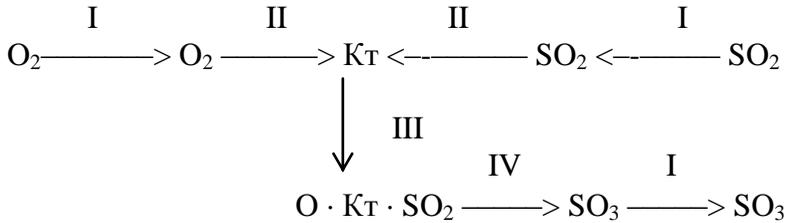


Рисунок 1.10 – Схема действия катализатора: I – диффузия; II – сорбция; III – образование комплекса; IV – десорбция

Процесс катализа состоит из нескольких последовательно протекающих элементарных актов: диффузии молекул азота, кислорода и оксида серы (IV) к катализатору (I), хемосорбции молекул реагентов на поверхности катализатора (II), химического взаимодействия кислорода и оксида серы (IV) на поверхности катализатора с переносом электронов от молекул оксида серы к молекулам кислорода и образованием неустойчивых комплексов (III), десорбции образовавшихся молекул оксида серы (VI) (IV) и диффузии их из пор и с поверхности катализатора в газовую фазу.

Температура зажигания контактных ванадиевых масс составляет 380–420<sup>0</sup>С и зависит от состава контактируемого газа, повышаясь с уменьшением содержания в нем кислорода. Контактные массы должны находиться в таком состоянии, чтобы были обеспечены минимальное гидравлическое сопротивление потоку газа и возможность диффузии компонентов через слой катализатора. Для этого контактные массы для реакторов с неподвижным слоем катализатора формуются в виде гранул, таблеток или колец средним диаметром около 5 мм, а для реакторов кипящего слоя в виде шариков диаметром около 1 мм.

Для описания скорости окисления оксида серы (IV) в оксид серы (VI) на ванадиевом катализаторе при неподвижном

слое катализатора предложены различные кинетические уравнения. К ним относятся уравнение 1.7, связывающее скорость реакции со степенью превращения оксида серы (IV), константой скорости реакции, константой равновесия и давлением газа:

$$\frac{dX}{d\tau} = \frac{kP}{a} \cdot \frac{1-X}{1-0,2X} \left[ \beta - \frac{X^2}{P \cdot K_p^2(1-X)} \right], \quad (1.7)$$

$$\beta = \frac{b - aX/2}{1 - aX/2}, \quad (1.8)$$

где  $X$  – равновесная степень превращения оксида серы (IV);

$k$  – константа скорости реакции окисления;

$a$  – начальная концентрация оксида серы (IV) в газе;

$b$  – начальная концентрация кислорода в газе;

$P$  – общее давление газа;

$K_p$  – константа равновесия реакции (см. уравнение 1.5).

Из уравнений 1.7 и 1.8 следует, что скорость окисления зависит от константы скорости реакции, сильно возрастающей при повышении температуры (уравнение 1.6). Однако при этом уменьшается константа равновесия  $K_p$  (уравнение 1.3) и

уменьшается значение члена  $\left[ \beta - \frac{X^2}{P \cdot K_p^2(1-X)} \right]$  в уравнении

1.7. Таким образом, скорость процесса окисления оксида серы (IV) зависит от двух величин, изменяющихся с ростом температуры в противоположном направлении. Вследствие этого кривая зависимости скорости окисления от температуры должна проходить через максимум. Из уравнения 1.7 также следует, что скорость окисления оксида серы (IV) тем больше, чем меньше достигаемая в этом процессе степень превращения оксида серы (IV) в оксид серы (VI). Вследствие этого для каждой степени превращения зависимость скорости реакции от

температуры будет выражаться индивидуальной кривой, имеющей максимум. На рис. 1.11 представлена серия

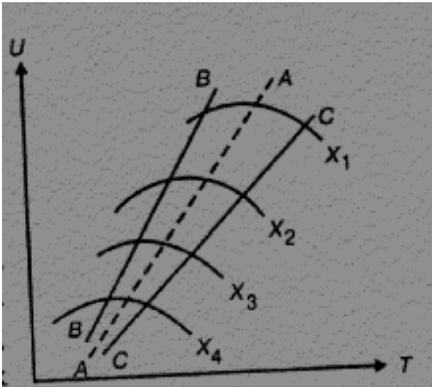


Рисунок 1.11 – Зависимость скорости окисления оксида серы (IV) от температуры при различных степенях превращения  $X_1 < X_2 < X_3 < X_4$

подобных кривых, соответствующих различным степеням превращения для газа постоянного состава. Из него следует, что скорость реакции окисления достигает максимума при определенных значениях температур, которые тем выше, чем меньше эта степень превращения. Линия AA, соединяющая точки оптимальных температур, называется линией оптимальной температурной последовательности (ЛОТ) и указывает, что для достижения наилучших результатов процесс контактирования следует начинать при высокой

температуре, обеспечивающей большую скорость процесса (на практике около  $600^{\circ}\text{C}$ ), а затем для достижения высокой степени превращения снижать температуру, выдерживая температурный режим по ЛОТ.

