Производство серной кислоты

Применение серной кислоты

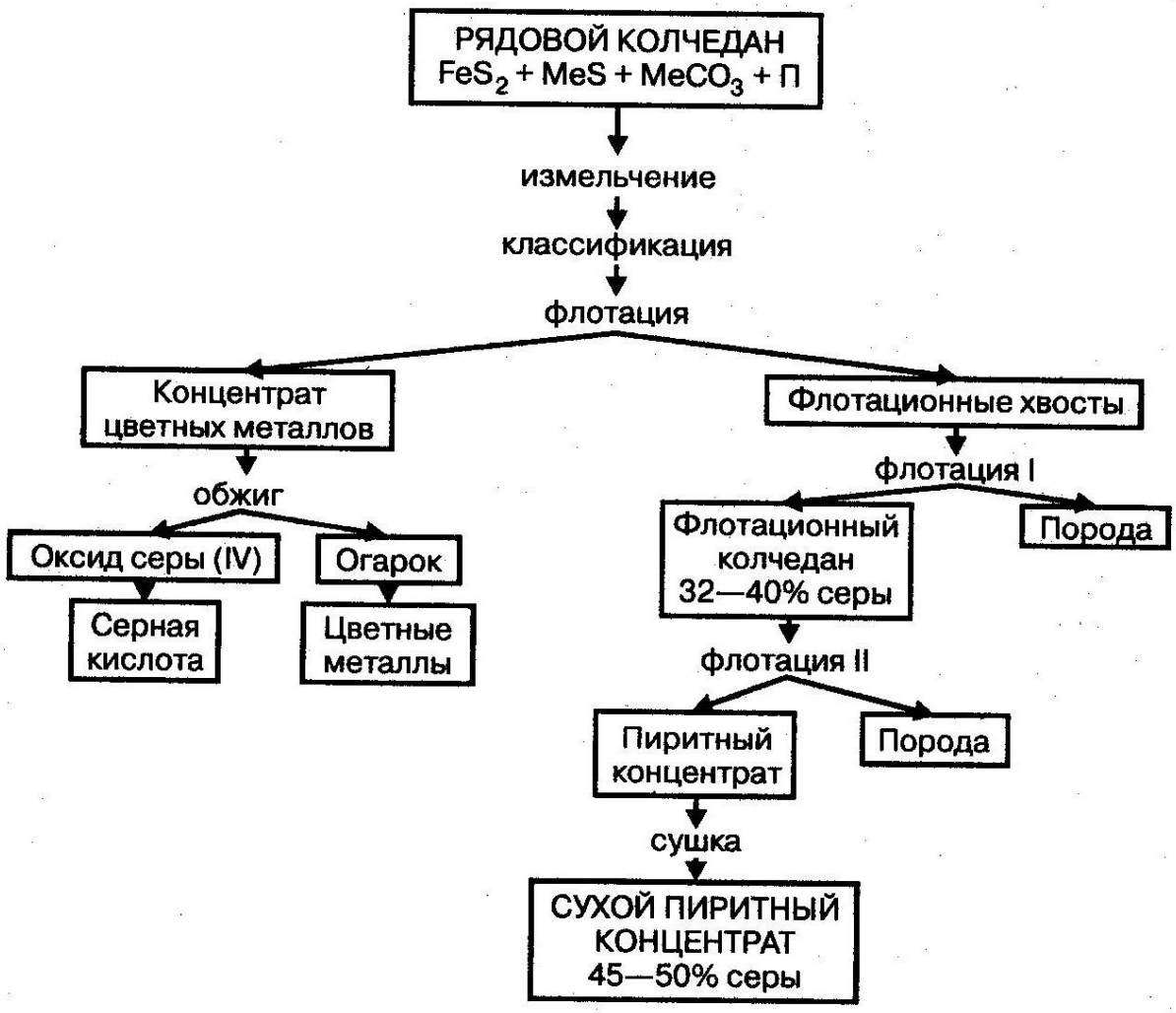
Сырье для производства серной кислоты

- **Железный колчедан;**
- **Сера;**
- **Сероводород;**
- **Газы цветной металлургии.**

Железный колчедан

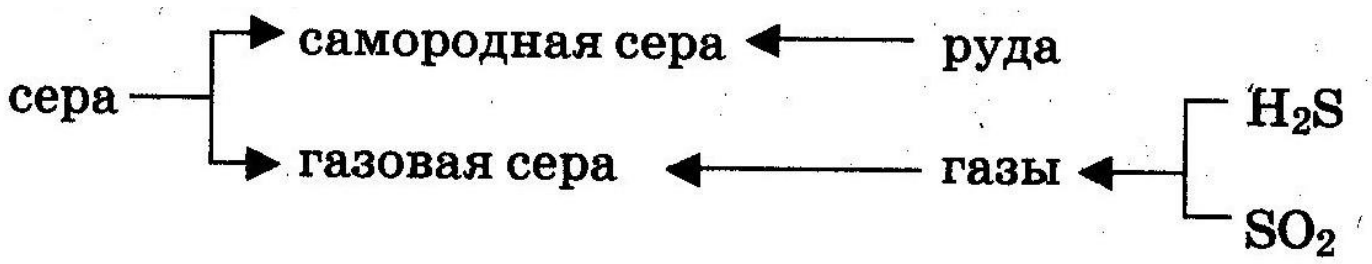
- представляет сложную породу, состоящую из сульфида железа FeS_2, сульфидов других металлов (меди, цинка, свинца, никеля, кобальта и др.), карбонатов металлов и пустой природы.
- На территории РФ существуют залежи колчедана, на Урале и Кавказе, где его добывают в рудниках в виде рядового колчедана.
- Процесс подготовки рядового колчедана к производству ставит целью извлечение из него ценных цветных металлов и повышение концентрации дисульфида железа.

