

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Д. М. Новик

ТЕХНОЛОГИЯ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

**Тексты лекций по одноименному курсу для студентов
специальности 1-48 01 01 «Химическая технология
неорганических веществ, материалов и изделий»
специализации 1-48 01 01 01 «Технология минеральных
удобрений, солей и щелочей»
очной и заочной форм обучения**

Минск 2013

УДК 661.25(042.4)

ББК 35.20я7

Н73

Рассмотрены и рекомендованы редакционно-издательским советом университета

Рецензенты:

доктор химических наук, начальник отдела минеральных удобрений
ГНУ «Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси»

В. В. Шевчук;

кандидат технических наук, доцент кафедры химии
Белорусского национального технического университета

А. А. Меженцев

Новик, Д. М.

Н73 Технология серной кислоты : тексты лекций по одноименному курсу для студентов очной и заочной форм обучения специальности 1-48 01 01 «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий» специализации 1-48 01 01 01 «Технология минеральных удобрений, солей и щелочей» / Д. М. Новик. – Минск : БГТУ, 2013. – 74 с.

В текстах лекций изложены сведения о свойствах серной кислоты и промежуточных продуктов, а также о различных видах серосодержащего сырья. На современном уровне рассмотрены технологические процессы получения серной кислоты из различных видов сырья: обжиг колчедана, сжигание серы и серосодержащих газов, специальная очистка обжиговых газов, каталитическое окисление диоксида серы и абсорбция SO_3 с получением серной кислоты. Должное внимание уделено очистке отходящих газов сернокислотного производства с целью защиты окружающей среды.

УДК 661.25(042.4)

ББК 35.20я7

© УО «Белорусский государственный
технологический университет», 2013

© Новик Д. М., 2013

ПРЕДИСЛОВИЕ

Серная кислота является одним из основных продуктов химической промышленности и широко применяется в различных отраслях народного хозяйства. По разнообразию областей применения занимает первое место среди важнейших продуктов химической промышленности. Производством серной кислоты отражается экономическое развитие страны. Непрерывное наращивание выпуска серной кислоты наблюдается во всех развитых и развивающихся странах.

Увеличение выпуска серной кислоты сопровождается усовершенствованием ее технологии, аппаратного оформления всех стадий производственного процесса, внедрением принципиально новых схем и оригинальных инженерных решений.

Необходимость издания текстов лекций обусловлена тем, что учебники и учебные пособия по технологии серной кислоты были изданы в 80-х гг. XX в. и с тех пор не переиздавались.

Тексты лекций составлены в соответствии с учебной программой курса «Технология серной кислоты». В них изложены сведения о свойствах серной кислоты и промежуточных продуктов, а также о различных видах серосодержащего сырья. На современном уровне рассмотрены технологические процессы получения серной кислоты из различных видов сырья: обжиг колчедана, сжигание серы и серосодержащих газов, специальная очистка обжиговых газов, каталитическое окисление диоксида серы и абсорбция SO_3 с получением серной кислоты. Должное внимание уделено очистке отходящих газов сернокислотного производства с целью защиты окружающей среды.

Лекция 1

ПРИМЕНЕНИЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Основная часть серной кислоты потребляется для изготовления удобрений. Для питания растений особенно нужны фосфор и азот. Природные фосфорные соединения (апатиты и фосфориты) содержат фосфор в виде трудноусвояемого нерастворимого соединения – трикальцийфосфата $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. При воздействии на апатиты и фосфориты серной кислотой получают кислые соли фосфорной кислоты: дикальцийфосфат $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (преципитат), растворимый в слабых органических кислотах почвы, и монокальцийфосфат $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, растворимый в воде. Фосфор растворимых соединений усваивается растениями. Монокальцийфосфат – основная часть удобрения суперфосфата.

Азот вводится в почву в виде водорастворимых соединений. При нейтрализации серной кислоты аммиаком коксового газа получают водорастворимое азотное удобрение, называемое сульфатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Удобрения, содержащие аммоний и фосфор вместе, называются аммофосами.

Серную кислоту используют для получения солей различных металлов. Оба иона водорода молекулы H_2SO_4 легко обмениваются на ион металла. При взаимодействии металлов или их окислов с серной кислотой получают соли, называемые сульфатами: CaSO_4 – сульфат кальция, Na_2SO_4 – сульфат натрия, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ – сульфат алюминия, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – пятиводный сульфат меди (медный купорос), ZnSO_4 – сульфат цинка (цинковый купорос), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – семиводный сульфат железа (железный купорос).

Являясь сильной двухосновной кислотой, серная кислота способна вытеснять более слабые кислоты из их солей. На этом ее свойстве основано получение фосфорной, соляной, борной, плавиковой (фтористоводородной) и других кислот. Так, для получения соляной кислоты нагревают смесь хлорида натрия NaCl с концентрированной серной кислотой. Выделяющийся при этом хлористый водород HCl растворяют в воде и получают соляную кислоту. В качестве побочного продукта образуется сульфат натрия. Для производства фосфорной кислоты H_3PO_4 трикальцийфосфат обрабатывают раствором серной кислоты. При этом кроме фосфорной кислоты получается еще гипс.

Важным свойством серной кислоты является ее гигроскопичность – способность хорошо поглощать воду. Это используют в промышленности для сушки газа, а также для концентрирования азотной кислоты. При концентрировании азотной кислоты ее смешивают с концентрированной серной кислотой. Серная кислота отнимает воду, разбавляясь при этом до содержания H_2SO_4 70–75%, а азотная кислота концентрируется. Разделяют кислоты отгонкой азотной кислоты при нагревании. Разбавленную серную кислоту после упаривания (до 93%-ной) повторно используют для концентрирования азотной.

В нефтяной промышленности серную кислоту применяют для очистки нефтепродуктов от сернистых и непредельных органических соединений, в металлообрабатывающей промышленности – для обработки (травления) металлических поверхностей перед покрытием хромом, никелем, медью и др. Серную кислоту применяют также в металлургической, текстильной, кожевенной промышленности, в органической химии (в процессе нитрования органических соединений и в органическом синтезе), в деревообрабатывающей (при переработке древесины в этиловый спирт) и многих других отраслях промышленности.

СПОСОБЫ ПРОИЗВОДСТВА СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

В летописи X в. упоминается о серной кислоте, где ее называют «купоросным маслом». Источником этого названия служил способ получения маслянистой жидкости сухой перегонкой железного купороса. Серную кислоту получали в небольших количествах (в основном для медицинских целей) в XV в. путем нагревания смеси серы и селитры в больших сосудах, стенки которых смачивали водой. В XVIII в. в Англии был построен первый сернокислотный завод. Выделяющиеся при нагревании смеси серы и селитры газы поглощались водой с образованием серной кислоты в свинцовых камерах, поэтому способ получил название *камерного*. Первая камерная система в нашей стране была пущена в 1806 г. В начале XX в. вместо свинцовых камер стали в промышленных масштабах применять башни с насадкой; такой способ производства серной кислоты с использованием окислов азота стали называть *башенным*. Камерные системы были вытеснены башенными вследствие малой их интенсивности, низкой

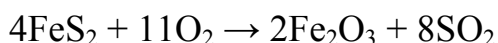
концентрации получаемой кислоты (около 65% H_2SO_4), большого расхода на строительство камер дефицитного материала – свинца, а также необходимости в больших помещениях.

Получение серной кислоты в камерных и башенных системах является *нитрозным процессом*.

В 1831 г. англичанином П. Филипсом был предложен метод непосредственного окисления сернистого ангидрида кислородом на платиновом катализаторе. Это и положило начало *контактному способу* получения серной кислоты. Однако широкое распространение нового способа долгие годы тормозилось главным образом из-за того, что не были установлены причины отравления платинового катализатора. В начале XX в. эта проблема была решена Р. Книтчем (в Германии), он же разработал метод очистки обжигового сернистого газа от вредных примесей в промышленных условиях. В результате этих работ контактный способ производства серной кислоты получил широкое распространение.

Контактным способом получают концентрированную серную кислоту и олеум (раствор трехоксида серы в серной кислоте), необходимые для многих потребителей. Другое важное достоинство этого способа – в возможности получения очень чистой кислоты, требующейся, в частности, для текстильной промышленности. Так как башенная кислота содержит около 75% H_2SO_4 , примеси окислов азота и значительный твердый остаток, она не может конкурировать с контактной серной кислотой. Поэтому в настоящее время около 80% всей получаемой в мире серной кислоты производят контактным способом.

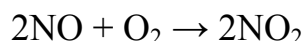
Сернистый ангидрид SO_2 для производства серной кислоты получают обжигом серы или природных соединений ее с металлами. Например, при обжиге серного колчедана FeS_2 происходит окисление железа и образуется сернистый ангидрид:



Для получения серной кислоты необходимо предварительно окислить сернистый ангидрид до серного ангидрида. Однако, как уже упоминалось, реакция окисления идет очень медленно и ее ускоряют или путем применения катализатора (контактный способ) или путем использования окислов азота в качестве передатчиков кислорода (нитрозный способ).

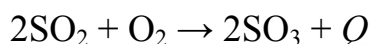
В нитрозном способе для окисления SO_2 применяют эквимолекулярную смесь NO и NO_2 (N_2O_3 – азотистый ангидрид).