Линии BB и CC на рис. 1.11 очерчивают область допустимых колебаний температуры в реальном технологическом процессе контактирования.

Обеспечение высокой температуры в начале процесса окисления требует больших затрат энергии на подогрев газа, поступающего на контактирование. Поэтому на практике температуру газа на входе в контактный аппарат, поступающего на первый слой катализатора, задают лишь несколько выше температуры зажигания (порядка  $420^{\circ}\text{C}$ ). В

ходе реакции выделяется большое количество тепла, и так как процесс в слое катализатора идет без отвода тепла, то температура газа повышается по адиабате 1, пока не достигает величины, равной 0,8 ЛОТ (рис.1.12). После этого газ охлаждают в теплообменнике (линия а) до тех пор, пока

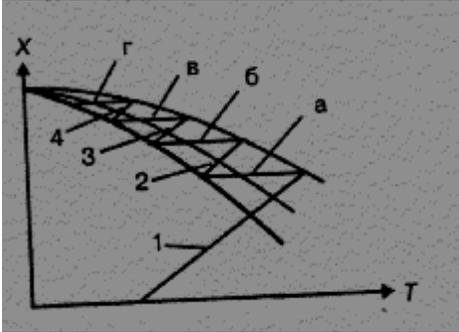


Рисунок 1.12 – Диаграмма контактирования для 4 слоев  
Кт: 1,2,3,4 – адиабаты; а, б, в, г – линии охлаждения

температура не достигнет величины 0,8 ЛОТ. После теплообменника газ направляют на второй слой катализатора и ведут процесс по адиабате 2, затем снова охлаждают и продолжают процесс до тех пор, пока не будет достигнута заданная степень контактирования  $X$ . Обычно для этого достаточно иметь в контактном аппарате 4–5 слоев контактной массы. В

табл. 1.3 представлен температурный режим работы 4–слойного контактного аппарата с промежуточным теплообменом, установленный в соответствии с изложенным выше принципом.

Таблица 1.3 – Температурный режим контактного узла

Слой	I	II	III	IV
Температурный режим в контактном аппарате, °С	440–600	460–500	440–450	420–425
Температурный режим в теплообменнике, °С	600–460	500–440	450–420	420
$X_p$	0,70	0,90	0,96	0,98

Таким образом, противоречие между кинетикой и термодинамикой процесса окисления оксида серы (IV) достаточно успешно снимается конструкцией и температурным режимом работы контактного аппарата. Это достигается разбивкой процесса на стадии, каждая из которых отвечает оптимальным условиям протекания процесса контактирования. Тем самым определяются и начальные параметры режима контактирования: температура 400–440<sup>0</sup>С, давление 0,1 МПа, содержание оксида серы (IV) в газе 0,07 об. долей, содержание кислорода в газе 0,11 об. долей.

Реакторы или контактные аппараты для каталитического окисления оксида серы (IV) по своей конструкции делятся на аппараты с неподвижным слоем катализатора (полочные или фильтрующие), в которых контактная масса расположена в 4–5 слоях, и аппараты кипящего слоя. Отвод тепла после прохождения газом каждого слоя катализатора осуществляется путем введения в аппарат холодного газа или воздуха или с помощью встроенных в аппарат или вынесенных отдельно теплообменников.

Совокупность контактного аппарата, теплообменников и газопроводов представляет контактный узел. На рис. 1.13 представлены контактный узел, состоящий из контактного аппарата фильтрующего типа, и выносных теплообменников, и контактный аппарат кипящего слоя.

К преимуществам контактных аппаратов кипящего слоя относятся:

- высокий коэффициент теплоотдачи от катализатора в состоянии кипящего слоя к поверхности теплообменника (в 10 раз больше, чем от газа), что позволяет без перегрева вести контактирование печного газа с высоким содержанием оксида серы (IV) и снизить температуру зажигания катализатора;
- нечувствительность к пыли, вносимой вместе с печным газом.