Схема подготовки рядового колчедана



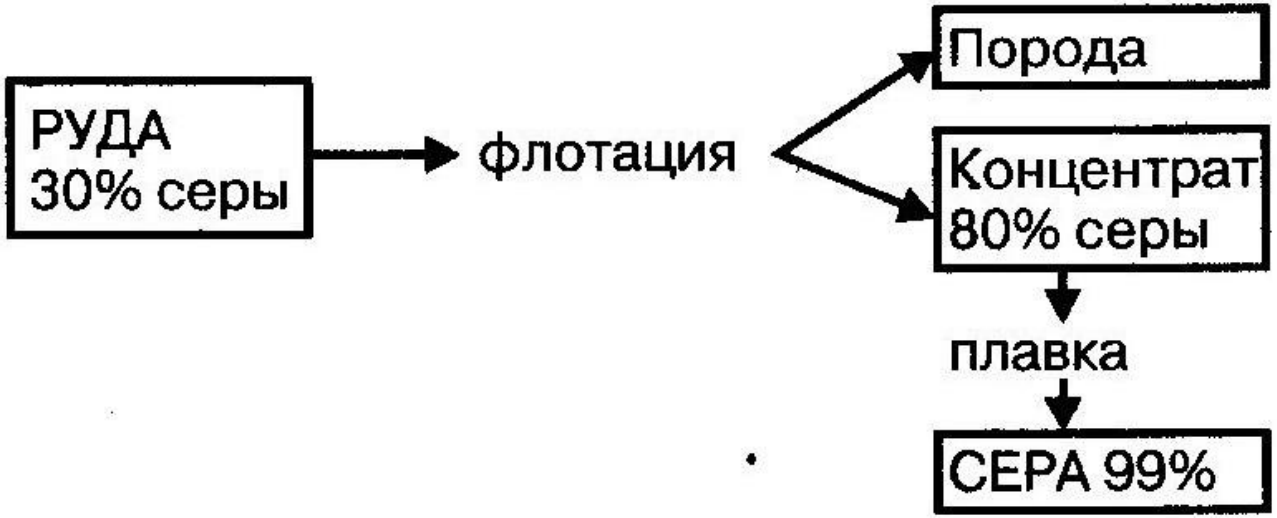
Элементарная сера

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



- На территории РФ залежей самородной серы практически нет.
- Источниками газовой серы являются Астраханское газоконденсатное месторождение, Оренбургское и Самарское месторождения попутного газа.
- Из самородных руд серу выплавляют в печах, автоклавах или непосредственно в подземных залежах (метод Фраша).

Схема подготовки самородной серы



Схемы получения газовой серы из сероводорода и медеплавильного производства

- $H_2S + 1{,}5O_2 = SO_2 + H_2O$
- $2H_2S + SO_2 = 2H_2O + 1{,}5S_2$
- $2H_2S + O_2 = 2H_2O + S_2$

- $2FeS_2 = 2FeS + S_2$,
- $SO_2 + C = S + CO_2$,
- $CS_2 + SO_2 = 1{,}5S_2 + CO_2$,
- $2COS + SO_2 = 1{,}5S_2 + 2CO_2$

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.

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.

Технико-экономические показатели сернокислотного производства, %

Показатель	Сырье			
	Железный колчедан	Самородная сера	Газовая сера	Сероводород
Удельные капиталовложения в пр-во	100	57	57	63
Себестоимость кислоты	100	125	67	80
Приведенные затраты	100	118	75	72

за 100% взяты показатели производства на основе железного колчедана

Общая схема сернокислотного производства

Сырье → подготовка сырья →
сжигание (обжиг) сырья →
очистка печного газа →
контактирование →
абсорбция контактированнрго газа →
СЕРНАЯ КИСЛОТА.

Производство серной кислоты из колчедана

- окисление дисульфида железа пиритного концентрата кислородом воздуха:

$$4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2,$$

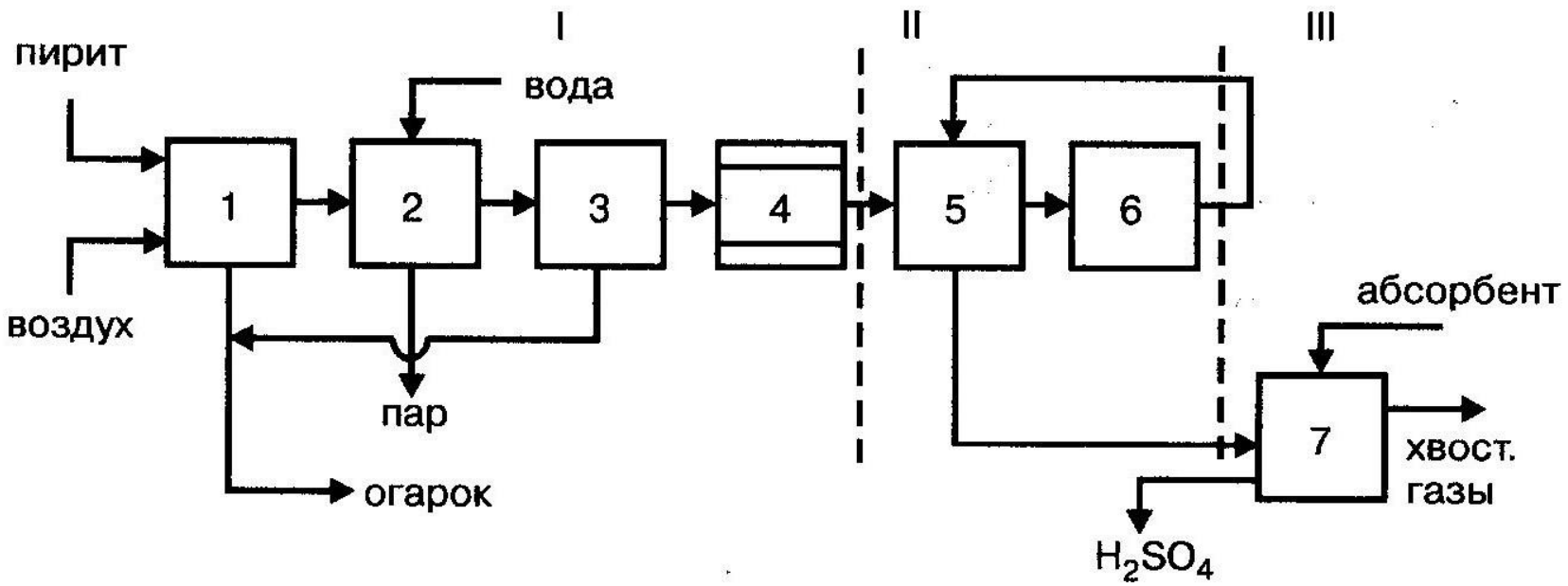
- каталитическое окисление оксида серы (IV) избытком кислорода печного газа:

$$2SO_2 + O_2 = 2SO_3,$$

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

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$

Схема производства серной кислоты из 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*

Окислительный обжиг колчедана

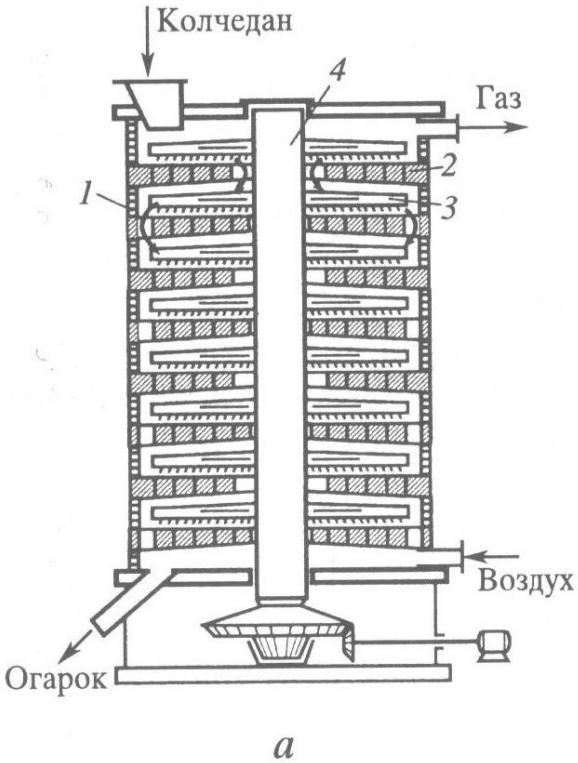
- $2FeS_2 = 2FeS + S_2$ *(диссоциация)*
- $S_2 + 2O_2 = 2SO_2$ *(окисление)*
- $4FeS + 7O_2 = 2Fe_2O_3 + 4SO_2$ *(окисление)*

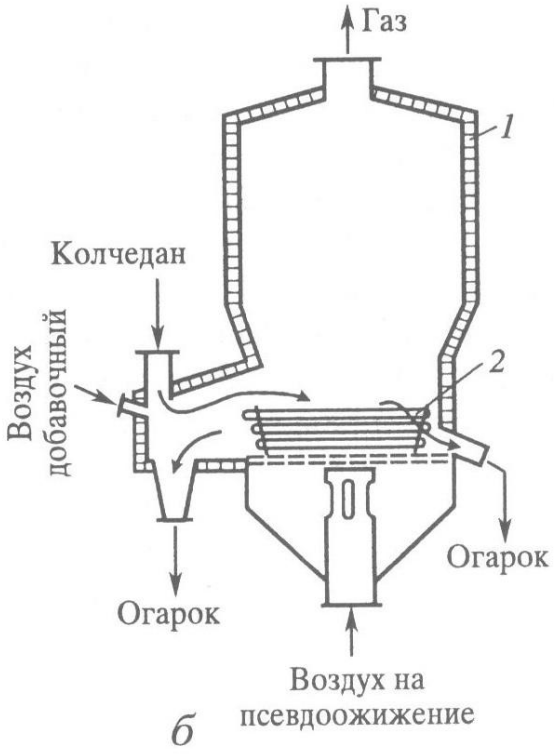
общее уравнение:

- $4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2 - \Delta H$,

где: $\Delta H = 3400$ кДж.

Реакторы обжига колчедана





Полочный реактор

Печь кипящего слоя

Очистка обжигового газа

Обжиговый газ необходимо очистить от:

- пыли;
- сернокислотного тумана;
- веществ, являющихся каталитическими ядами;
- веществ,представляющих ценность как побочные продукты.

- в обжиговом газе содержится до 300 г/м^3 пыли, которая на стадии контактирования засоряет аппаратуру и снижает активность катализатора;
- туман серной кислоты;
- при обжиге колчедана 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

Контактирование оксида серы

- гетерогенно-каталитическая, обратимая, экзотермическая реакция :

$$SO_2 + 0{,}5O_2 \leftrightarrow SO_3 - \Delta H.$$

- Тепловой эффект реакции зависит от температуры и равен 96,05 кДж при 25°С и около 93 кДж при температуре контактирования.

