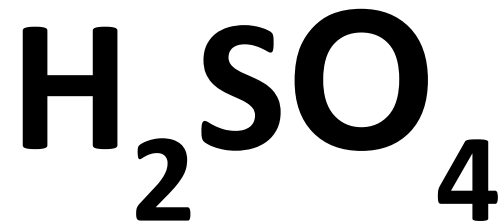


Основные химические технологии

Технологии серной кислоты



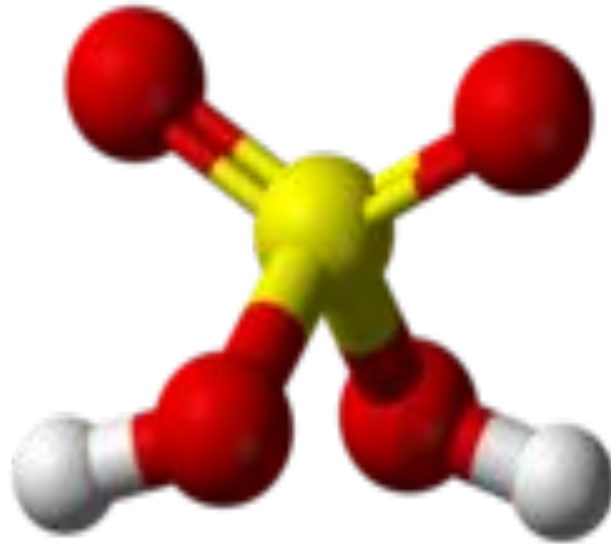
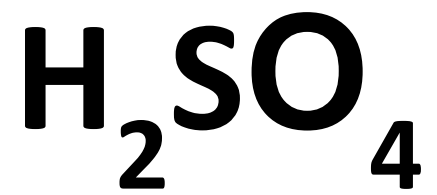
«Едва найдётся другое, искусственно добываемое
вещество, столь часто применяемое в технике, как
серная кислота...»

Д.И.Менделеев

Учебный фильм

Перейдите по ссылке:

- https://yandex.ru/video/preview/?filmId=8413634611529798312&from=tabbar&reqid=1602576221150098-440055626491262474300098-man2-6387&suggest_reqid=213029173158141203262550299922914&text=производство+серной+кислоты



Физические свойства

- Безводная 100 % серная кислота (моногидрат) – тяжелая, маслянистая и бесцветная жидкость, смешивается с водой во всех соотношениях с выделением большого количества тепла (правило КВ).
- Плотность при 20 °С 1,83 г/см³, температура кипения 286 °С, температура замерзания 10,5 °С.
- Серную кислоту, в которой растворено избыточное количество серного ангидрида SO_3 , называют олеумом $H_2SO_4 \cdot nSO_3$.
- Техническая серная кислота слегка окрашена примесями в темный цвет вследствие обугливания органических веществ, которые попадают в нее.
- **Смертельно ядовита.**

Химические свойства

- Серная кислота в концентрированном виде при нагревании - сильный окислитель. Окисляет многие металлы (кроме Au, Pt, Ir, Rh, Ta.).
- На холоде в концентрированной серной кислоте Fe, Al, Cr, Co, Ni, Ba пассивируются и реакции не протекают.
- Концентрированная серная кислота поглощает водяные пары, поэтому она применяется для сушки газов, жидкостей и твёрдых тел.
- Разбавленная H₂SO₄ взаимодействует со всеми металлами, находящимися в электрохимическом ряду напряжений левее водорода с его выделением.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ МЕТАЛЛОВ																										
Li	Rb	K	Ba	Sr	Ca	Na	Mg	Al	Mn	Zn	Cr	Fe	Cd	Co	Ni	Sn	Pb	H	Sb	Bi	Cu	Hg	Ag	Pd	Pt	Au
ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ УВЕЛИЧИВАЕТСЯ										ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ УВЕЛИЧИВАЕТСЯ																

- Реагирует с оснОвными оксидами, образуя сульфат и воду.