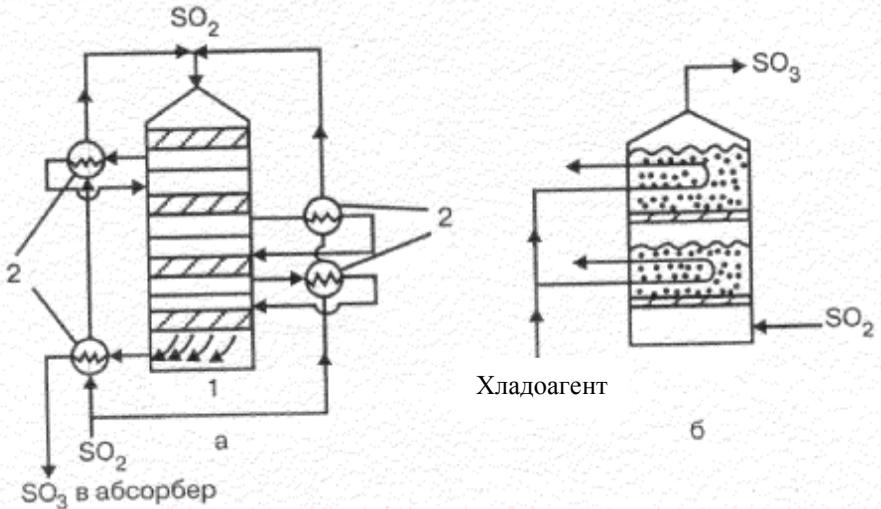


Рисунок 1.13 – Конструкции контактных аппаратов: а – контактный узел: 1 – контактный аппарат, 2 – теплообменник; б – контактный аппарат кипящего слоя

**3 Двойное контактирование.** Важнейшей задачей совершенствования серно кислотного производства являются увеличение степени контактирования и снижение выбросов оксида серы (IV) в атмосферу. В обычном процессе повышение степени контактирования выше 0,98 дол. единицы нецелесообразно, так как связано с резким увеличением количества и числа слоев контактной массы. Однако даже при этой максимальной для обычного процесса степени контактирования выброс оксида серы (IV) может достигать на современных установках 35–60 т/сутки. Помимо значительных потерь продукции это вызывает необходимость в сложных и дорогостоящих очистных сооружениях для нейтрализации отходящих газов.

Для увеличения конечной степени контактирования применяют *метод двойного контактирования* и ведут процесс

окисления оксида серы (IV) в две стадии. На первой стадии контактирование ведут до степени превращения, не превышающей 0,90–0,92 дол. единицы, после чего из контактированного газа выделяют оксид серы (VI). Затем проводят вторую стадию контактирования до степени превращения оставшегося в газе оксида серы (IV) 0,95 дол. единицы. Конечная степень контактирования определяется в этом случае как

$$X_2 = X_1 + (1 - X_1) \cdot X_2, \quad (1.9)$$

где  $X_1$  – степень контактирования на первой стадии;

$X_2$  – степень контактирования на второй стадии.

Метод двойного контактирования позволяет повысить степень контактирования до 0,995 дол. ед. и на несколько порядков снизить выброс оксида серы (IV) в атмосферу. На рис. 1.14 представлена схема двойного контактирования с использованием контактного аппарата фильтрующего типа, применяемая в установках ДК–ДА.

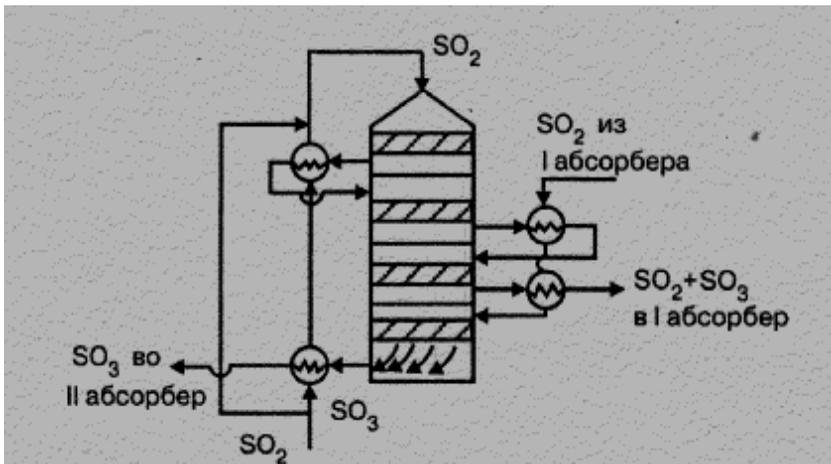


Рисунок 1.14 – Схема двойного контактирования

### 1.2.5 Абсорбция оксида серы (VI)

Последней стадией в производстве серной кислоты контактным способом являются абсорбция оксида серы (VI) из контактированного газа и превращение его в серную кислоту или олеум. Абсорбция оксида серы (VI) представляет обратимую экзотермическую реакцию и описывается уравнением



Тепловой эффект реакции зависит от значения  $n$  и для  $n = 1$  (образование моногидрата серной кислоты) равен 92 кДж.