Катализаторы для производства серной кислоты

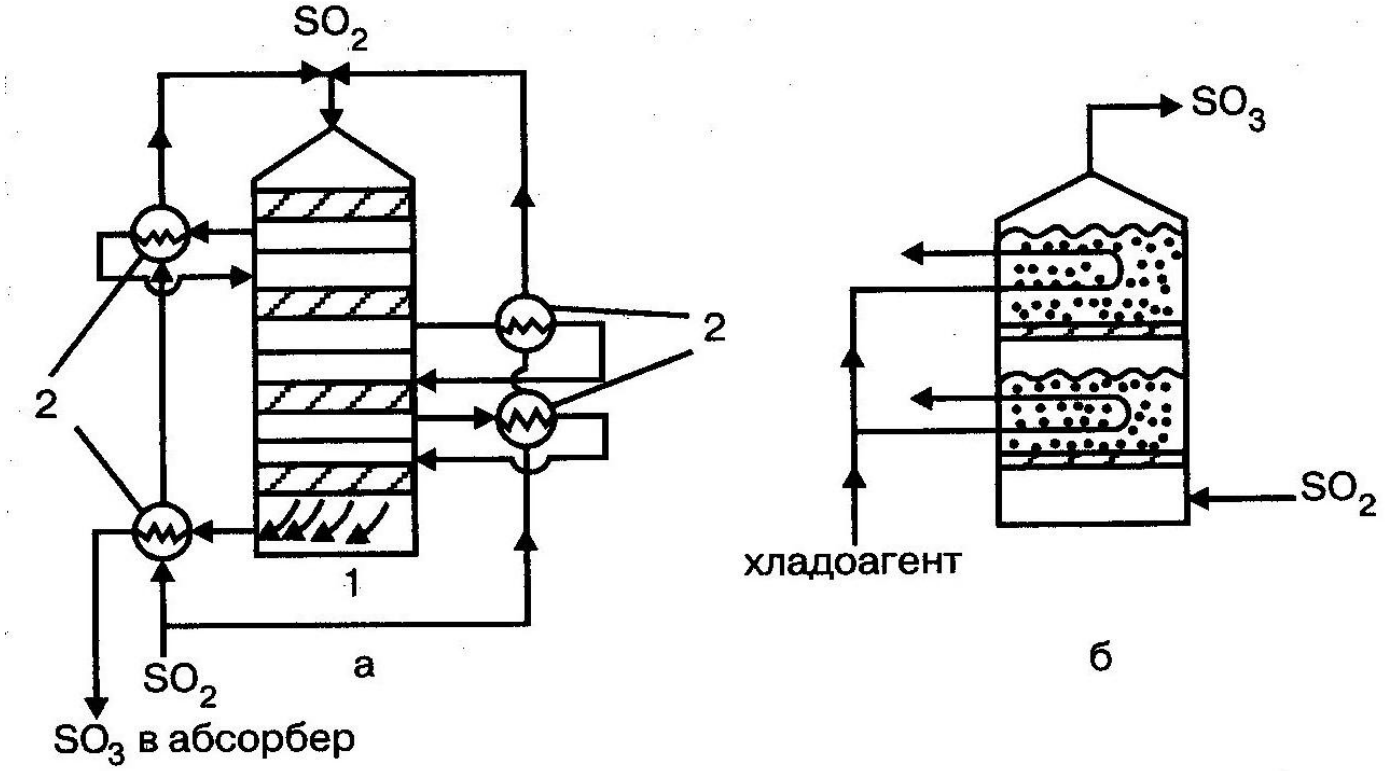
- БАВ (барий, алюминий, ванадий) состава:

V_2O_5 (7%) + K_2SO_4 + $BaSO_4$ + $Al_2(SO_4)_3$ + SiO_2 (кремнезем),

- СВД (сульфо-ванадато-диатомовый) состава:

V_2O_5 (7%) + $K_2S_2O_7$ + диатомит + гипс,

Конструкция контактных аппаратов

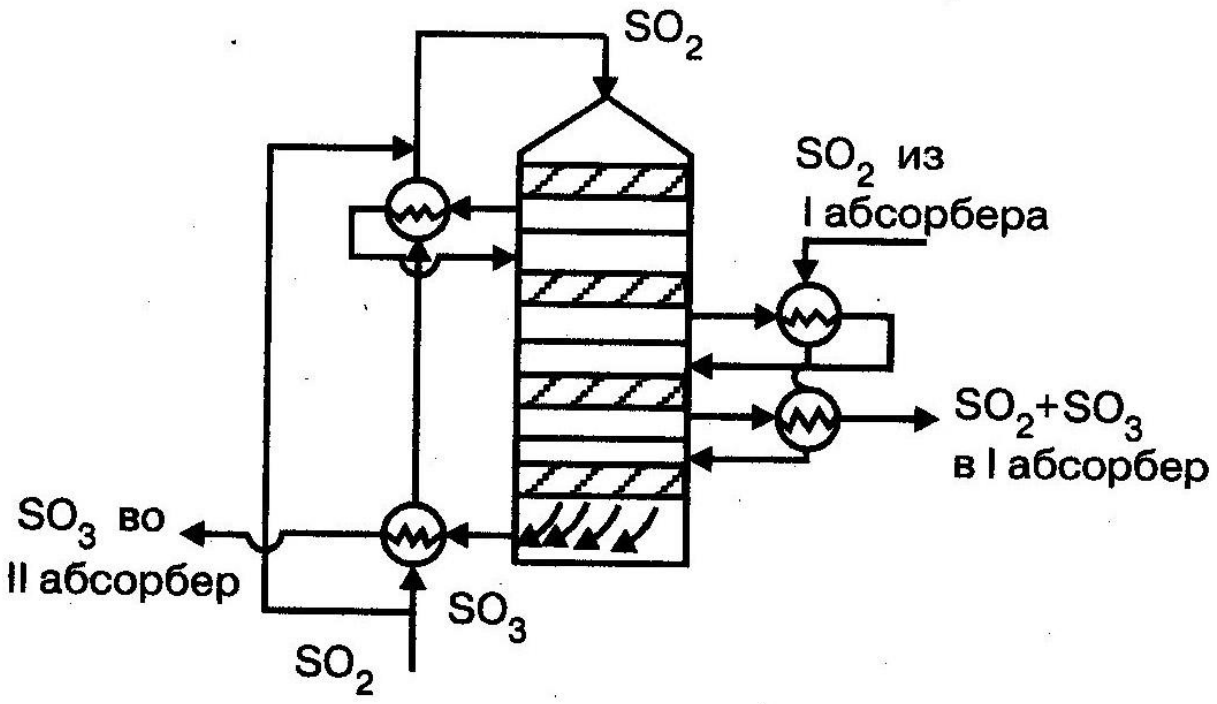


а – контактный узел: 1 – контактный аппарат, 2 – теплообменник; б – контактный аппарат кипящего слоя

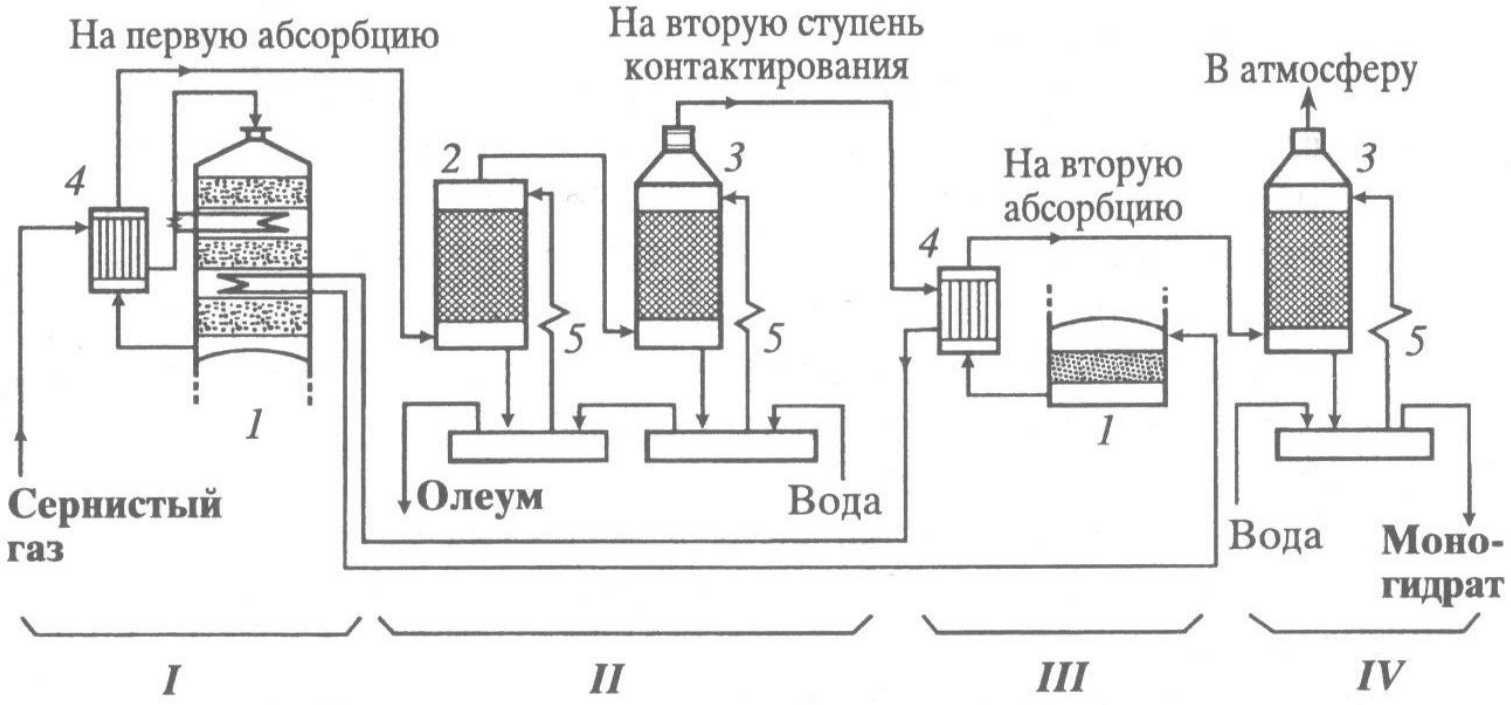
- В обычном процессе повышение степени контактирования выше 0,98 дол. единицы нецелесообразно, так как связано с резким увеличением количества и числа слоев контактной массы. Однако, даже при этой, максимальной для обычного процесса степени контактирования, выброс оксида серы (IV) может достигать на современных установках 35–60 т/сутки.

- 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.