Применение серной кислоты



Объемы производства серной кислоты в мире

Серная кислота	млн. тонн
США	40
Китай	12
Россия	8,5
Япония	7
Украина	5
Франция	4
Германия	4
Канада	3,5
Испания	3,5
Бразилия	3,0
<i>Весь мир</i>	<i>150</i>

Чуть-чуть истории

Серная кислота известна с древности, встречаясь в природе в свободном виде, например, в виде озёр вблизи вулканов. Возможно, первое упоминание о кислых газах, получаемых при прокаливании квасцов или железного купороса «зеленого камня», встречается в сочинениях, приписываемых арабскому алхимику Джабир ибн Хайяну.

В IX веке персидский алхимик Ар-Рази, прокаливая смесь железного и медного купороса ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), также получил раствор серной кислоты. Этот способ усовершенствовал европейский алхимик Альберт Магнус (XIII век).

В трудах алхимика Валентина (XIII в) описывается способ получения серной кислоты путём поглощения водой газа (серный ангидрид), выделяющегося при сжигании смеси порошков серы и селитры. Впоследствии этот способ лег в основу т. н. «камерного» способа, осуществляемого в небольших камерах, облицованных свинцом, который не растворяется в серной кислоте. В СССР такой способ просуществовал вплоть до 1955 г.

Алхимикам XV века известен также способ получения серной кислоты из пирита — серного колчедана, более дешёвого и распространённого сырья, чем сера. Таким способом получали серную кислоту на протяжении 300 лет, небольшими количествами в стеклянных ретортах. Впоследствии, в связи с развитием катализа этот метод вытеснил камерный способ синтеза серной кислоты.

В России производство серной кислоты впервые организовано в 1805 году под Москвой в Звенигородском уезде. В 1913 году Россия по производству серной кислоты занимала 13 место в мире.

Основное сырье для получения сернистого ангидрида и, следовательно, серной кислоты:

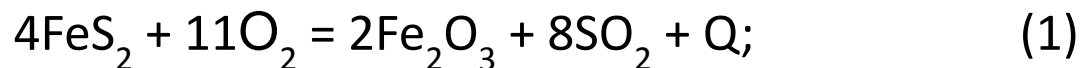
- флотационный колчедан, содержащий пирит FeS_2 (получают 45 % серной кислоты)
- элементарная сера S (получают 25 % серной кислоты),
- отходящие газы цветной металлургии, содержащие SO_2 (получают 25 % серной кислоты)
- разное сырье (получают 5 % серной кислоты).

На практике для окисления сернистого ангидрида используют контактный метод, по этому методу получают 85 % всей серной кислоты.

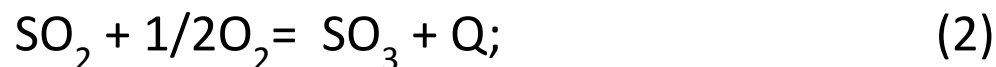
ПРОИЗВОДСТВО СЕРНОЙ КИСЛОТЫ КОНТАКТНЫМ МЕТОДОМ ИЗ ФЛОТАЦИОННОГО КОЛЧЕДАНА

Химическая и принципиальная схемы производства

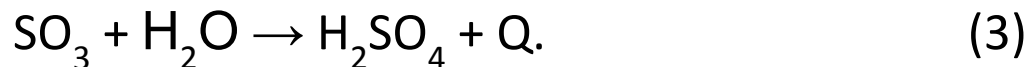
- Химическая схема включает три основных химических процесса:
1) окисление пирита кислородом воздуха, т.е. получение сернистого ангидрида:



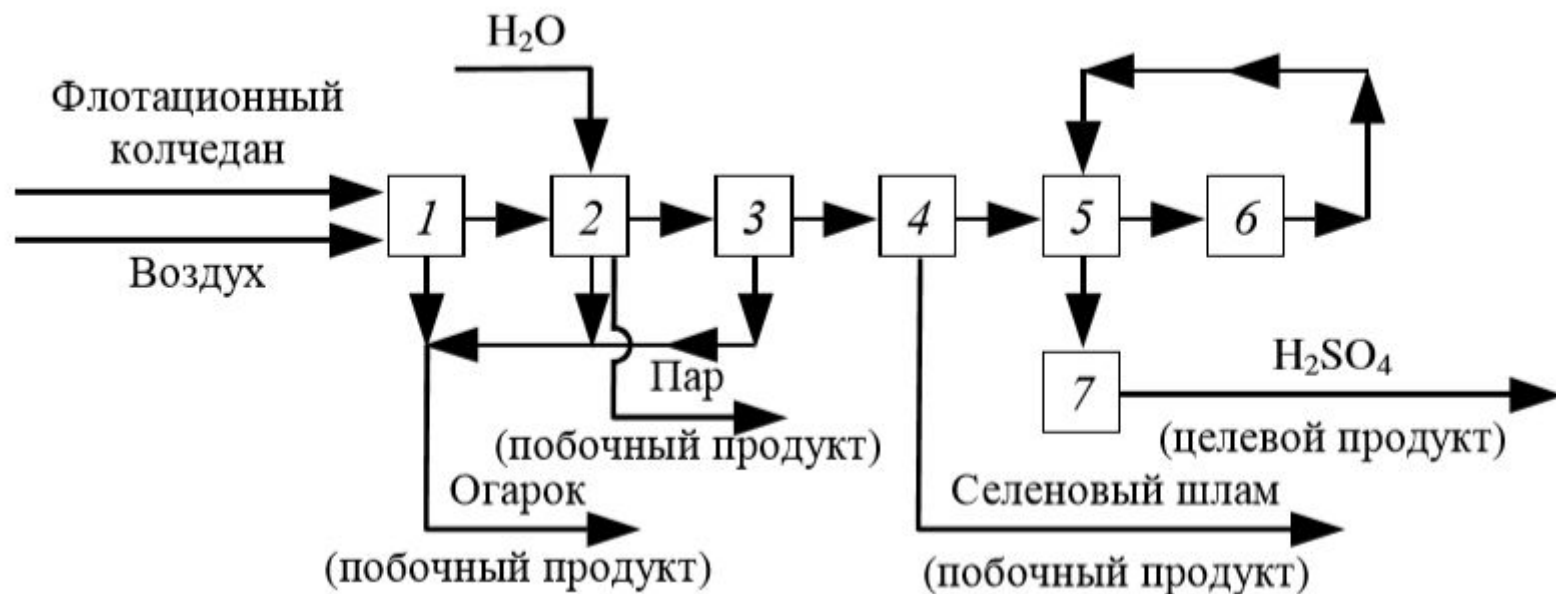
- 2) окисление сернистого ангидрида в серный ангидрид на катализаторе:



- 3) соединение серного ангидрида с водой и образование серной кислоты **абсорбцией** серного ангидрида:



Химическая и принципиальная схемы производства



1 – обжиг флотационного колчедана и получение обжигового газа; 2 – охлаждение газа в котле-утилизаторе; 3 – очистка газа от пыли; 4 – промывка и осушка газа; 5 – подогрев газа; 6 – окисление сернистого ангидрида в серный на катализаторе; 7 – абсорбция серного ангидрида и образование серной кислоты

Абсорбция серного ангидрида

Процесс проводят в башне с насадкой. В нижнюю часть башни направляется газовая смесь, а на верхнюю часть насадки подается серная кислота, которая, стекая вниз, смачивает поверхность насадки.

При соприкосновении газовой смеси с серной кислотой ангидрид поглощается ею, а затем взаимодействует с содержащейся в кислоте водой по реакции