Отдавая свой кислород сернистому ангидриду, NO_2 и N_2O_3 восстанавливаются до окиси азота NO . Окись азота окисляется далее кислородом воздуха вновь до NO_2 , и смесь NO и NO_2 возвращается в процесс. При помощи химических реакций нитрозный процесс может быть выражен следующим образом:



Существенным недостатком башенной системы являются потери окислов азота из-за неполного возвращения их в процесс. Чтобы восполнить эти потери, в башенную систему вводят азотную кислоту HNO_3 , которая при разложении дает окислы азота. Расход 100%-ной азотной кислоты составляет 10–15 кг на 1 т получаемой башенной кислоты, что существенно увеличивает ее себестоимость. Выброс в атмосферу окислов азота, происходящий при работе башенной системы, загрязняет окружающую среду, и поэтому недопустим. Присутствие в отходящих газах двуокиси азота придает газу рыжевато-бурую окраску, поэтому отходящие газы башенных систем называют «лисий хвост».

Сущность контактного способа состоит в том, что сернистый ангидрид окисляется до серного в присутствии катализатора при высокой температуре (440–550°C). Реакция идет с выделением тепла:



Поэтому для поддержания в контактном аппарате нужной температуры не требуется затрачивать топлива, т. е. процесс окисления на катализаторе сернистого ангидрида до серного *автотермичен*.

Образующийся серный ангидрид приводится в соприкосновение с 98,3%-ной серной кислотой. При этом серный ангидрид взаимодействует с водой, содержащейся в кислоте, и концентрация кислоты повышается. Для поддержания концентрации поглощающей кислоты на уровне 98,3% в систему добавляют воду. Если подачу воды ограничить, то увеличение концентрации кислоты будет продолжаться и превысит 100%. В этом случае серная кислота содержит, как принято говорить, свободный серный ангидрид. Такая кислота называется *олеумом* (или «дымящей» серной кислотой). Состав олеума можно записать формулой $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{SO}_3$. Коэффициент n указывает количество

серного ангидрида, растворенного в серной кислоте, и определяется обычно в массовых долях, выраженных в процентах. В промышленности выпускают олеум с содержанием свободного серного ангидрида 18,5–20,0%. Добавляя к олеуму воду, можно получить кислоту любой концентрации. Это особенно ценно при необходимости перевозить серную кислоту на далекие расстояния.

В качестве катализатора сейчас используют ванадиевый, заменивший применявшийся ранее платиновый. Ванадиевый катализатор (ванадиевая контактная масса) более стоек по отношению к ядам, содержащимся в газах и отравляющим контактную массу, а кроме того, он намного дешевле платинового.

Лекция 2

СЫРЬЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Источниками сырья для получения серной кислоты могут служить различные соединения: самородная сера, газовая сера, природные сульфиды (железа, цинка, меди, свинца), сероводород, сульфаты кальция и железа, отходящие газы производств цветных металлов, отработанные кислоты.

Наиболее перспективным с точки зрения экологии является использование в качестве серосодержащего сырья серы. При этом технологическая схема самая простая и нет значительных отходов.

Использование сырья по странам, %, показано в табл. 1.

Таблица 1

Использование сырья по странам

Вид сырья	США	СНГ	ФРГ	Япония
Сера	81,1	51,2	42,3	26,1
Колчедан	2,0	30,1	26,4	13,7
Сернистые газы	—	10,7	30,1	56,0
Прочие	16,9	9	1,0	4,6

На серную кислоту можно переработать отходящие газы с содержанием SO_2 больше 4%.

Серный колчедан

Серный колчедан представляет собой смесь минералов: FeS_2 – пирит, CuFeS_2 – халькопирит, Cu_2S и CuS – медный блеск (борнит, ковеллин), ZnS – цинковая обманка (сфалерит). Основная часть колчедана – это пирит. Различают рядовой колчедан, флотационный колчедан и пиритный концентрат.

Рядовой колчедан содержит 30–35% серы.

Колчедан, содержащий более 1% меди и цинка, подвергают обогащению с целью извлечения земных металлов, при этом получают флотационный колчедан. При поверхностной флотации колчедана получают пиритный концентрат, который иногда называют флотационным колчеданом.

Состав колчедана, %	Содержание, г/т
S – 40–45	Au – 1–5
Fe – 35–39	Ag – 20–25
Cu – 0,3–0,5	Cd – 5,5–8,1
Pb – 0,01–0,20	Co – 50–200
Zn – 0,5–0,6	Se – 30–60
As – 0,07–0,09	Te – 25–40
SiO ₂ – 14–18	
H ₂ O – 3,8	

Промышленность выпускает пять марок колчедана: КСФ-0-50, КСФ-1-48, КСФ-2-45, КСФ-3-43, КСФ-4-38 (0,1–0,2 мм).

Очень важным показателем является содержание влаги в колчедане. В зимнее время он может смерзаться. Поэтому его предварительно сушат. В летнее время допустимо содержание влаги до 6%.

При добыче и обогащении угля извлекают углистый колчедан с содержанием углерода 10% и серы 32–40%. Из-за высокой температуры в современных печах его нельзя перерабатывать, поэтому его смешивают, например, с железным купоросом и обжигают.

Сера

Серу получают обогащением природного сырья двумя методами:

- Фраша;
- автоклавным.

Методом Фраша серу непосредственно добывают из подземных залежей.

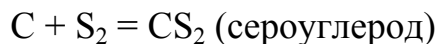
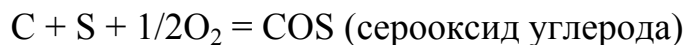
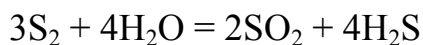
В осадочных залежах содержится 15–30%, сера бывает вулканического происхождения или содержится в руде в шляпах соляных куполов.

Метод основан на выплавке серы под землей перегретой водой с температурой 150–160°C и поднятии серы на поверхность сжатым воздухом. При большой глубине залегания серосодержащих пластов вместо перегретой воды используют сухой перегретый водяной пар с температурой до 600°C.

При автоклавном способе серосодержащую породу дробят и мелют, после чего подвергают первичной флотации. В качестве флотореагентов используется керосин, сосновое масло, высокомолекулярные спирты. При этом пустая порода всплывает, а сера переходит в хвосты. Содержание серы после первичной флотации достигает 70–80%. После этого ее обогащают, сушат и плавят, а расплав подвергают

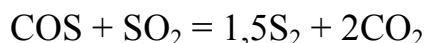
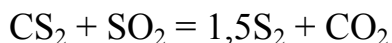
ют повторной флотации в автоклавах. При обогащении расплава содержание серы достигает 99%.

После элементарной серы полученные восстановлением углем образуются другие соединения:

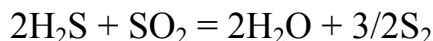


Соединения серы образуются в печах под действием SO_2 в последней зоне печи.

После печи газы проходят осадительную камеру, где очищаются от пыли, и сухой электрофильтр, после чего поступают в первую реакционную камеру, где на бокситовом катализаторе при 400–450°C проходят реакции

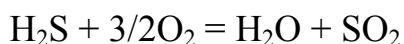


Далее газы проходят котел-утилизатор, где охлаждаются до 130°C, при этом сера частично конденсируется, направляются в подогреватель, где нагреваются до 200–250°C, затем в реакционной камере происходит восстановление серы из сероводорода:



После реакции газы проходят очистку от серы во второй серной башне.

При получении газовой серы из сероводорода технологическая схема упрощается. Для этого $1/3H_2S$ сжигают в атмосфере воздуха:



и смешивают:



Затем газовую смесь подают в реакционную камеру, где на бокситовом катализаторе протекают реакции.

Кроме самородной серы, получают газовую при переработке меднистых колчеданов или H_2S , получаемую при очистке сернистой нефти или природного газа. Газовая сера в своем составе содержит вредные примеси в виде мышьяка, органических соединений и золы, и поэтому серную кислоту хорошего качества можно получить только после очистки обжигового газа от этих примесей.

Технологическая схема получения газовой серы из меднистого колчедана представлена на рис. 1.