Схема двойного контактирования



«Двойное контактирование – двойная адсорбция»



Абсорбция оксида серы

$$nSO_3 + H_2O \leftrightarrow H_2SO_4 + (n-1)SO_3 - \Delta H$$

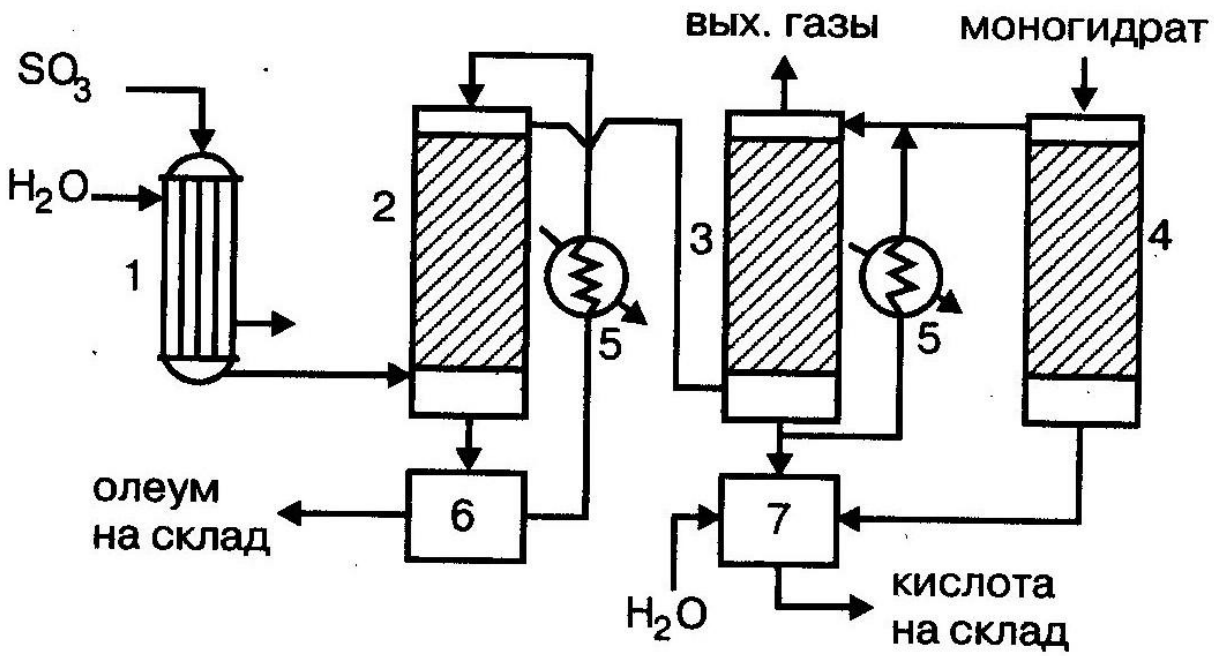
$$\Delta H = 92 кДж$$

$$U_{абс} = KF\Delta p$$

- где: К – коэффициент абсорбции,
- F – поверхность раздела фаз «абсорбент-газ»,
- Δp – движущая сила процесса абсорбции.