В зависимости от количественного соотношения оксида серы (VI) и воды может быть получен продукт различной концентрации:

- при  $n > 1$  олеум;
- при  $n = 1$  моногидрат (100% серная кислота);
- при  $n < 1$  водный раствор кислоты (разбавленная серная кислота).

Для процесса абсорбции оксида серы (VI) существенное значение имеет природа абсорбента. Скорость абсорбции описывается уравнением

$$U_{\text{абс}} = K F \Delta p, \quad (1.10)$$

где  $K$  – коэффициент абсорбции;

$F$  – поверхность раздела фаз «абсорбент–газ»;

$\Delta p$  – движущая сила процесса абсорбции.

Движущая сила процесса абсорбции

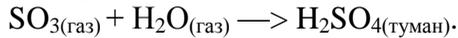
$$\Delta p = p_{\text{SO}_3} - p^*_{\text{SO}_3},$$

где  $p_{\text{SO}_3}$  – парциальное давление оксида серы (VI) в газе;

$p^*_{\text{SO}_3}$  – равновесное давление оксида серы (VI) над сорбентом.

Так как  $p^*_{\text{SO}_3}$  задается составом газа, то движущая сила и, следовательно, скорость процесса абсорбции будут тем больше, чем меньше равновесное давление оксида серы (VI) над сорбентом.

Кроме этого, при высоком равновесном давлении над сорбентом паров воды  $p^*_{\text{H}_2\text{O}}$  вследствие взаимодействия молекул воды с молекулами оксида серы (VI) образуются пары серной кислоты, конденсирующиеся с возникновением трудно улавливаемого тумана серной кислоты:



Таким образом, наилучшей поглощающей способностью будет обладать абсорбент с минимальным равновесным давлением над ним оксида серы (VI) и паров воды. Этому условию в максимальной степени удовлетворяет азеотроп серной кислоты концентрацией 98,3%.

Использование серной кислоты более низкой концентрации приводит к интенсивному образованию тумана, а применение 100% кислоты или олеума – к снижению степени абсорбции. На рис. 1.15 представлена зависимость скорости абсорбции оксида серы (VI) от концентрации серной кислоты, используемой в качестве абсорбента.

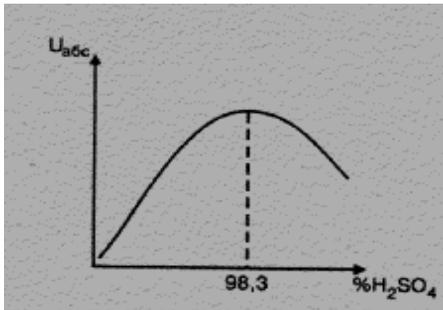


Рисунок 1.15 – Зависимость скорости абсорбции от концентрации кислоты

Абсорбция оксида серы (VI) сопровождается выделением значительного количества тепла. Поэтому для обеспечения полноты поглощения оксида серы (VI) процесс ведут при охлаждении газа и абсорбента до 80<sup>0</sup>С и используют аппараты с большим абсорбционным

объемом, обеспечивающие интенсивный отвод тепла. С этой целью процесс абсорбции проводят в две стадии, используя на первой в качестве сорбента 20% олеум, а на второй 98,3% кислоту (техническое название «моногидрат»).

На рис. 1.16 представлена схема абсорбции.

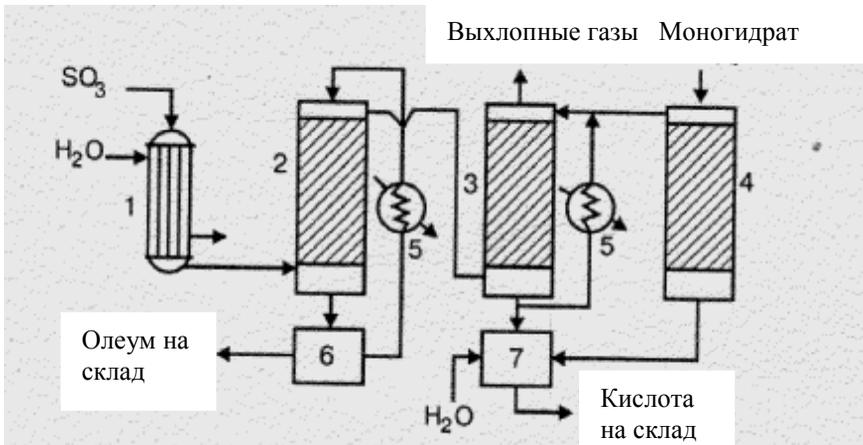


Рисунок 1.16 – Схема двухстадийного процесса абсорбции:

1 – холодильник газа; 2 – олеумный абсорбер; 3 – моногидратный абсорбер; 4 – сушильная башня; 5 – холодильник жидкого продукта; 6 – сборник олеума; 7 – сборник моногидрата

Подобная схема абсорбции позволяет получать, кроме контактной серной кислоты концентрацией 92–93%, также олеум различной концентрации.