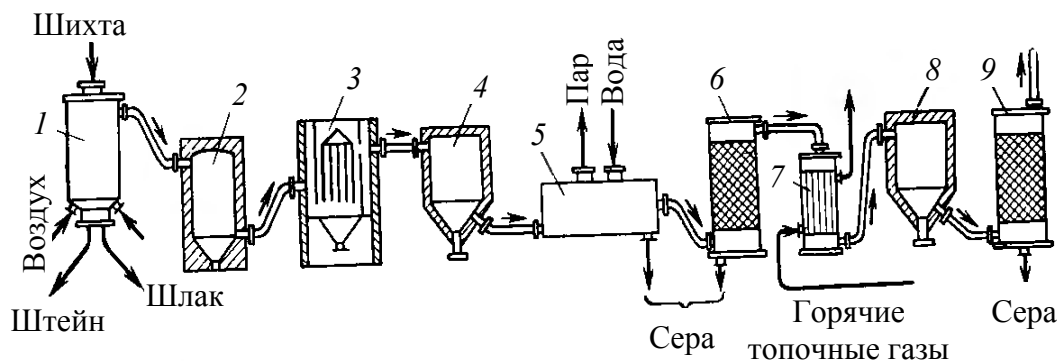
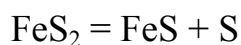
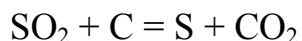


Рис. 1. Технологическая схема получения газовой серы из меднистого колчедана:
1 – шахтная печь; 2 – пылеосадительная камера; 3 – электрофильтр;
4, 8 – реакционный аппарат; 5 – котел-утилизатор;
6, 9 – серная башня; 7 – подогреватель

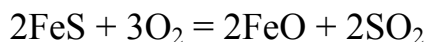
Шихта из меднистого колчедана и кокса, известняка и кварцита подается через специальный затвор в шахтную печь. В нижнюю часть подается воздух в таком количестве, чтобы на выходе не было свободного кислорода. Во второй зоне печи за счет температуры происходит термическая диссоциация FeS_2 :



В нижней зоне печи образующийся SO_2 восстанавливается углеродом до элементарной серы:



В нижней зоне печи происходит горение FeS :



FeO сплавляется с компонентами шихты и образует шлак, а оставшийся FeS сплавляется с сульфидом меди и образует штейн, который используется для выплавки черновой меди.

Сорта серы ГОСТ 127-76 приведены в табл. 2.

Таблица 2

Сорта серы

Содержание, %	Природная				Газовая		
	9995	9990	9950	9920	9998	9985	9900
Серa, н/м	99,95	99,90	99,50	99,20	99,98	99,85	99,00
Зола, н/б	0,03	0,05	0,2	0,2	0,02	—	—

Содержание, %	Природная				Газовая		
	9995	9990	9950	9920	9998	9985	9900
Кислота (H ₂ SO ₄), н/б	0,02	0,004	0,01	0,02	0,003	—	—
Органические вещества, н/б	0,03	0,06	0,3	0,5	Не нормируются		
Мышьяк, н/б	0,0005	0,0005	0,0005	0,003	0,00005	0,01	0,05
Влага, н/б	0,1	0,2	1,0	1,0	0,02	0,2	0,5

Природная и газовая сера выпускаются в виде комовой, молотой, жидкой.

Другие виды сырья

Сульфаты, в частности гипс, могут быть переработаны на серную кислоту и цемент. Для этого производят смешение гипса, угля и глины. Получают газ, содержащий SO₂ и огарок, который может быть использован для получения цемента.

Отработанные кислоты. После использования серной кислоты для очистки нефтепродуктов, сульфирования органических соединений, в качестве водоотнимающего средства и для других целей образуются отходы, содержащие большое количество серной кислоты.

Лекция 3

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ПРОЦЕССА ОБЖИГА КОЛЧЕДАНА

Колчедан в своем составе содержит As, Se, Te, Re. При высоких температурах эти соединения в виде оксидов переходят в газовую фазу. Соединения мышьяка являются контактными ядами и необратимо отравляют катализаторы окисления SO_2 в SO_3 . Соединения селена и теллура – ценные материалы для электронной промышленности. И сернокислая промышленность является одним из важнейших источников этих соединений. Поэтому при получении серной кислоты из колчедана необходимо тщательно очищать обжиговый газ от этих соединений. Производство кислоты из колчедана осуществляется по длинной схеме, представленной на рис. 2.

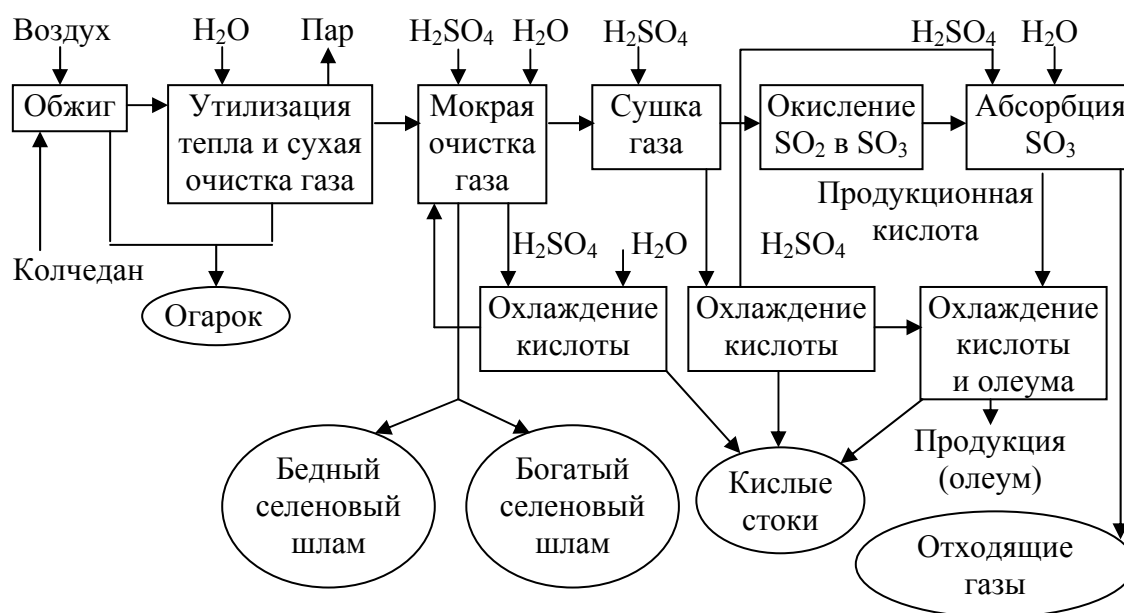
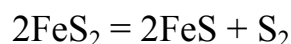


Рис. 2. Блок-схема производства кислоты из колчедана

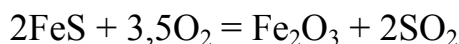
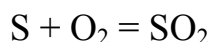
Обжиг колчедана

Горение пирита является сложным физико-химическим процессом, который проходит через ряд промежуточных стадий.

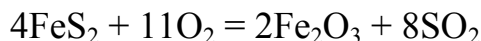
1-й фазой горения является термическая диссоциация



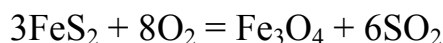
При этом образуется газовая сера и пирротин $\text{FeS}_{1,17} - \text{S}_{1,08}$:



или суммарная реакция



При недостатке кислорода происходит:



Поэтому при обжиге используют избыток кислорода $\alpha = 1,5-2,0$.

При обжиге за счет каталитического действия Fe_2O_3 (огарка) и стенок аппарата происходит окисление SO_2 в SO_3 и содержание SO_3 в обжиговом газе достигает 0,1–0,5%. Присутствие SO_3 в печном отделении нежелательно, так как SO_3 взаимодействует с соединениями Fe, которые способствуют спеканию колчедана и огарка. При этом происходит нарушение процесса горения и потеря серы с огарком.

Процесс обжига – типичный гетерогенный процесс в системе газ – твердое. Его можно описать моделью частицы с невзаимодействующим ядром.

Процесс складывается из пяти стадий:

- 1 – диффузия кислорода через пограничный слой газа;
- 2 – внутренняя диффузия кислорода через слой образующихся продуктов реакции;
- 3 – химическая реакция;
- 4 – внутренняя диффузия диоксида серы (SO_2) через слой продуктов реакции;
- 5 – внешняя диффузия диоксида серы (SO_2).

Скорость гетерогенного процесса можно в общем виде выразить через кинетическое уравнение

$$v = k \cdot F \cdot \Delta c.$$

Для увеличения скорости необходимо увеличить одну из составляющих.

Для увеличения k следует определить область протекания процесса (лимитирующую стадию).

Если лимитирующей стадией является химическая реакция, то процесс протекает в кинетической области и необходимо повысить температуру. Если лимитирующей стадией является внешняя или внутренняя диффузия, то процесс протекает в диффузионной области и ее можно ускорить за счет увеличения линейной скорости, турбулизации потока (или увеличения внутренней диффузии) за счет измельчения.

Поверхность F можно увеличить за счет измельчения частиц и увеличения интенсивности перемешивания. Частицы колчедана измельчают до размеров не менее 0,01 мм. При более высокой степени измельчения частицы слипаются друг с другом, агломерируются, и поверхность контакта фаз уменьшается.

Движущую силу процесса можно усилить за счет увеличения концентрации серы в колчедане; за счет ее обогащения; за счет повышения концентрации кислорода в воздухе (производить обогащение воздуха кислородом); за счет применения избытка воздуха ($\alpha = 1,5-2,0$).

При увеличении α происходит понижение температуры в печи и уменьшение концентрации SO_2 . При этом объем обжигового газа увеличивается. Процесс воспламенения колчедана зависит от гранулометрического состава колчедана. Частицы с размерами 0,10–0,01 мм воспламеняется при 500°C.

Наличие примесей в колчедане также влияет на температуру его воспламенения. Содержание углерода понижает температуру, соединения SiO_2 повышают температуру. Процесс горения колчедана происходит с высокой скоростью при температуре 800–1000°C.

Соединения мышьяка и селена, входящие в состав колчедана, окисляются с образованием оксидов.