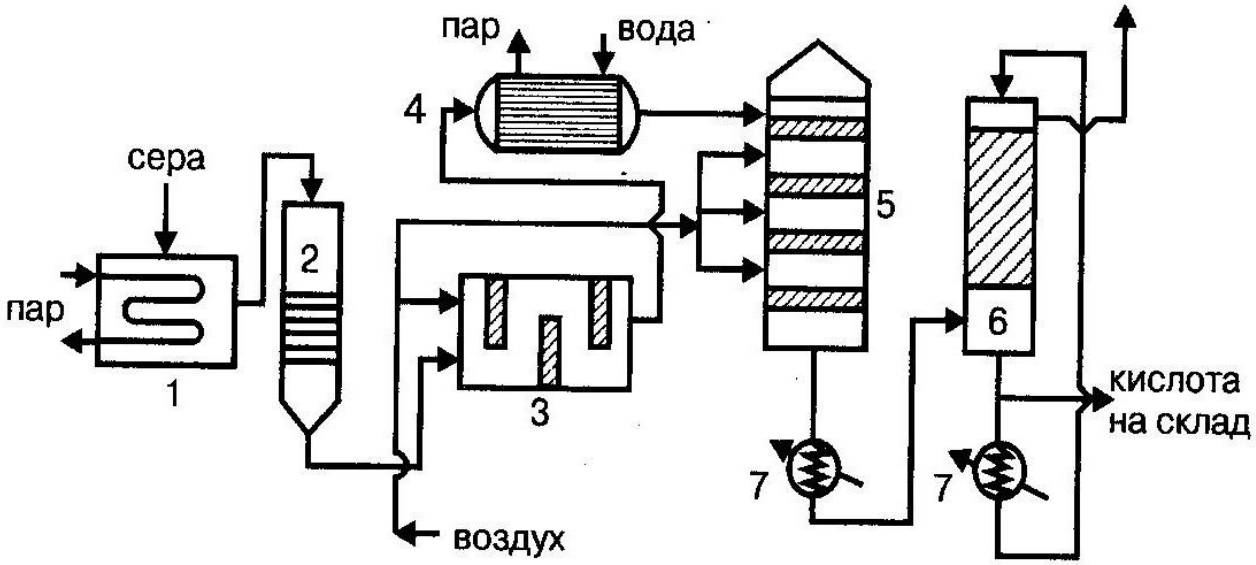
$$\Delta p = p_{SO_3} - p_{SO_3}{}^*$$

Схема двухстадийного процесса абсорбции



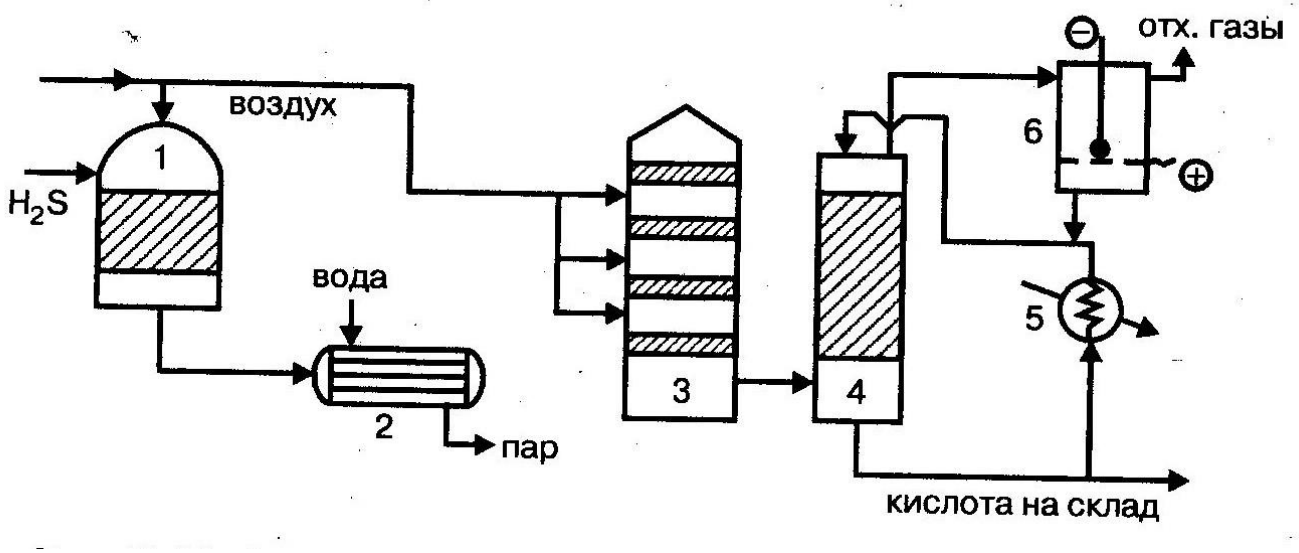
1 – холодильник газа, 2 – олеумный абсорбер, 3 – моногидратный абсорбер, 4 – сушильная башня, 5 – холодильник жидкого продукта, 6-сборник олеума, 7 – сборник моногидрата

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.