### 1.2.6 Технологическая схема производства серной кислоты контактным методом

В настоящее время в производстве серной кислоты и олеума контактным методом наиболее распространенной является технологическая схема с использованием принципа



Производительность установки до 1500 т/сут. по моногидрату. Расходные коэффициенты (на 1 т моногидрата): колчедан 0,82 т, вода 50 м<sup>3</sup>, электроэнергия 82 кВт·ч.

## 1.3 ПРОИЗВОДСТВО СЕРНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ СЕРЫ

### 1.3.1 Особенности технологического процесса

Технологический процесс производства серной кислоты из элементарной серы контактным способом отличается от описанного выше процесса производства из колчедана рядом особенностей. К ним относятся:

- особая конструкция печей для получения печного газа;
- повышенное содержание оксида серы (VI) в печном газе;
- отсутствие стадии предварительной очистки печного газа.

Принципиальная схема производства серной кислоты из серы представлена на рис. 1.18.

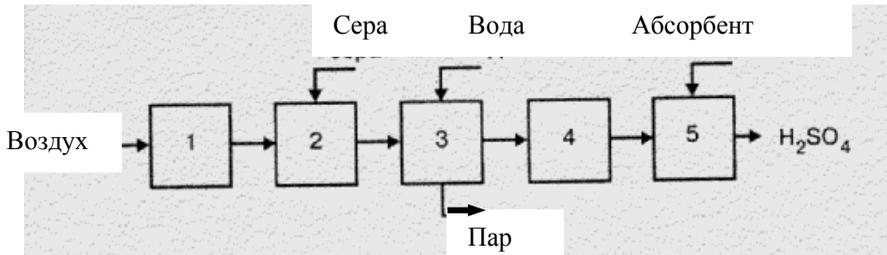


Рисунок 1.18 – Принципиальная схема производства серной кислоты из серы:

1 – осушка воздуха; 2 – сжигание серы; 3 – охлаждение газа; 4 – контактирование; 5 – абсорбция оксида серы (VI)

### 1.3.2 Сжигание серы

Горение серы представляет гомогенную экзотермическую реакцию, которой предшествует процесс перехода твердой серы в жидкое состояние и ее последующее испарение:



Таким образом, процесс горения протекает в газовой фазе в потоке предварительно высушенного воздуха и описывается уравнением



где  $\Delta H = 297,3$  кДж в расчете на твердое агрегатное состояние серы.

Для сжигания серы используют печи форсуночного и циклонного типов. В форсуночных печах расплавленная сера распыляется в камере сгорания сжатым воздухом через форсунки, которые не могут обеспечить достаточно полного перемешивания паров серы с воздухом и необходимой скорости горения. В циклонных печах, работающих по принципу центробежных пылеуловителей (циклонов), достигается значительно лучшее смешение компонентов и обеспечивается высокая интенсивность процесса горения серы.

Печной газ при сжигании серы отличается более высоким содержанием оксида серы (IV) и не содержит значительного количества пыли. При сжигании самородной серы в нем также полностью отсутствуют соединения мышьяка и селена, являющиеся каталитическими ядами.

### 1.3.3 Технологическая схема производства серной кислоты из серы

Поскольку в печном газе при сжигании серы отсутствуют пыль и каталитические яды, технологическая схема производства серной кислоты из серы не содержит отделения очистки газа, отличается простотой и получила название «короткой схемы» (рис. 1.19).