За счет каталитического действия огарка и стенок аппарата часть SO_2 при сгорании колчедана окисляется до SO_3 . Процесс окисления SO_2 – нежелательный процесс, так как при наличии SO_3 оксиды железа вступают во взаимодействие с SO_3 с образованием сульфидов, что приводит к спеканию колчедана.

При наличии SO_3 в печном отделении после охлаждения в котлах образуются пары серной кислоты, которые вызывают коррозию аппаратуры. Наличие SO_3 приводит к образованию тумана серной кислоты. Наиболее интенсивно SO_3 образуется при 600–650°C.

Высокая концентрация O_2 также способствует образованию SO_3 . Поэтому процесс проводят при небольшом избытке O_2 , концентрация SO_2 в газе составляет 14–15%, а теоретически можно достичь 16,5%.

АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ПРОЦЕССА ОБЖИГА

Для обжига колчедана применяются печи различных конструкций: механические полочные, печи пылевидного обжига, печи для обжига колчедана в кипящем слое.

Механическая полочная печь

В механических полочных печах обжиг колчедана проводится на нескольких полках (позах), расположенных этажерками друг под другом. Перемешивание и перемещение колчедана с поза на поз производится механически с помощью скребковых мешалок.

Температура в печи приблизительно 800°C , размер колчедана 70–100 мм, концентрация SO_2 в газе на выходе 8–9%, концентрация SO_3 0,5%, содержание серы в огарке 2%, интенсивность 225–250 $\text{кг/м}^3 \cdot \text{сутки}$.

Преимущества аппарата:

1) при сжигании колчедана используются крупные куски, поэтому газ мало запылен и процесс очистки газа упрощается;

2) в печах ВХЗ в газовую фазу переходит 80–85% селена, при применении других печей 30–40% селена сорбируется мелкодисперсным огарком.

Недостатки:

1) громоздкость;

2) наличие вращающихся частей, что приводит к частым поломкам;

3) низкая интенсивность;

4) низкая концентрация SO_2 и высокая SO_3 .

Печь пылевидного обжига

Печь состоит из корпуса цилиндрической формы, установленного под углом в 7° . При таком угле достигается максимальное время пребывания колчедана в печи. Мелкодисперсный колчедан с размерами 0,01–1,00 мм потоком воздуха распыляется форсункой и сгорает в объеме печи. $T = 1100^{\circ}\text{C}$, $C(\text{SO}_2) = 15\%$, $C(\text{SO}_3) = 0,1\%$, $C(\text{S}) = 1,5\%$, $I = 1100 \text{ кг/м}^3 \cdot \text{сутки}$.

Недостатки:

1) высокая запыленность газа (90% огарка уносится с обжиговым газом, поэтому требуется более сложное оборудование для очистки обжигового газа. 10% огарка удаляется из нижней части печи);

2) в пылевидную печь необходимо подать колчедан определенного гранулометрического состава. При изменении химического состава колчедана изменяется концентрация SO_2 в обжиговом газе, что нарушает технологический режим процесса.

Преимущества:

1) более высокая интенсивность, чем в печах ВХЗ;

2) высокая концентрация SO_2 , низкая концентрация SO_3 ;

3) более высокая степень выгорания серы.

Печь кипящего слоя (рис. 3)

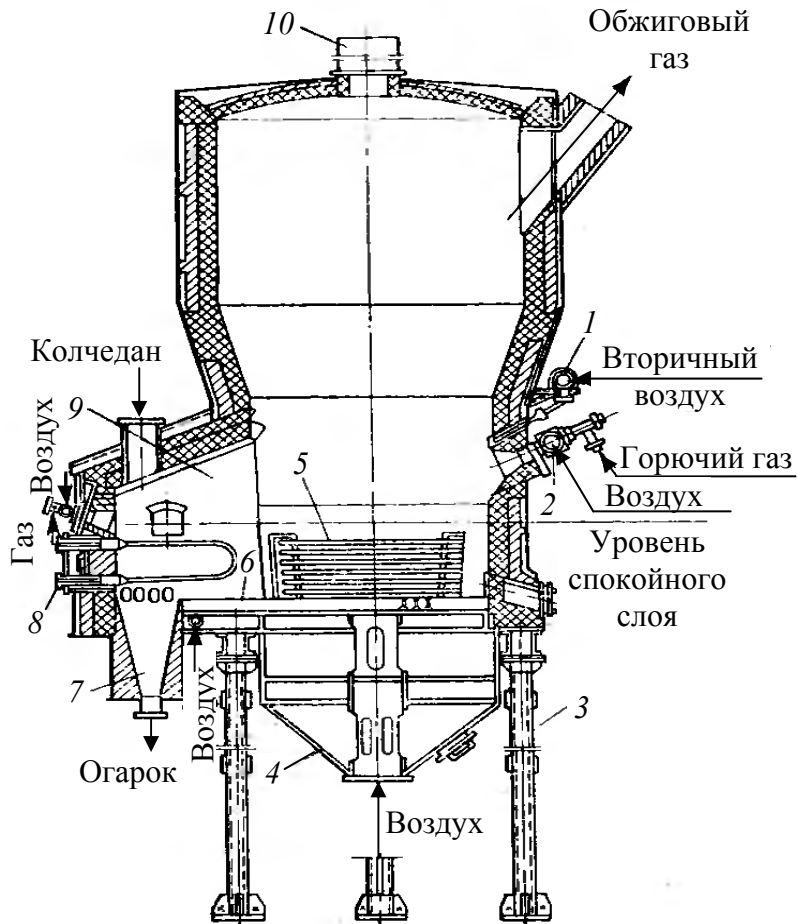


Рис. 3. Печь кипящего слоя (КС):

- 1 – коллектор для вторичного воздуха; 2 – форсунка;
- 3 – опорная рама; 4 – конус; 5, 8 – охлаждающие элементы;
- 6 – решетка; 7 – бункер под провальной решеткой;
- 9 – загрузочная камера; 10 – выхлопная труба

Печь состоит из форкамеры, зоны кипящего слоя, сепарационного пространства. В зоне кипящего слоя имеется беспровальная газораспределительная решетка.

В форкамере устанавливается провальная газораспределительная решетка, и при попадании крупных кусков колчедана и инородных предметов они проваливаются через решетку и выводятся из печи, а мелкодисперсный колчедан потоком воздуха подается в зону кипящего слоя.

В зоне кипящего слоя в псевдооживленном состоянии происходит выгорание серы. Для поддержания температурного режима в зоне ки-

пящего слоя вмонтированы теплообменные элементы, внутри которых циркулирует вода и на выходе образуется пар с давлением 4 МПа.

Число псевдоожижения в печи кипящего слоя для флотационного колчедана составляет 10–14.

$$N = \frac{W}{W_1},$$

где W – скорость газа; W_1 – скорость псевдоожижения.

$W <$ скорости уноса частиц.

В зоне кипящего слоя поддерживается $T = 800\text{--}900^\circ\text{C}$. При этом достигаются следующие показатели: $C(\text{SO}_2) = 14\%$, $C(\text{SO}_3) = 0,1\%$, $I = 1800\text{--}2000 \text{ кг/м}^3 \cdot \text{сутки}$, содержание серы в огарке меньше 1%.

Характерной особенностью печи кипящего слоя является высокая степень поглощения оксидов мышьяка огарком. Содержание мышьяка после печей кипящего слоя в газе в 100–200 раз меньше, чем в газе после других печей. Наиболее активно оксиды мышьяка пылят при 700°C .

Достоинства аппарата:

- 1) высокая степень выгорания серы;
- 2) высокая интенсивность процесса;
- 3) высокая концентрация SO_2 и низкая SO_3 ;
- 4) высокая степень поглощения оксидов мышьяка огарком.

Недостатки:

- 1) высокая запыленность газа;
- 2) высокий расход энергии на создание псевдоожиженного слоя.

Аппарат КСЦВ (кипящий слой с циклонным возвратом)

В аппаратах КСЦВ после печи установлен циклон, и несгоревший колчедан после циклона возвращается снова в печь. В этой печи скорость подачи воздуха больше, чем скорость уноса частиц колчедана, и частично огарок улавливается и возвращается в печь кипящего слоя. Скорость частиц не зависит от гранулометрического состава. $I = 2500\text{--}3000 \text{ кг/м}^3 \cdot \text{сутки}$.

В печи кипящего слоя за счет интенсивного перемешивания и высокой линейной скорости процесс обжига происходит в переходной области, в печи пылевидного обжига и ВХЗ процесс идет в диффузионной области.

Технологическая схема печного отделения представлена на рис. 4.

Мелкоизмельченный колчедан (0,01–3,00 мм) ленточным транспортером подается в приемный бункер, откуда поступает через тарельчатый питатель в форкамеру.

