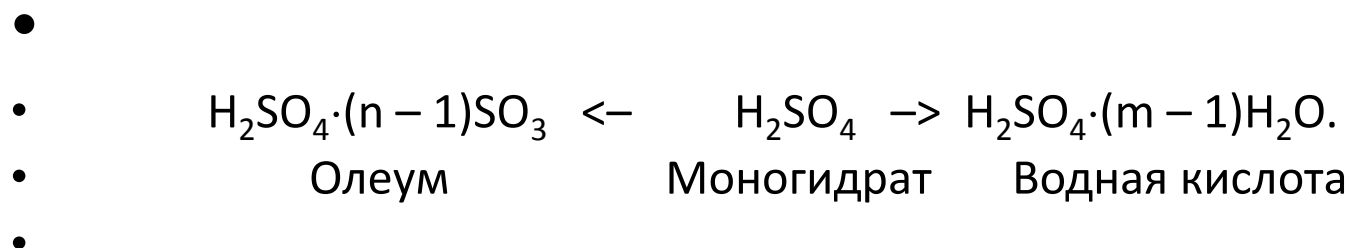


Производство серной кислоты

Технологические свойства серной кислоты

- $n\text{SO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$.
- При $n = m = 1$ - 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) 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 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{SO}_3$.

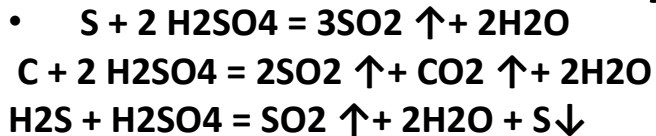
СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ H_2SO_4 И ОЛЕУМА

Содержание, % по массе		Плотн. при 20 °C, г/см ³	Т. крист., °C	Т. кип., °C
H_2SO_4	SO_3 (своб.)			
10	—	1,0661	—5,5	102,0
20	—	1,1394	—19,0	104,4
40	—	1,3028	—65,2	113,9
60	—	1,4983	—25,8	141,8
80	—	1,7272	—3,0	210,2
98	—	1,8365	0,1	332,4
100	—	1,8305	10,4	296,2
104,5	20	1,8968	—11,0	166,6
109	40	1,9611	33,3	100,6
113,50	60	2,0012	7,1	69,8
118,00	80	1,9947	16,9	55,0
122,5	100	1,9203	16,8	44,7

Товарные сорта серной кислоты и олеума

Сорт продукта	Содержание H_2SO_4 , %	Содержание своб. 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

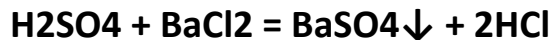
Химические свойства концентрированной серной кислоты



Концентрированная серная кислота при нагревании реагирует почти со всеми металлами (исключая Au, Pt, Be, Bi, Fe, Mg, Co, Ru, Rh, Os, Ir), например:



Серная кислота образует соли – сульфаты (Na_2SO_4) и гидросульфаты ($NaHSO_4$). Нерастворимы соли – $PbSO_4$, $CaSO_4$, $BaSO_4$ и др.:



Холодная серная кислота пассивирует железо, поэтому ее перевозят в железной таре. Безводная серная кислота хорошо растворяет SO_3 и реагирует с ним, образуя пиросерную кислоту, получающуюся по реакции:



Химические свойства разбавленной серной кислоты

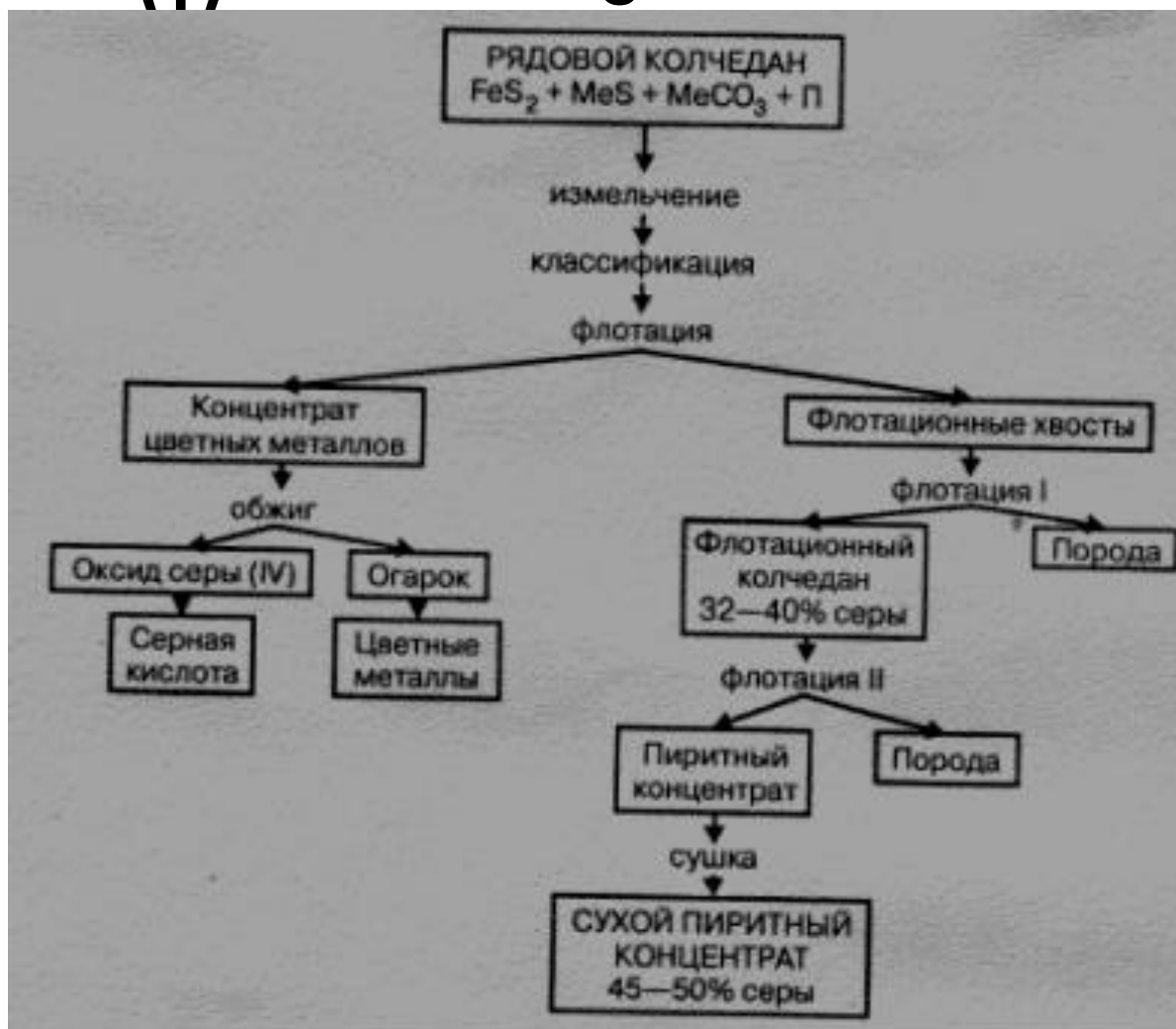
- Разбавленная серная кислота обладает химическими свойствами, характерными для всех кислот: взаимодействует с основаниями, с основными и амфотерными оксидами, с солями:
- $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CaO} = \text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CaCO}_3 = \text{CaSO}_4 + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$
- При взаимодействии разбавленной серной кислоты с металлами, стоящими в ряду стандартных электродных потенциалов левее водорода, образуются соли серной кислоты (сульфаты) и выделяется водород:
- $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2 \uparrow$
- Свинец не растворяется в разбавленной серной кислоте вследствие образования на его поверхности нерастворимого сульфата свинца

Применение серной кислоты и олеума

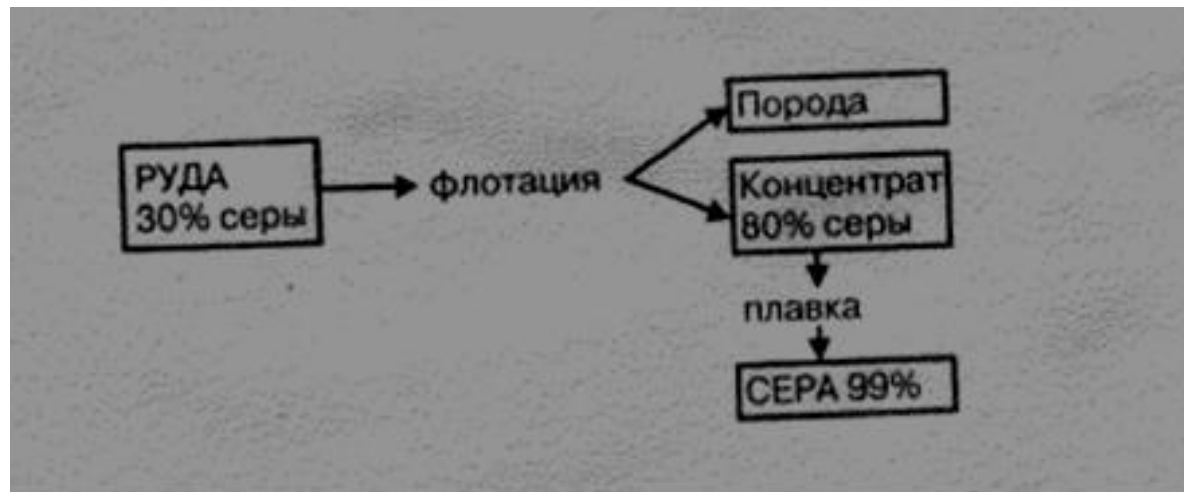
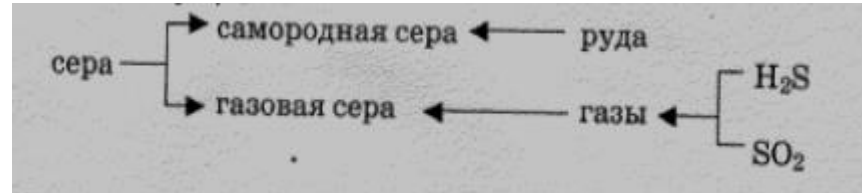