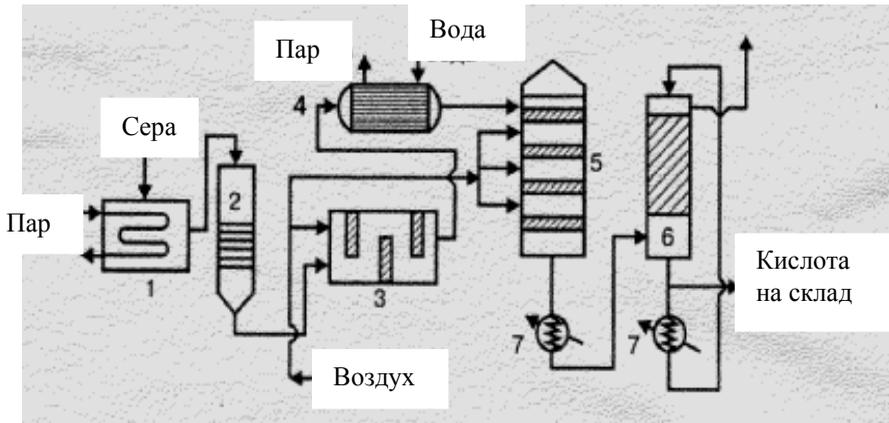


Рисунок 1.19 – Производство серной кислоты из серы:

1 – плавильная камера для серы; 2 – фильтр жидкой серы; 3 – печь для сжигания серы; 4 – котел–утилизатор; 5 – контактный аппарат; 6 – система абсорбции оксида серы (VI); 7 – холодильники серной кислоты

Существующие установки по производству серной кислоты из серы снабжены печами циклонного типа, имеют производительность 100 и более тонн серы в сутки. Разрабатываются новые конструкции производительностью до 500 т серы в сутки.

Расходные коэффициенты производства (на 1 т моногидрата): сера 0,34 т, вода 70 м<sup>3</sup>, электроэнергия 85 кВт·ч.

## 1.4 Производство серной кислоты из сероводорода

### 1.4.1 Сущность и особенности метода

Способ производства серной кислоты из сероводорода, получивший название «мокрого» катализа (И.А.Ададунов, Д.Гернст, 1931), состоит в том, что смесь оксида серы (IV) и паров воды, полученная сжиганием сероводорода в токе воздуха, подается без разделения на контактирование, где оксид серы (IV) окисляется на твердом ванадиевом катализаторе до оксида серы (VI). Затем газовая смесь охлаждается в конденсаторе, где пары образующейся серной кислоты превращаются в жидкий продукт.

Таким образом, в отличие от методов производства серной кислоты из колчедана и серы в процессе мокрого катализа отсутствует специальная стадия абсорбции оксида серы (VI), и весь процесс включает только три последовательных стадиях:

1) сжигание сероводорода:

$\text{H}_2\text{S} + 1,5\text{O}_2 = \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} - \Delta H_1$ , где  $\Delta H_1 = -519$  кДж, с образованием смеси оксида серы (IV) и паров воды эквимолекулярного состава (1 : 1)

2) окисление оксида серы (IV) до оксида серы (VI):



с сохранением эквимольности состава смеси оксида серы (VI) и паров воды (1 : 1).

3) конденсация паров и образование серной кислоты:



### 1.4.2 Технологическая схема производства серной кислоты из сероводорода

В качестве сырья в методе мокрого катализа используют высококонцентрированный сероводородный газ, содержащий до 90% об. сероводорода, являющийся отходом некоторых производств. Так как газ при выделении подвергается промывке, то не нуждается в особой стадии очистки, а продукты его сжигания не содержат вредных примесей и не требуют очистки. Наряду с отсутствием в технологической схеме стадии абсорбции это существенно упрощает процесс производства.

Технологическая схема производства серной кислоты из сероводорода (рис. 1.20) включает следующие операции:

- сжигание сероводородного газа при большом избытке воздуха для исключения перегрева вследствие выделения большого количества тепла;

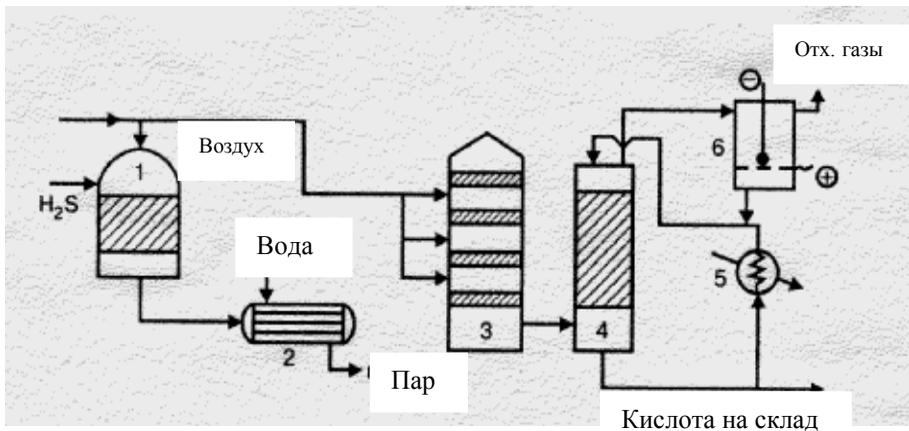


Рисунок 1.20 – Производство серной кислоты из сероводорода:  
 1 – печь с огнеупорной насадкой; 2 – котел–утилизатор;  
 3 – контактный аппарат; 4 – башня–конденсатор; 5 – холодильник;  
 6 – электрофильтр