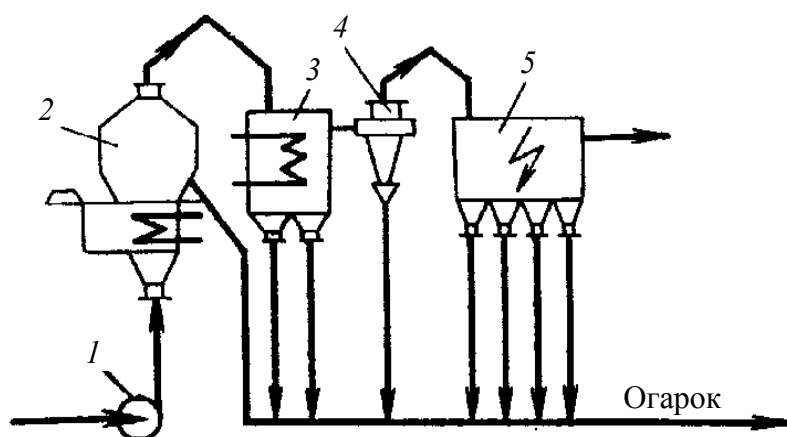


Рис. 4. Технологическая схема печного отделения:
 1 – нагнетатель; 2 – печь кипящего слоя; 3 – котел-утилизатор;
 4 – циклон; 5 – электрофильтр

Для первоначального пуска и разогрева в печи монтируются специальные горелки, или форсунки, посредством которых осуществляется медленный разогрев печи до 700°C . При первоначальном пуске печи в нее загружается огарок или песок. После печи газ поступает в котел-утилизатор, где газ необходимо очень быстро охладить, так как в интервале температур $450\text{--}650^{\circ}\text{C}$ интенсивно протекает процесс окисления SO_2 в SO_3 . Время охлаждения газа в котле-утилизаторе составляет $0,3\text{--}0,5$ с. Давление пара в котле не ниже $2,5$ МПа, так как при меньшем давлении температура стенок труб котла будет меньше 275°C , а при этой и более низкой температуре начинается конденсация присутствующей серной кислоты на стенках труб, что чревато интенсивной коррозией. Газ в котле-утилизаторе движется по трубам, а в межтрубное пространство поступает вода. В котле газ меняет свое направление на 180° и за счет этого работает как инерционный пылеосадитель. Крупные частицы огарка осаждаются в нижней части и периодически отводятся из котла. Далее газ от огарка очищается в батарейном циклоне. Частицы огарка с размерами меньше 50 мкм не отделяются в циклоне, и для более полной очистки газ поступает в сухой электрофильтр. Осадительным электродом являются пластины, а коронирующим электродом – нихромовая проволока, натянутая между пластинами.

Газ, проходя между электродами, на которые подается высокое напряжение постоянного поля ($70\text{--}100$ кВт) очищается, частицы пыли ионизируются и осаждаются на электроде с помощью специальных приспособлений, электроды периодически стряхиваются, и осевшая пыль собирается в нижней части фильтра.

Требования к фильтрам: температура не более 500°C и не менее 275°C. При температурах выше 500°C происходит деформация пластин электродов. При температуре меньше 275°C конденсируется кислота.

Печное отделение работает под небольшим разряжением, которое создается турбогазоводкой контактного отделения.

Утилизация огарка:

- получение чугуна;
- использование при получении цемента;
- получение пигментов.

Лекция 4

МОКРАЯ ОЧИСТКА ГАЗА

Газ из пенного отделения поступает на мокрую очистку в промывное отделение. Содержание пыли после сухих электрофильтров не должно превышать $50\text{--}100\text{ мг/м}^3$. В обжиговом газе также содержатся соединения селена, мышьяка, фтора и др., которые являются каталитическими ядами, поэтому газ необходимо очищать от них. Мокрая очистка такого газа осуществляется кислотой. Более эффективно процесс протекал бы при очистке обжигового газа водой, а образующиеся капли тумана серной кислоты имели бы большой размер, их легче можно было бы выделить в электрофильтрах. Однако в газе содержится SO_3 и при промывке водой будет образовываться слабый раствор СК, который необходимо будет нейтрализовывать, что повлечет большой расход нейтрализующего агента и увеличит расходные коэффициенты по сырью, поэтому процесс очистки проводят уже кислотой. В промывном отделении также происходит охлаждение обжигового газа.

Технологическая схема промывного отделения приведена на рис. 5.

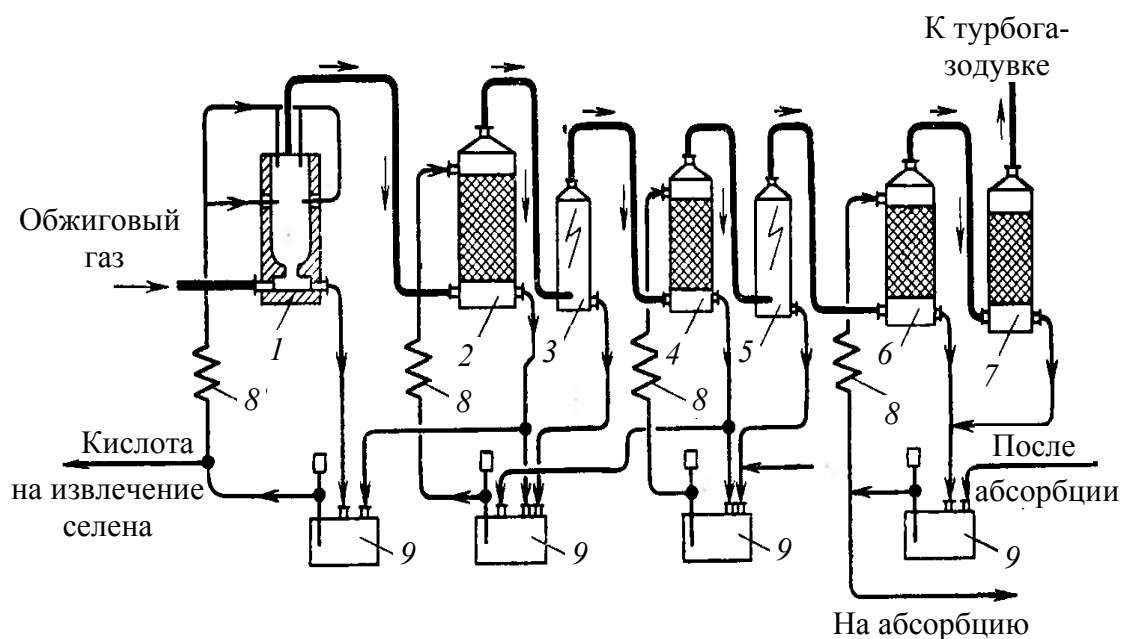


Рис. 5. Технологическая схема промывного отделения:

- 1 – первая промывная башня; 2 – вторая промывная башня;
- 3 – первый мокрый электрофильтр; 4 – увлажнительная башня;
- 5 – второй мокрый электрофильтр; 6 – сушильная башня;
- 7 – брызгоуловитель; 8 – холодильники кислоты; 9 – сборники кислоты

Обжиговый газ после сухих электрофильтров поступает в промывное отделение, в котором происходит мокрая очистка газа от пыли, соединений селена, мышьяка, фтора и охлаждение газа.

Промывка газа осуществляется в двух башнях. Первая промывная башня орошается 50–70% СК, а вторая – 15–30% СК.

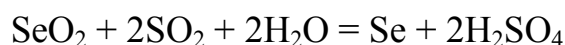
Первая промывная башня представляет собой полый скруббер, футерованный кислотоупорным кирпичом.

Применение полого скруббера связано с тем, что:

– если применять насадочный скруббер, то он будет забиваться огарковой пылью, в связи с чем будет повышаться гидравлическое сопротивление;

– в первой башне газ охлаждается с 350–400°C до 80–120°C и за счет резкого перепада температур насадка будет растрескиваться.

В первой башне происходит частичное улавливание As и Se. Оксиды Se восстанавливаются диоксидом серы до металлического Se.



Первая промывная башня может работать в двух режимах (табл. 3):

- 1) обычный;
- 2) испарительный.

Таблица 3

Режимы промывной башни

Обычный			Испарительный	
Параметр	$T_{\text{вх}}$	$T_{\text{вых}}$	$T_{\text{вх}}$	$T_{\text{вых}}$
$T_{\text{газ}}$	350–400	60–85	350–400	100–120
$C_{\text{к-ты}}$	60–65	62–70	50	52
$T_{\text{к-ты}}$	60	80	80	80

При обычном режиме охлаждение кислоты происходит в холодильнике. При испарительном холодильник отсутствует, а охлаждение проводится за счет испарения воды из кислоты, при этом в башне поддерживается более высокая температура и низкая концентрация СК.

Достоинства испарительного режима:

- 1) отпадает необходимость установки холодильника;
- 2) отвод тепла осуществляется за счет испарения большого количества воды. Пары воды конденсируются во второй башне, что приводит к увеличению размера капель тумана, при этом отпадает необходимость в установке увлажнительной башни между первой и второй ступенью электрофильтров.

Недостатки испарительного режима:

1) при испарительном режиме используется кислота с меньшей концентрацией (~50%), что увеличивает количество промывной кислоты. Эту кислоту в отделении абсорбции закрепляют до 92% и получают термическую СК, т. е. с применением этого метода выпуск улучшенной СК уменьшается;

2) кислота, вытекающая из первой башни, поступает в отстойник, где осаждается бедный селеновый шлам, содержащий 5–10% Se. Избыток кислоты из цикла первой башни поступает в абсорбционное отделение.