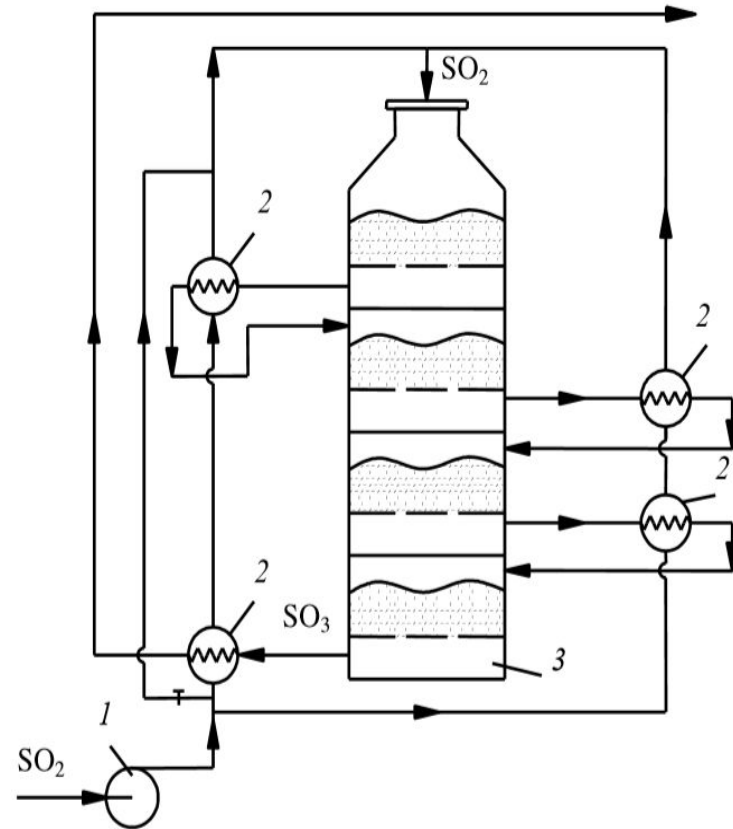
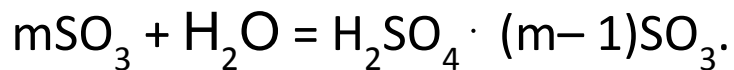


Схема контактного отделения производства серной кислоты:
1 – нагнетатель; 2 – теплообменники; 3 – контактный аппарат

Если требуется обеспечить выпуск **олеума**, перед моногидратным абсорбером устанавливают **олеумный** абсорбер с соответствующей вспомогательной аппаратурой (сборником, холодильником, насосом).

Олеумный абсорбер устроен примерно так же, как и моногидратный абсорбер, но орошается олеумом, содержащим 18,5...20 % SO_3 (изб).

В олеумном абсорбере поглощается часть SO_3 (40...60 %), остальное количество абсорбируется в моногидратном абсорбере. По мере повышения концентрации олеума его разбавляют моногидратом, а накапливающийся избыток олеума отводят на склад.