Сырьё в производстве серной кислоты

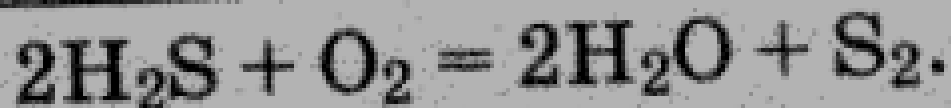
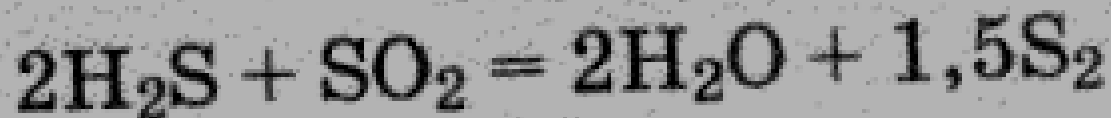
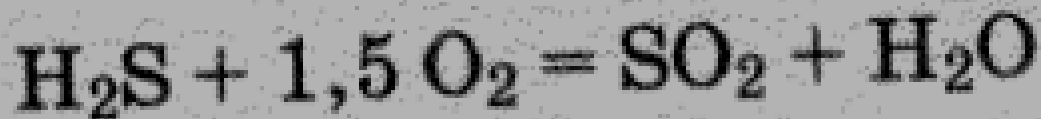
- элементарная сера
- серосодержащие соединения (сульфиды и сульфатов металлов)
- нефть, каменный уголь, природный и попутный газ
- оксид серы в топочных газах цветной металлургии
- сероводород, выделяющегося при очистке горючих газов.



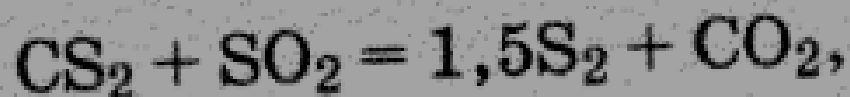
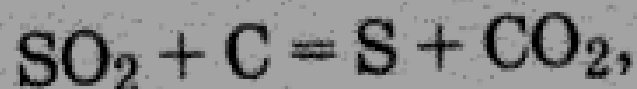
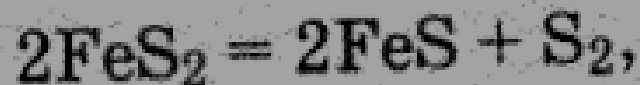
Сера



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



- получение серы из продуктов медеплавильного производства,



Сероводород

- Источником сероводорода служат горючие газы: *коксовый, генераторный, попутный, газы нефтепереработки.*

Газы цветной металлургии

- содержат от 4 до 10% оксида серы (IV) и они могут непосредственно использоваться для производства серной кислоты.

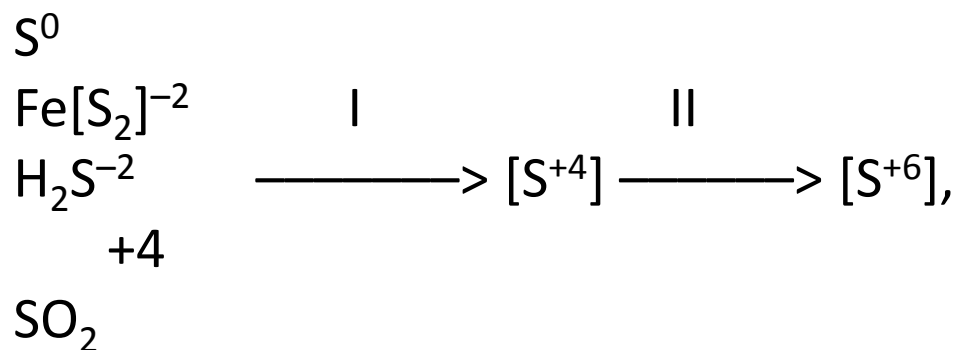
Технико–экономические показатели сернокислотного производства, %