3) в первой промывной башне полностью поглощается SO_3 и концентрация СК возрастает. Для поддержания постоянной концентрации в цикл первой промывной башни подается 20–30% СК из цикла второй промывной башни;

4) после первой промывной башни газ поступает в насадочный скруббер (вторая промывная башня), который орошается 15–30% СК. За счет брызгоуноса из первой промывной башни концентрация СК в башне повышается. Для поддержания постоянной концентрации в цикл второй башни поступает 5% СК из цикла увлажнительной башни или вода. Во второй башне полностью происходит очистка газа от соединений селена, мышьяка, фтора;

5) за счет резкого охлаждения газа в первой и второй башне с 400 до 80°C происходит интенсивное образование тумана СК. Этот туман не улавливается в абсорберах, проходя все аппараты, и выходит в атмосферу, что ведет к загрязнению окружающей среды и увеличивает расходные коэффициенты по сырью. В связи с этим необходимо минимизировать образование тумана СК. Охлаждение газа можно провести без образования тумана. Для этого необходимо охлаждать газ медленно, при этом конденсация паров происходит на поверхности жидкости.

Образование тумана зависит от степени пересыщения пара – это отношение парциального давления паров воды к парциальному давлению насыщения:

$$\rho = \frac{P_{\text{парц}}}{P_{\text{насыщ}}}.$$

Туман образуется при определенной степени пересыщения (табл. 4).

Таблица 4

Зависимость степени пересыщения от температуры

Показатель	Значение			
Температура, °C	100	150	200	250
ρ	5,5	3,8	3,0	2,5

При медленном охлаждении туман не образуется, но возрастает объем аппаратов. Для очистки газа от тумана СК газ поступает на первую ступень мокрых электрофильтров.

Электрофильтр состоит из осадительных электродов, выполненных в виде сот, и коронирующих, выполненных из освинцованной проволоки. На электроды подается напряжение постоянного тока 70–100 кВ. Газ в электрофильтрах проходит снизу вверх со скоростью 0,5–0,6 м/с. Частицы тумана под действием высокого напряжения ионизируются, и приобретают заряд, и осаждаются на электродах. При последующих встряхиваниях электродов капли стекают в нижнюю часть электрофильтра и далее поступают в сборник кислоты, откуда подаются на установку по извлечению селена.

При резком охлаждении газа туман образуется на центрах кристаллизации мельчайших частиц металлического Se, поэтому шлам после электрофильтров и фильтрации конденсировавшейся кислоты содержит значительное количество Se (до 50%) и называется богатым.

Степень улавливания тумана зависит от размера его капель, а размер капель тумана, в свою очередь, зависит от концентрации кислоты. Для капель тумана соблюдается равенство

$$V_1 \cdot \rho_1 \cdot C_1 = V_2 \cdot \rho_2 \cdot C_2.$$

Пользуясь этим равенством, можно определить отношение диаметров частиц:

$$\frac{d_2}{d_1} = \sqrt[3]{\frac{C_1 \cdot \rho_1}{C_2 \cdot \rho_2}}.$$

С увеличением размера капель они воспринимают в электрофильтрах больший заряд и, соответственно, с большей силой притягиваются к осадительным электродам. Так, если принять концентрацию СК в первой промывной башне равной 70%, а в уловительной башне – 5%, то объем капли увеличится от первоначального объема V_1 до объема V_2 . Тогда отношение диаметров

$$\frac{d_2}{d_1} = \sqrt[3]{\frac{70 \cdot 1,67}{5 \cdot 1,032}} = 2,8.$$

Т. е. произойдет увеличение размера капель в 2,7 раза, что улучшит очистку. В связи с этим после первой ступени очистки газа от тумана в электрофильтре, где происходит выделение только крупных капель, газ увлажняют в увлажнительной башне, орошая 5% СК. При этом происходит увеличение размера оставшихся капель.

После увлажнительной башни газ поступает на вторую ступень мокрых электрофильтров, где происходит полная очистка от тумана.

В новых технологических схемах увлажнительная башня отсутствует, а увлажнение газа происходит за счет вбрызгивания воды в газопоток между первым и вторым электрофильтрами.

Извлечение селена

Схема баланса селена в производстве серной кислоты дана на рис. 6.

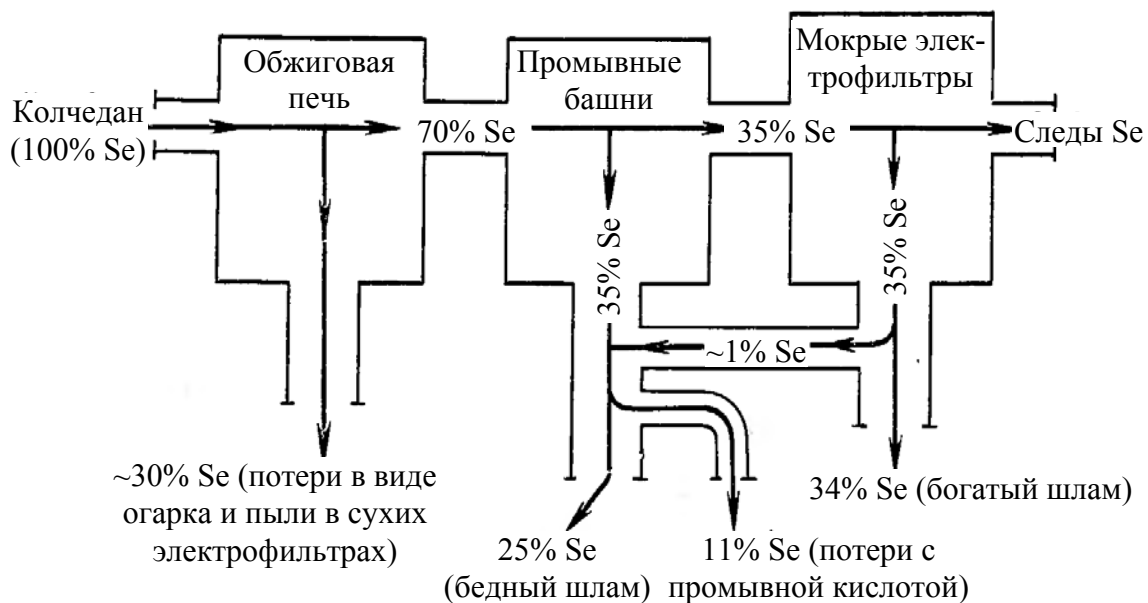


Рис. 6. Баланс селена

Se относится к редким и рассеянным элементам, и сернокислотная промышленность является его основным поставщиком. Количество Se в получаемом шламе зависит от количества его в колчедане или сере и от количества пыли, не уловленной в сухих электрофильтрах.

Лекция 5

ОСУШКА ОБЖИГОВОГО ГАЗА

После промывного отделения обжиговый газ насыщен парами воды. Содержание пара в газе зависит от температуры обжигового газа. Чем выше температура, тем большее количество воды поступает с газом. Температура воды после промывного отделения не должна превышать 35°C, так как при более высокой температуре количество паров воды в газе будет больше, чем нужно для связывания SO₃ и получения кислоты товарной концентрации.

Пары воды не оказывают вредного действия на катализатор, но при их наличии в контактном и абсорбционном отделении будет образовываться туман серной кислоты, что приведет к загрязнению окружающей среды. Туман серной кислоты может конденсироваться на поверхности газоходов и теплообменной аппаратуры, вызывая сильную коррозию металла. Особенно нежелательно содержание тумана в контактном отделении, так как пары кислоты реагируют с металлами с образованием сульфатов, способствующих спеканию контактной массы, что приводит к увеличению гидравлического сопротивления аппарата и понижению активности катализатора, поэтому газ перед контактным отделением подвергают осушке. Осушка осуществляется серной кислотой. Содержание водяных паров после осушки не должно превышать 0,08 г/м³.

Давление водяных паров над кислотой (табл. 5).

Таблица 5

Давление водяных паров над кислотой

Температура, °C	Содержание H ₂ O над серной кислотой, г/м ³	
	90%	95%
35	0,019	0,0016
40	0,028	0,00242
45	0,042	0,004
50	0,062	0,0094

С повышением температуры количество паров воды над кислотой повышается, а с повышением концентрации – понижается, т. е. при этом будет повышаться степень очистки, но при поглощении паров

воды серной кислотой выделяется большое количество тепла и часть кислоты испаряется. При охлаждении паров кислоты в объеме башни они конденсируются с образованием паров серной кислоты. С повышением концентрации орошаемой кислоты количество тумана увеличивается.

Содержание тумана, мг/м³ (табл. 6).

Таблица 6

Содержание тумана

Концентрация серной кислоты, %	Температура, °С	
	40	80
90	0,6	2
95	3	11
98	9	19

Осушка обжигового газа осуществляется кислотой с концентрацией 93%. Кислота с такой концентрацией обладает наименьшей температурой кристаллизации (–38°С) и является продукционной.

Осушка газа осуществляется в насадочных абсорберах, и очень важно, чтобы абсорбер имел наименьшие размеры, а объем его определялся поверхностью насадки. Поверхность насадки также зависит от концентрации кислоты. Чем она выше, тем меньшая поверхность насадки необходима для абсорбции паров воды. Наиболее интенсивное уменьшение поверхности насадки происходит при концентрации кислоты 93%.