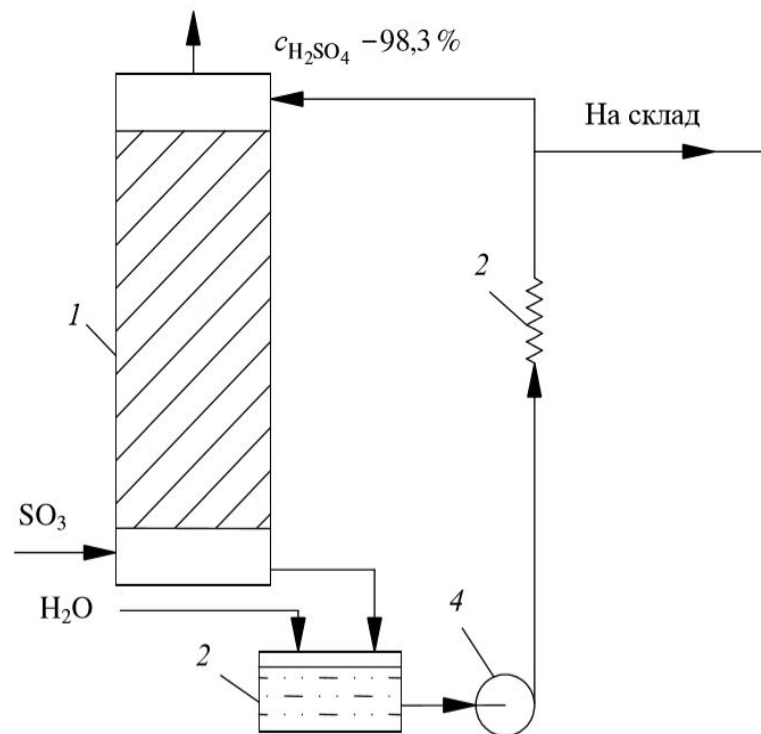
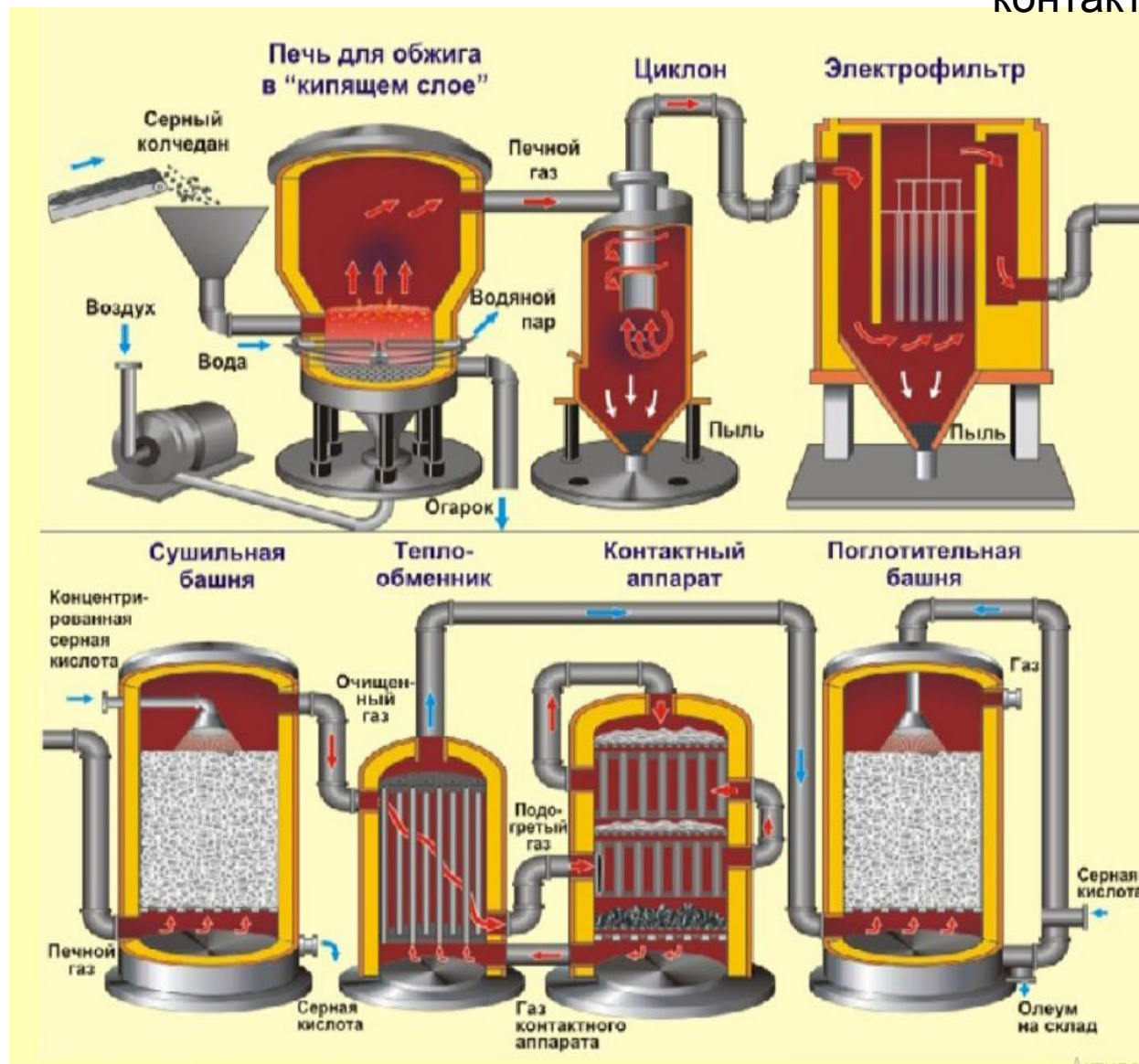


Схема абсорбционного отделения производства серной кислоты:

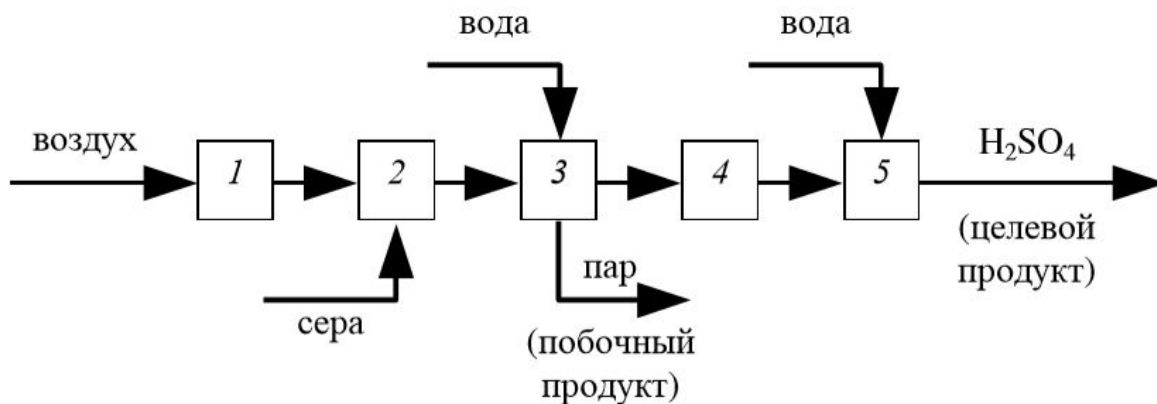
1 – абсорбер; 2 – сборник; 3 – холодильник; 4 – насос

Общая схема производства серной кислоты контактным методом из флотационного колчедана с окислением SO_2 на основе двойного контактирования



ПРОИЗВОДСТВО СЕРНОЙ КИСЛОТЫ КОНТАКТНЫМ МЕТОДОМ ИЗ СЕРЫ

- Технология серной кислоты контактным методом из элементарной серы отличается от получения серной кислоты из флотационного колчедана тем, что сжигание серы производится в более простых печах и протекает легче.
- Окисление серного ангидрида на катализаторе и абсорбция серного ангидрида при работе на сере осуш флот



Принципиальная схема производства серной кислоты контактным методом из серы:

1 – осушка воздуха; 2 – сжигание серы; 3 – охлаждение газа с использованием тепла; 4 – окисление SO₂ в присутствии катализатора; 5 – абсорбция SO₃ и образование серной кислоты.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОИЗВОДСТВА

Одним из наиболее эффективных мероприятий, обеспечивающих значительное улучшение технико-экономических показателей производства серной кислоты, является повышение давления процесса.

Реакция окисления SO_2 протекает с уменьшением объема, поэтому при повышении давления равновесие будет сдвигаться вправо, т.е. в сторону образования SO_3 .

Важное направление в усовершенствовании процесса производства серной кислоты состоит в замене воздуха, используемого для обжига сырья, кислородом или воздухом, обогащенным кислородом. Активным компонентом воздуха, в котором сжигается серосодержащее сырье, является кислород, но его в воздухе только 21 %, а азота, являющегося балластом, 79 %. Этот балласт приходится перекачивать через всю аппаратуру, в результате снижается производительность установок и увеличивается расход электроэнергии. Применение технического кислорода или воздуха, обогащенного кислородом, позволяет резко увеличить интенсивность процесса (примерно в 4–5 раз).

Охрана окружающей среды

Проблемы

Металлизация атмосферы, обусловленная обжигом серного колчедана и других сульфидных руд. При обжиге в кипящем слое в атмосферу попадают измельченные оксиды железа или других металлов.

В атмосферу попадает много SO_2 . Образуются капли серной кислоты, выпадают **"кислотные дожди"**.

Использование технологических схем, сводящих к минимуму загрязнение атмосферы:

- непрерывность процесса;
- циркуляционные процессы (непрореагировавшие вещества возвращаются в сферу реакции);
- принцип противотока (увеличивается площадь поверхности реагирующих веществ и скорость реакции);
- комплексное использование сырья, безотходная технология;
- выбор оптимального сырья и режима его переработки

Совершенствование технологического оборудования, в частности различных фильтров и поглотителей.

Профилактический ремонт оборудования, а также установка современных автоматических систем управления производством.