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

В общем случае схема производства серной кислоты может быть выражена в следующем виде:

- Сырье —> подготовка сырья —> сжигание (обжиг сырья) —>
- очистка печного газа —> контактирование —> абсорбция
-
- контактированного газа —> СЕРНАЯ КИСЛОТА.
-

Общая схема сернокислотного производства



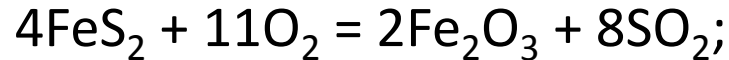
- где I – стадия получения печного газа (оксида серы (IV));
- II – стадия каталитического окисления оксида серы (IV) до оксида серы (VI) и абсорбции его (переработка в серную кислоту).

*Производство серной кислоты из
флотационного колчедана*

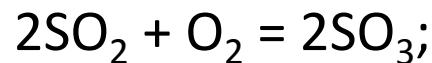
*Химическая и принципиальная
схемы производства*

Химическая схема

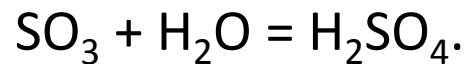
- окисление дисульфида железа пиритного концентрата кислородом воздуха:



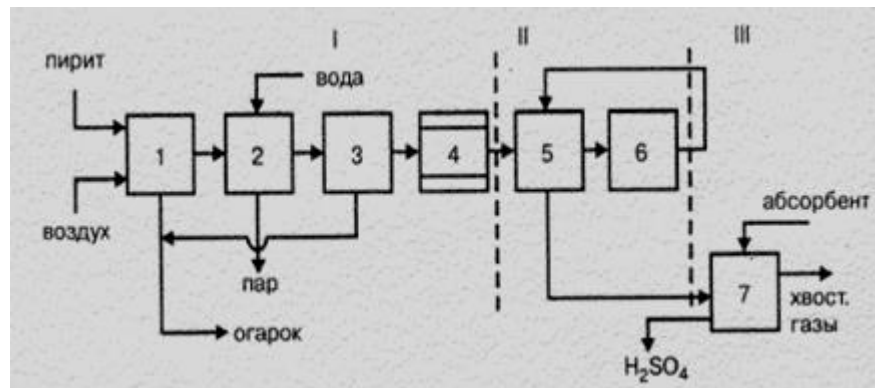
- каталитическое окисление оксида серы (IV) избытком кислорода печного газа:



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



Принципиальная (структурная) схема



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

Окислительный обжиг колчедана

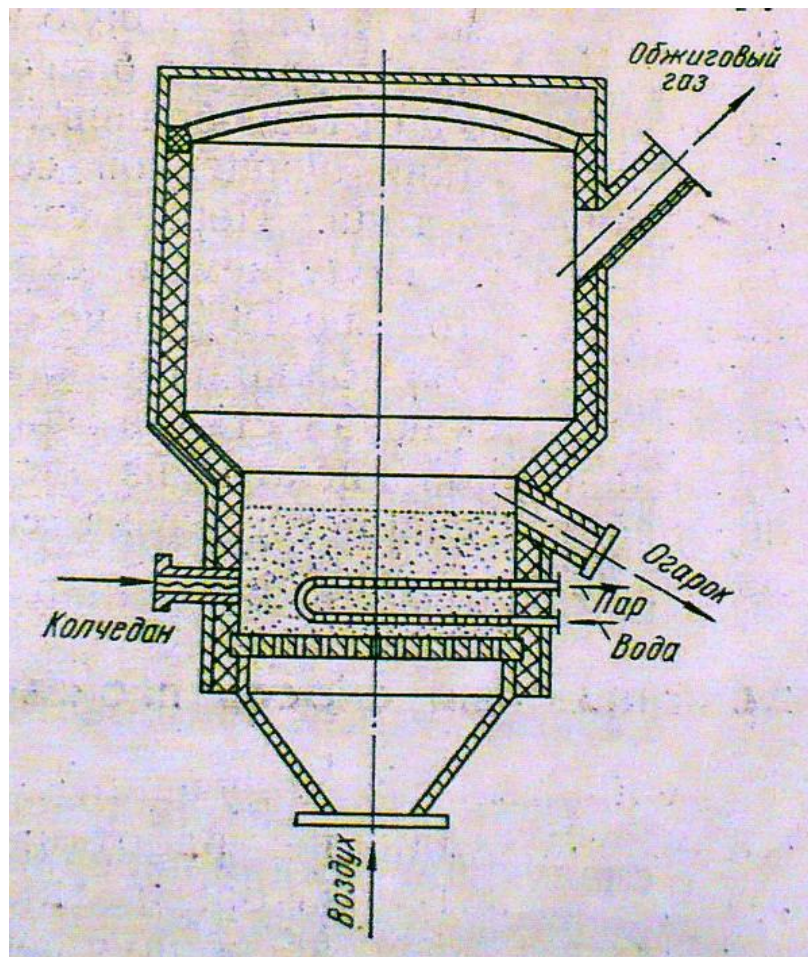
- $2\text{FeS}_2 = 2\text{FeS} + \text{S}_2$
- $\text{S}_2 + 2\text{O}_2 = 2\text{SO}_2,$
- $4\text{FeS} + 7\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{SO}_2,$
- $4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2 - \Delta H$