Зависимость поверхности насадки от концентрации используемой кислоты (табл. 7).

Таблица 7

**Зависимость поверхности насадки
от концентрации используемой кислоты**

Параметр	Значение				
Концентрация кислоты, %	90	92	93	95	97
Поверхность насадки, м ²	1500	1240	1196	1114	1090

При абсорбции паров воды из обжигового газа наряду с поглощением паров воды происходит поглощение SO₂. Количество поглощенного SO₂ зависит также от концентрации кислоты и ее температуры.

Растворимость SO_2 в серной кислоте (табл. 8).

Таблица 8

Растворимость SO_2 в серной кислоте

Концентрация серной кислоты, %	Содержание SO_2 в кислоте, %
0	5,6
30	3,66
60	2,27
90	1,49
95	1,66

Поглощенный SO_2 выводится с продукционной кислотой, попадает в атмосферу, что приводит к загрязнению окружающей среды и увеличению расходных коэффициентов по сырью.

В связи с этим кислоту, которая после осушки поступает на склад, необходимо очищать от SO_2 . Очистка осуществляется путем продувки воздухом в отдувочной башне, при этом SO_2 из кислоты десорбируется и возвращается в процесс.

При получении олеума устанавливаются две сушильные башни: первая орошается 93%-ной кислотой, вторая – 95–97%-ной.

Технологическая схема сушильного отделения дана на рис. 7.

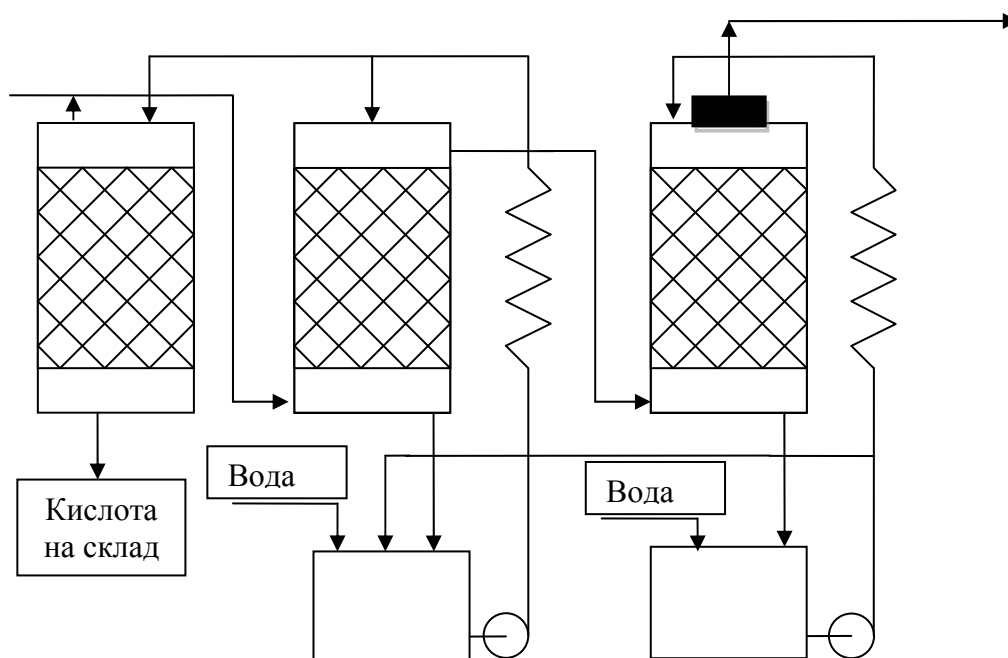


Рис. 7. Технологическая схема сушильного отделения

Обжиговый газ из промывного отделения поступает в первую сушильную башню, которая орошается 93%-ной кислотой. В первой башне абсорбируется 90% паров воды, кислота при этом разогревается. Ее охлаждение осуществляется в холодильнике. Температура кислоты, подаваемой на орошение, составляет 10°C. Температура кислоты на выходе из башни – 60°C. При поглощении паров воды кислота разбавляется, и для поддержания постоянной концентрации в цикл сушильной башни подается 98,3%-ная кислота из цикла моногидратного абсорбера. Часть 93%-ной кислоты передается в цикл моногидратного абсорбера. Избыточная 93%-ная кислота подается в отдувочную башню. Назначение этой башни:

1) разбавление обжигового газа воздухом до концентрации 7,5–8,0%. Такая концентрация является оптимальной для процесса окисления SO_2 в SO_3 ;

2) отдувка растворенного в кислоте газа SO_2 .

Отдувка осуществляется воздухом. Количество воздуха, поступающего в отдувочную башню, регулируется шибером. Все аппараты до контактного отделения работают под разряжением, поэтому для подачи воздуха достаточно открыть шибер.

После первой сушильной башни газ поступает во вторую сушильную башню, которая орошается 95–97%-ной кислотой. Для поддержания постоянной концентрации в цикл второй башни подается 98,3%-ная кислота из цикла моногидратного абсорбера, а избыток кислоты из второй башни поступает в цикл первой башни. После второй сушильной башни газ поступает в брызгоуловитель (насадка из колец Рашига) или фильтры, а далее – в контактное отделение. При изготовлении улучшенной кислоты холодильники и трубопроводы изготавливаются из легированной стали, а сборники и башни футеруются кислотоупорной керамикой. При получении технической кислоты трубопроводы и холодильники делают из чугуна или углеродистой стали.

Лекция 6

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ SO₂ В SO₃

Процесс окисления SO₂ в SO₃ описывается реакцией



Эта реакция гомогенная, обратимая, экзотермическая. $Q = 10\,142 - 9,26T$; T, K ($t = 400-700^\circ\text{C}$).

На равновесие влияют T, P, C .

Влияние давления. Поскольку реакция протекает с уменьшением объема, то процесс необходимо проводить при повышенном давлении. Однако процесс окисления в настоящее время осуществляют под атмосферным давлением по следующим причинам:

1) при проведении процесса под повышенным давлением значительно усложняется аппаратное оформление процесса;

2) на контактирование подается газ, содержащий 7,6–8,0% SO₂, около 11% O₂ и около 78% N₂. Если повысить давление, то 4/5 энергии будет тратиться на сжатие балластного газа N₂, а это экономически невыгодно. Применение повышенного давления становится оправданным лишь в том случае, если на стадии обжига и на стадии окисления SO₂ применять кислород или воздух, обогащенный кислородом. Однако это дорого.

Влияние температуры. Для определения зависимости X^* от K_p реакции необходимо установить их взаимосвязь.

$$X^* = \frac{P_{\text{SO}_2}}{P_{\text{SO}_3} + P_{\text{O}_2}}; \quad K_p = \frac{P_{\text{SO}_3}^*}{P_{\text{O}_2}^{1/2} \cdot P_{\text{SO}_2}}.$$

Если возьмем 1 моль смеси, обозначим $2/3a$ – мольную долю SO₂ в исходной смеси, b – мольную долю O₂ в исходной смеси, тогда можно определить равновесные / – / давления:

$$P_{\text{SO}_3}^* = P_{\text{общ}} \cdot \frac{a \cdot x^*}{1 - 1/2 a \cdot x^*}; \quad P_{\text{SO}_2} = P_{\text{общ}} \cdot \frac{a - a \cdot x^*}{1 - 1/2 a \cdot x^*};$$

$$P_{\text{O}_2}^* = P_{\text{общ}} \cdot \frac{b - 1/2 a \cdot x^*}{1 - 1/2 a \cdot x^*};$$

$$K_p = \frac{P_{\text{SO}_3}^*}{P_{\text{O}_2}^{*1/2} \cdot P_{\text{SO}_2}} = \frac{P_{\text{общ}} \cdot \frac{a \cdot x^*}{1 - 1/2a \cdot x^*}}{\left(P_{\text{общ}} \cdot \frac{b - 1/2a \cdot x^*}{1 - 1/2a \cdot x^*} \right)^{1/2} \cdot P_{\text{общ}} \cdot \frac{a - a \cdot x^*}{1 - 1/2a \cdot x^*}};$$

$$x^* = \frac{K_p}{K_p + \sqrt{\frac{1 - 1/2a \cdot x^*}{P_{\text{общ}}(b - 1/2a \cdot x^*)}}}.$$

Константу равновесия можно рассчитать по эмпирическому уравнению ($t = 390\text{--}650^\circ\text{C}$):

$$\lg K_p^0 = \frac{4907,5}{T} - 7,1552 \text{ Па}^{-0,5}.$$

Зависимость степени превращения от температуры (рис. 8).