- охлаждение газопаровой смеси от  $1000^0$  до  $400^0\text{C}$  в котле–утилизаторе;
- разбавление газопаровой смеси воздухом до оптимального для контактирования состава;
- контактирование в контактных аппаратах, термостатируемых введением воздуха между слоями катализатора;
- охлаждение конвертированного газа в башнях, орошаемых серной кислотой с образованием продукционной серной кислоты и сернокислотного тумана, улавливаемого в электрофильтрах.

Теоретически, при абсолютно сухих сероводородном газе и воздухе, должна образоваться 100% серная кислота. На практике, за счет присутствия в воздухе паров воды, концентрация получаемой кислоты не превышает 96% (масс.), при выходе на сероводород 0,97 дол. ед. Производительность существующих установок, работающих по методу мокрого катализа, достигает 300 т/сут. по моногидрату серной кислоты.

## 1.5 Товарные сорта серной кислоты

Современная промышленность выпускает несколько сортов серной кислоты и олеума, различающихся концентрацией и чистотой (табл.1.4). Чтобы уменьшить возможность кристаллизации продуктов при перевозке и хранении, а также в самом производстве, установлены стандарты (ГОСТ 2184–77) на товарные сорта, концентрации которых отвечают эвтектическим составам с наиболее низкими температурами кристаллизации (см.1.1).

При определении технико–экономических показателей сернокислотного производства расчеты производимой продукции ведутся, обычно, на 100% серную кислоту

(моногидрат). Для пересчета массы олеума на массу моногидрата используется формула

$$m_{\text{м}} = m_{\text{ол}} (1 + 0,225 \mu_{\text{SO}_3}), \quad (1.12)$$

где  $m_{\text{м}}$  – масса моногидрата;  $m_{\text{ол}}$  – масса олеума;  $\mu_{\text{SO}_3}$  – массовая доля свободного оксида серы (VI) в олеуме.

Таблица 1.4 – Товарные сорта серной кислоты и олеума

Сорт продукта	Содержание $\text{H}_2\text{SO}_4$ , %	Содержание своб. $\text{SO}_3$ , %	Температура кристаллизации, $^{\circ}\text{C}$
Башенная кислота	75,0	0,0	-29,5
Контактная кислота	92,5	0,0	-22,0
Олеум	104,5	20,0	+2,0
Высокопроцентный олеум	114,6	65,0	-0,35

## 1.6 Совершенствование сернокислотного производства

Большие масштабы производства серной кислоты особенно остро ставят проблему его совершенствования. Здесь можно выделить следующие основные направления:

- 1 Расширение сырьевой базы за счет использования отходящих газов котельных теплоэлектроцентралей и различных производств.
- 2 Повышение единичной мощности установок. Увеличение мощности в два–три раза снижает себестоимость продукции на 25–30%.
- 3 Интенсификация процесса обжига сырья путем использования кислорода или воздуха, обогащенного

кислородом. Это уменьшает объем газа, проходящего через аппаратуру и повышает ее производительность.

- 4 Повышение давления в процессе, что способствует увеличению интенсивности работы основной аппаратуры.
- 5 Применение новых катализаторов с повышенной активностью и низкой температурой зажигания.
- 6 Повышение концентрации оксида серы (IV) в печном газе, подаваемом на контактирование.
- 7 Внедрение реакторов кипящего слоя на стадиях обжига сырья и контактирования.
- 8 Использование тепловых эффектов химических реакций на всех стадиях производства, в том числе для выработки энергетического пара.

Особое значение для сернокислотного производства имеет создание энерготехнологических схем, в которых комбинируются технологические (получение серной кислоты) и энергетические (выработка электроэнергии) процессы переработки одного и того же сырья. Подобные схемы разработаны для производства серной кислоты из серы. Высокая теплота сгорания серы ( $10^4$  кДж/кг) делает возможным использование ее в качестве топлива в тепловых машинах, например в газовых турбинах для выработки энергии, направляя отходящие газы, содержащие оксид серы (IV) на производство серной кислоты. Подобная энерготехнологическая схема приведена на рис. 1.21.