- Скорость процесса окислительного обжига выражается общим для гетерогенных процессов уравнением

$$U = \frac{dm}{dt} = K_M F \Delta C,$$

- где K_M – коэффициент массопередачи;
- F – поверхность контакта фаз (катализатора);
- ΔC – движущая сила процесса.
-
-

Печь кипящего слоя



Обжиговый (печной) газ

КОМПОНЕНТ	% (об)
SO ₂	13-14
O ₂	2
SO ₃	0,1
N ₂	79

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%.

Очистка обжигового (печного) газа

Общая очистка от пыли

- Грубая (механическая) очистка в циклоне (10-20 г/м³)
- Тонкая (электрическая) очистка в сухом электрофилтре (0.05-0.1 г/м³)

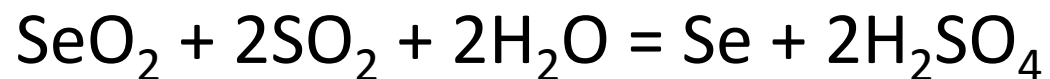
Специальная очистка от ядов

- В полой промывной башне (орошение 50% H₂SO₄)
- В башне с насадками (орошение 20% H₂SO₄)
- В мокром электрофилтре (улавливание H₂SO₄ тумана)
- В скрубберах 95% H₂SO₄

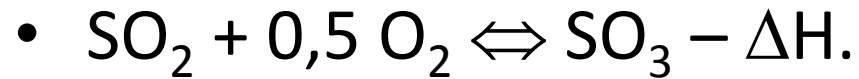
- Оксид селена (IV), извлекаемый из обжигового газа, восстанавливается растворенным в серной кислоте оксидом серы (IV) до металлического селена:

-

-



Контактирование оксида серы (IV)



- гетерогенно–каталитическая
обратимая
экзотермическая реакция

Равновесие в системе

$$K = \frac{P_{SO_3}}{P_{O_2} \cdot P_{SO_2}}$$

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 *зависит*

- *от активности катализатора, температуры, давления, состава контактируемого газа и времени контактирования*

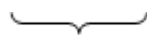
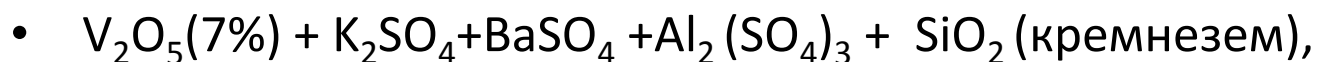
- $$X = \frac{PSO_3}{PSO_2 + PSO_3}$$

Зависимость степени превращения оксида серы (IV) от различных факторов

Температура, °С*			Давление, МПа**			Содержание SO ₂ , 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

Катализаторы

- БАВ (барий, алюминий, ванадий) состава:



Кт

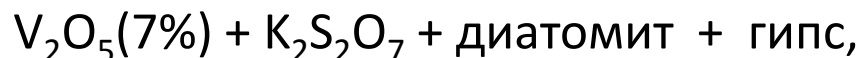


активатор



носитель

- СВД (сульфо–ванадато–диатомовый) состава:



Кт

активатор

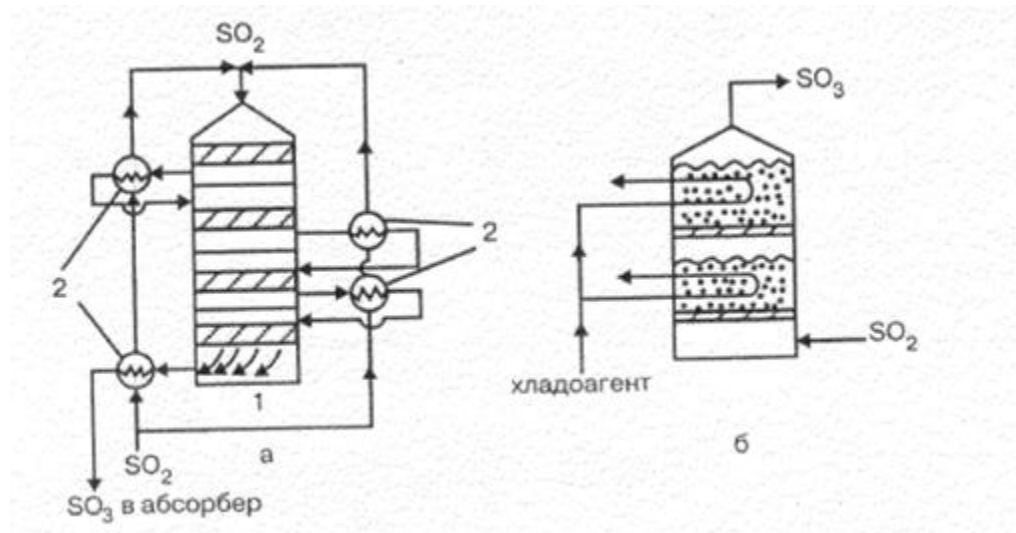
носитель

- Температура зажигания контактных ванадиевых масс составляет 380–420°C

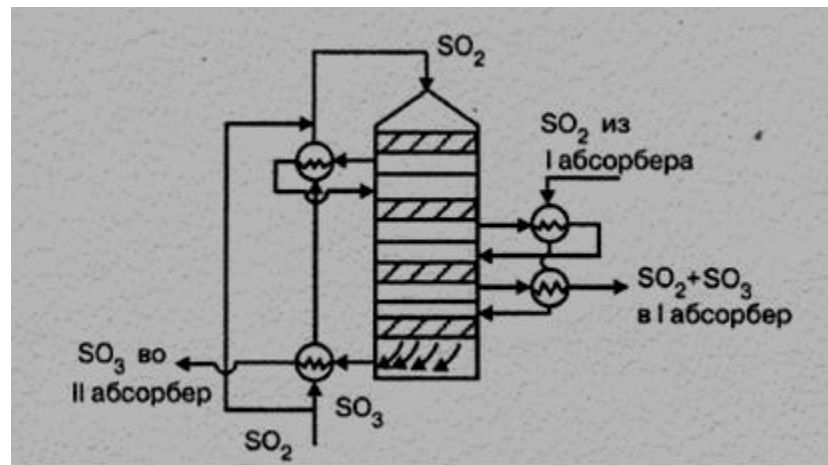
Температурный режим 4–слойного контактного узла

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

Контактные аппараты



Двойное контактирование



Абсорбция оксида серы (VI)

- Обратимая, экзотермическая реакцию и
$$n \text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_4 + (n - 1) \text{SO}_3 - \Delta H.$$
- 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).

- Скорость абсорбции

$$U_{\text{абс}} = K F \Delta p,$$

- где K – коэффициент абсорбции;
- F – поверхность раздела фаз «абсорбент–газ»;
- Δp – движущая сила процесса абсорбции.

- Движущая сила процесса абсорбции

- $$\Delta p = p_{\text{SO}_2} - p^*_{\text{SO}_2},$$

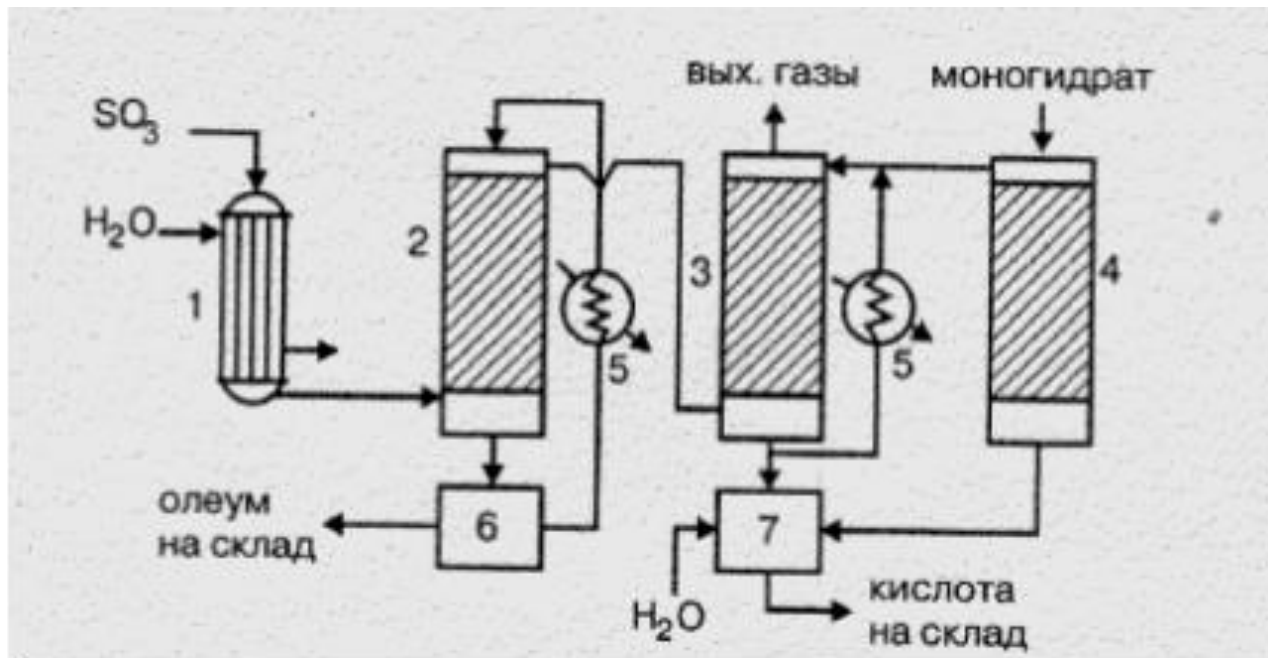
- где p_{SO_2} – парциальное давление оксида серы (VI) в газе;