Производство серной кислоты из сероводорода



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

Схема производства серной кислоты

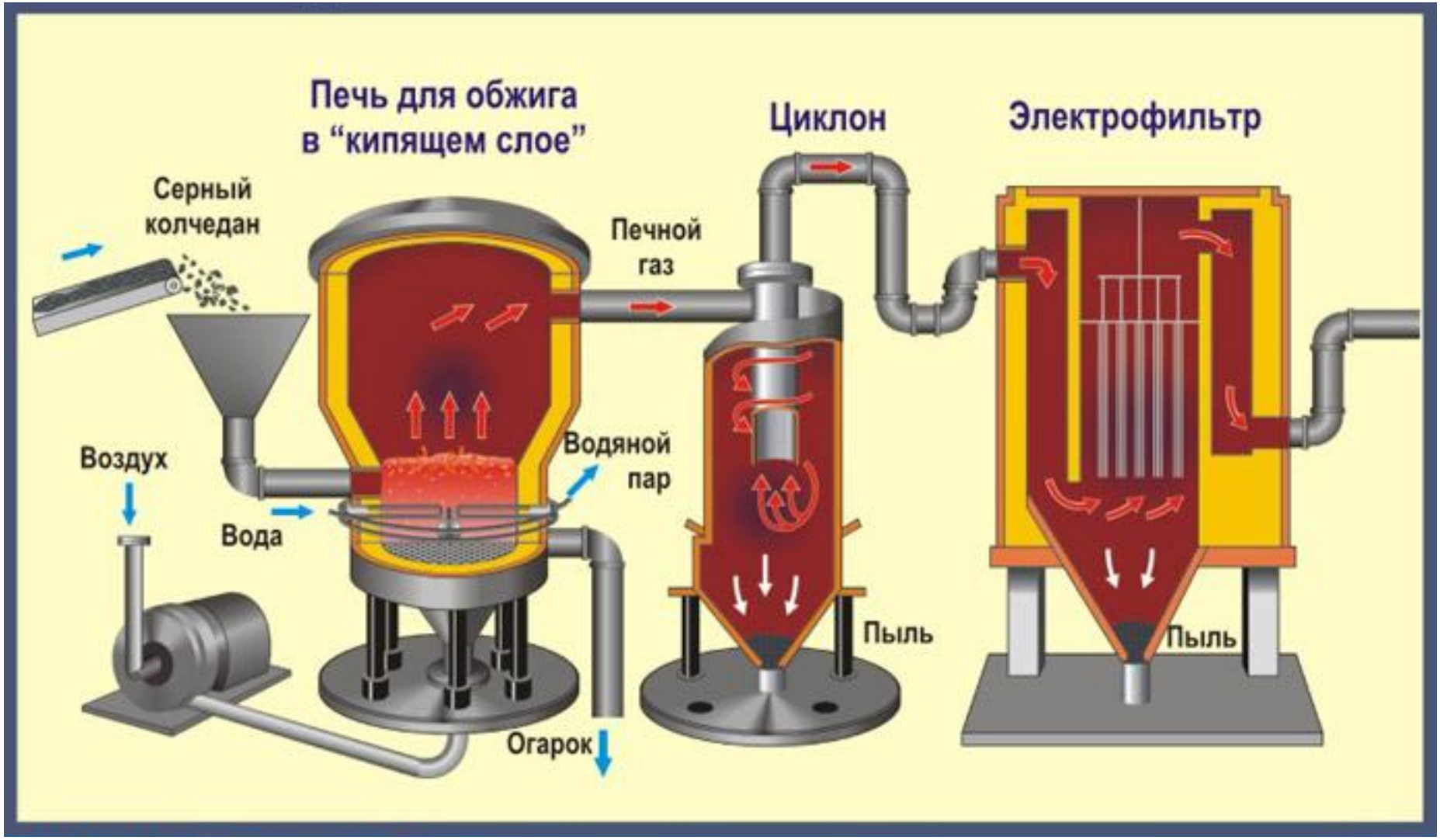
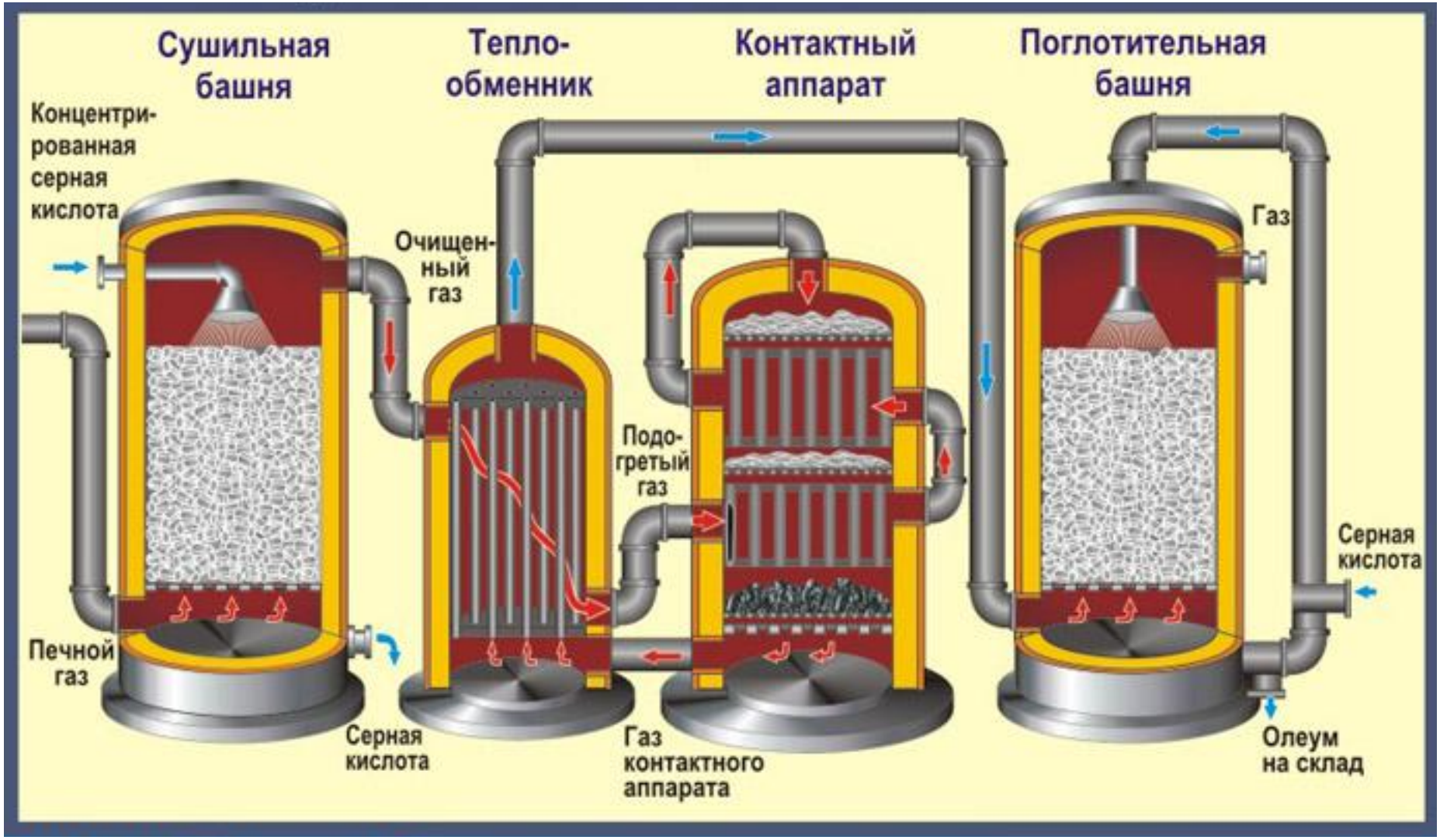


Схема производства серной кислоты



Сорта серной кислоты

- Сорта серной кислоты отличаются концентрацией и количеством примесей.
- Для производства медицинских препаратов, особо чистых реактивов, для заливки аккумуляторов требуется чистая кислота.
- При травлении металлов, в производстве суперфосфата можно воспользоваться кислотой, имеющей некоторые загрязнения.

Сорта серной кислоты

- ОСЧ кислота (ГОСТ 14262-78)
- Кислота реактивная марок хч, ч, чда (ГОСТ 4204-77)
- Кислота аккумуляторная (ГОСТ667-73)
- Кислота техническая (ГОСТ 2184-77)