Другим вариантом подобного процесса является энерготехнологическая циркуляционная схема производства серной кислоты из серы, работающая под давлением 1,5 МПа и позволяющая повысить степень контактирования оксида серы (IV) до 0,9 дол. ед. при сокращении выбросов оксида серы (IV) в атмосферу в 50 раз по сравнению с классической схемой ДК–ДА (рис.1.22).

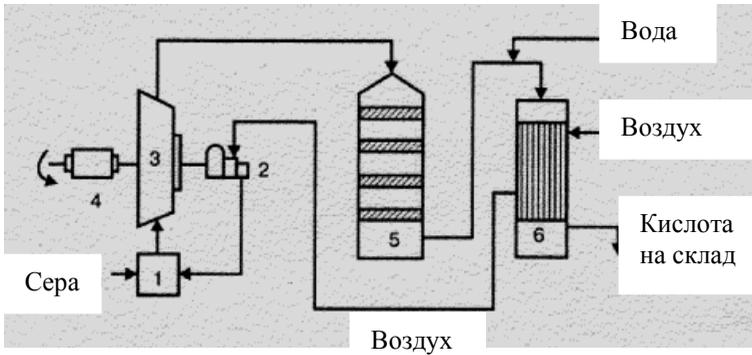


Рисунок 1.21 – Энерготехнологическая схема производства серной кислоты из серы:

1 – камера сгорания серы; 2 – компрессор воздуха; 3 – тепловая турбина; 4 – генератор; 5 – контактный аппарат; 6 – конденсатор

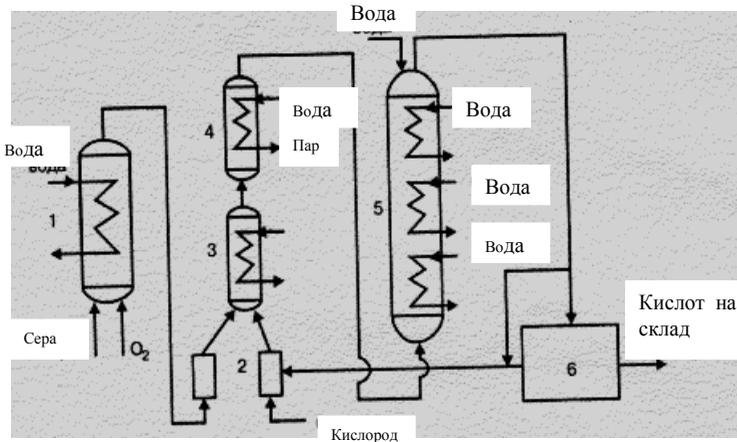


Рисунок 1.22 – Схема производства серной кислоты из серы под давлением: 1 – печь для сжигания серы; 2 – инжекторы; 3 – контактный аппарат «КС»; 4 – охладитель «КС»; 5 – пенный абсорбер; 6 – хвостовая установка

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Амелин А.Г. Общая химическая технология. – М.: Химия, 1977. – 324 с.
2. Амелин А.Г. Технология серной кислоты. – М.: Химия, 1983. – 562 с.
3. Кутепов А.М., Бондарева Т.И., Беренгартен М.Г. Общая химическая технология. – М.: Высшая школа, 1985. – 448 с.
4. Общая химическая технология и основы промышленной экологии/ Под ред. В.И.Ксензенко. – М.: Колосс. 1988. – 328 с.
5. Соколов Р.С. Химическая технология. – М.: ВЛАДОС, 2003. – Т.1. – 368 с.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	3
Глава 1. Производство серной кислоты.....	3
1.1 Общие сведения.....	3
1.1.1 Технологические свойства серной кислоты.....	3
1.1.2 Применение серной кислоты и олеума	6
1.1.3 Сырье для производства серной кислоты	6
1.1.4 Общая схема сернокислотного производства.....	12
1.2 Производство серной кислоты из флотационного колчедана.....	13
1.2.1 Химическая и принципиальная схемы производства.....	13
1.2.2 Окислительный обжиг колчедана.....	14
1.2.3 Очистка обжигового (печного) газа.....	17
1.2.4 Контактное окисление оксида серы (IV).....	18
1.2.5 Абсорбция оксида серы (VI).....	31
1.2.6 Технологическая схема производства серной кислоты контактным методом.....	33
1.3 Производство серной кислоты из серы.....	35
1.3.1 Особенности технологического процесса	35
1.3.2 Сжигание серы.....	36
1.3.3 Технологическая схема производства серной кислоты из серы.....	37
1.4 Производство серной кислоты из серо- водорода.....	38
1.4.1 Сущность и особенности метода.....	38
1.4.2 Технологическая схема производства серной кислоты из сероводорода.....	39
1.5 Товарные сорта серной кислоты.....	40
1.6 Совершенствование сернокислотного производства.....	41