- $p^*_{\text{SO}_2}$ – равновесное давление оксида серы (VI) над сорбентом.

- Так как $p^*_{\text{SO}_2}$ задается составом газа, то движущая сила и, следовательно, скорость процесса абсорбции будут тем больше, чем меньше равновесное давление оксида серы (VI) над сорбентом.
- 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.

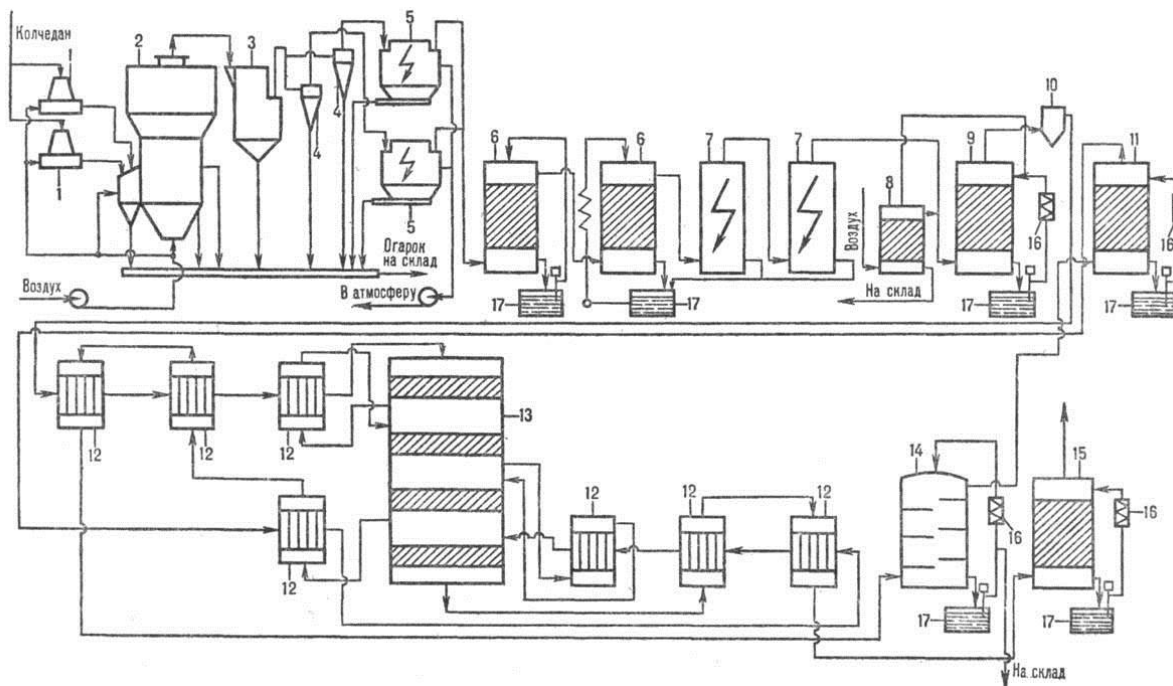
- Абсорбция оксида серы (VI) сопровождается выделением значительного количества тепла.
- для обеспечения полноты поглощения оксида серы (VI) процесс ведут при охлаждении газа и абсорбента до 80⁰С
- используют аппараты с большим абсорбционным объемом, обеспечивающие интенсивный отвод тепла.
- С этой целью процесс абсорбции проводят в две стадии, используя на первой в качестве сорбента 20% олеум, а на второй 98,3% кислоту (техническое название «моногидрат»).

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

Технологическая схема производства серной кислоты контактным методом



1 – тарельчатый питатель; 2 – печь; 3 – котел-утилизатор; 4 – циклоны; 5 – электрофилтры; 6 – промывные башни; 7 – мокрые электрофилтры; 8 – отдувочная башня; 9 – сушильная башня; 10 – брызгоуловитель; 11, 15 – моногидратные абсорберы; 12 – теплообменники; 13 – контактный аппарат; 14 – олеумный абсорбер; 16 – холодильники.

Производство серной кислоты из серы

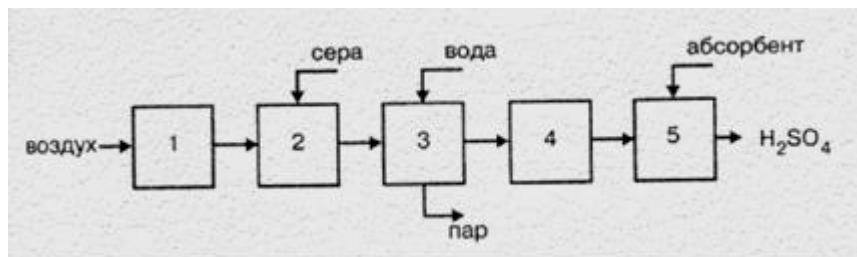
Особенности технологического процесса

особая конструкция печей для получения печного газа

повышенное содержание оксида серы (VI) в печном газе

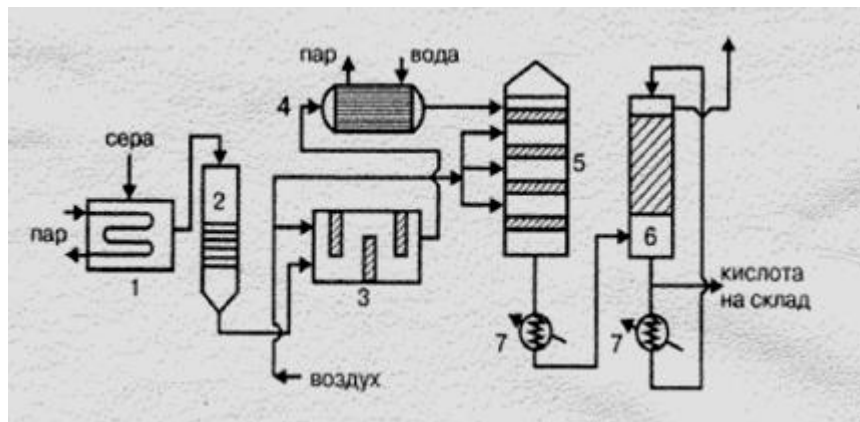
отсутствие стадии предварительной очистки печного газа

Принципиальная схема получения серной кислоты из серы



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

Технологическая схема получения 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

Химическая схема

- **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)

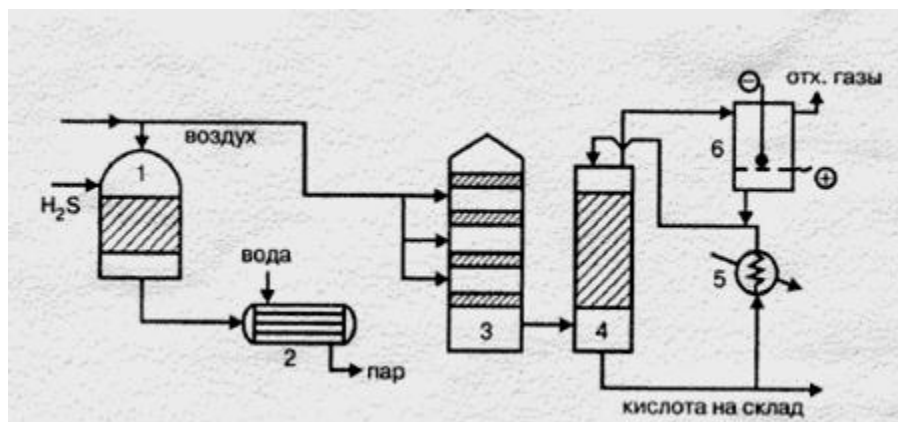
- **2) окисление оксида серы (IV) до оксида серы (VI):**

-
- $\text{SO}_2 + 0,5 \text{O}_2 \Leftrightarrow \text{SO}_3 - \Delta H_2$, где: $\Delta H_2 = -96$ кДж
-
- с сохранением эквимольности состава смеси оксида серы (VI) и паров воды (1 : 1).

- **3) конденсация паров и образование серной кислоты:**

-
- $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 - \Delta H$, где: $\Delta H = -707$ кДж.
-

Технологическая схема получения серной кислоты из сероводорода



1 – печь с огнеупорной насадкой; 2 – котел-утилизатор;
3 – контактный аппарат; 4 – башня-конденсатор; 5 – холодильник;
6 – электрофильтр