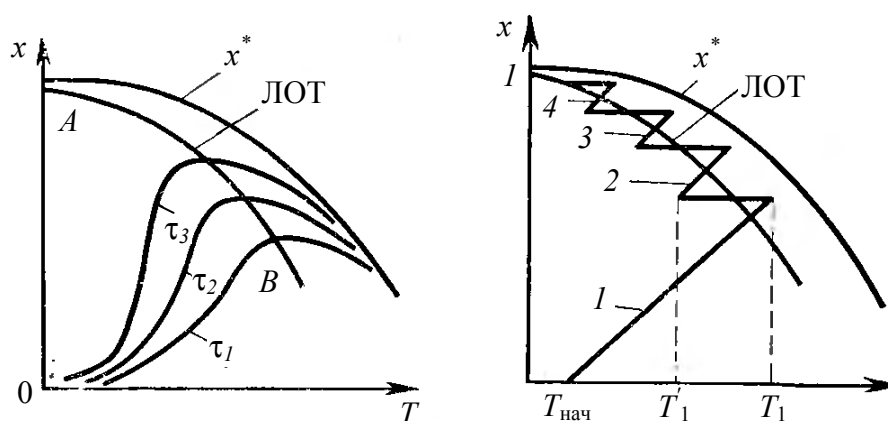


Рис. 8. Зависимость степени превращения от температуры

Для достижения высокой степени превращения процесс окисления необходимо проводить при низкой температуре, однако при этом следует продлить время контактирования.

Влияние концентрации SO_2 . Для увеличения x , т. е. смещения равновесия вправо, необходимо увеличивать концентрацию исходных реагентов или уменьшать концентрацию продуктов в реакции, т. е. производить отвод продуктов реакции из зоны реакции.

Концентрацию SO_2 в реальных аппаратах уменьшают по следующим причинам. Процесс окисления в промышленности протекает в адиабатических условиях, т. е. без обмена тепла с окружающей средой. При этом чем выше концентрация, тем больше температура на

выходе из слоя катализатора, а при $t > 650^{\circ}\text{C}$ начинает спекаться катализатор, и это ведет к уменьшению его активности. Поэтому в промышленных условиях в фильтрующем слое катализатора процесс окисления ведут при концентрации SO_2 7–9% об. В кипящем слое, где процесс может протекать в изотермических условиях, концентрация SO_2 может достигать 20%.

Кинетика процесса окисления. Скорость окисления SO_2 характеризуется константой скорости

$$k = k_0 \cdot e^{-E/RT}.$$

Энергия активации реакции окисления SO_2 в SO_3 очень велика, поэтому без катализатора реакция гомогенного окисления практически не идет, даже при высоких температурах.

В присутствии катализатора энергия активации понижается, что ведет к увеличению скорости гетерогенной каталитической реакции. В последнее время в качестве катализатора используются ванадийсодержащие контактные массы.

В настоящее время скорость реакции окисления SO_2 в SO_3 на ванадиевом катализаторе рекомендуется вычислять по следующей эмпирической формуле:

$$\sigma = \frac{dx}{d\tau} = \frac{P \cdot k}{a} \cdot \frac{b - 1/2a \cdot x}{1 - 1/2a \cdot x} \left\{ 1 - \left[\frac{x}{318,3 \cdot K_0(1-x)} \right]^2 \cdot \frac{1 - 1/2a \cdot x}{b - 1/2a \cdot x} \right\},$$

где x – достигаемая степень превращения, у. е; τ – время контакта, с; P – общее давление, Па; a , b – начальные концентрации SO_2 и O_2 в газовой смеси, у. е; k – константа скорости, Па/с; K_0 – константа скорости, $\text{Па}^{-0,5}$.

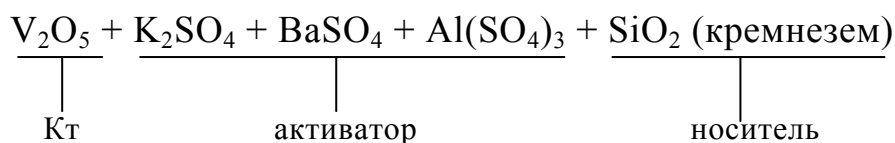
Для реакции окисления нет одной оптимальной температуры, это интервал температур. И для каждой x существует своя оптимальная температура. Поэтому для высокой интенсивности процесс необходимо начинать при высокой температуре, когда скорость велика, и заканчивать при низкой температуре. При этом достигается высокая степень превращения.

Катализаторы для окисления SO_2 . Самым активным катализатором для этой реакции является Pt, но она отравляется в 5000 раз сильнее, чем ванадиевый катализатор. По отношению к этой реакции каталитическую активность проявляют ванадийсодержащие вещества.

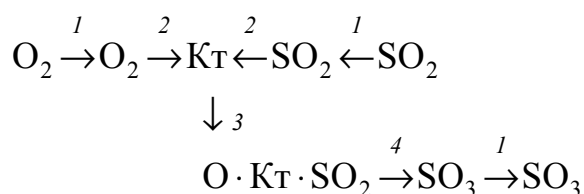
В настоящее время для данной реакции в качестве катализаторов применяют ванадийсодержащие контактные массы (БАВ, СВД, ИК, ОС, ЛТИ), а также контактные массы фирмы «Монсанто» (ЦП-110, ЛП-120).

Рассмотрим катализаторы и способы их получения.

БАВ – барий-алюмо-ванадиевый. Это осажденный катализатор. Активный компонент V_2O_5 , содержится 7–8%. Брутто-состав $V_2O_5 \cdot 12SiO_2 \cdot 0,5Al_2O_3 \cdot 2K_2O \cdot 3BaO \cdot 2KCl$.



Функциональная схема:



где 1 – диффузия; 2 – сорбция; 3 – образование комплекса; 4 – десорбция.

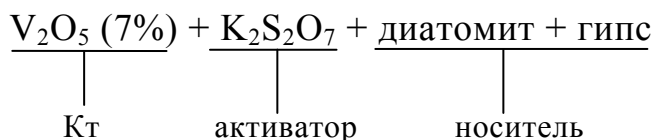
Этот катализатор после приготовления и прокалики требует насыщения SO_2 . Процесс насыщения осуществляется непосредственно в контактном аппарате. После загрузки катализатора в контактный аппарат подается газ с содержанием SO_2 0,1% и постепенно в течение 7–8 суток концентрация SO_2 увеличивается до 7,0–7,5%. При насыщении в газовую фазу выделяется хлор, что приводит к загрязнению окружающей среды.

Температура зажигания катализатора 420°C.

СВД – сульфо-ванадиево-диатомовая контактная масса.

Катализатор получают сухим способом. Содержание V_2O_5 7%.

Брутто-состав СВД: $V_2O_5 \cdot 2,7K_2O \cdot 0,6SO_3 \cdot 0,75CaO \cdot 25SiO_2$.



Катализатор получают смешением всех активных компонентов. Для этого *инфузорную* землю (SiO_2) смешивают с V_2O_5 , гипсом и пиросульфатом калия. После смешения в полученную массу добавляют воду, пасту отфильтровывают и подают на формовку. Полученная контактная масса, в отличие от БАВ, не требует насыщения SO_2 . Температура зажигания СВД и БАВ 420–440°C.

Катализаторы ИК (ИК-4, ИК-6) – институт катализа. Их получают смешением гидратированного SiO_2 , V_2O_5 . В этот катализатор вводят

соединения калия в виде пиросульфата калия. Его достоинство – низкая температура зажигания, равная 380°С.

Катализатор ТС – термостабильный. Его готовят по технологии, аналогичной получению СВД, но в процессе осаждения вводят переходные металлы, в частности цирконий, что приводит к увеличению термической стабильности. Температура спекания составляет 780°С.

Катализатор ТС и катализаторы с низкой температурой зажигания целесообразно применять на первом слое катализатора в качестве запалов.

Катализаторы ЛТИ. Этот катализатор применяется для контактных аппаратов с кипящим слоем катализатора. Его получают пропиткой шарикового силикагеля растворами солей ванадия с последующей сушкой и термообработкой.

Температура зажигания контактной массы зависит как от качества катализатора, так и от состава газовой смеси. Температура зажигания возрастает с уменьшением содержания кислорода в смеси.

В промышленных аппаратах активность ванадиевой контактной массы со временем снижается, поэтому катализатор полностью или частично заменяют каждые 3–5 лет.

Первый и последний слои катализатора в контактных аппаратах должны состоять из свежей контактной массы, при этом понижается температура зажигания первого слоя. Наличие же свежей контактной массы на последнем слое обеспечивает высокую общую степень превращения.

Контактные аппараты для окисления SO₂.

Требования к контактным аппаратам:

- в контактном аппарате должен обеспечиваться оптимальный технологический режим;
- степень превращения должна быть не ниже 89%;
- аппарат должен иметь низкое гидравлическое сопротивление;
- контактные аппараты должны работать в автотермичном режиме (т. е. тепло химической реакции используется для нагрева исходных реагентов до температуры зажигания катализатора, и подвод тепла извне не осуществляется);
- устойчивость в работе;
- простота конструкции и простота регулировки температурного режима;
- легкость загрузки и разгрузки катализатора;
- высокая тепловая инерция (аппарат должен долгое время сохранять тепло, т. е. должна быть хорошая теплоизоляция).

Аппараты одинарного контактирования бывают:

- 1) со встроенными промежуточными теплообменниками;
- 2) с выносными промежуточными теплообменниками;
- 3) с поддувом холодной реакционной газовой смеси и воздуха после нескольких слоев катализатора;
- 4) с кипящим слоем катализатора;
- 5) аппараты ОТС (отвод тепла серой).

1. Контактный аппарат с промежуточным охлаждением газов в теплообменниках (рис. 9).

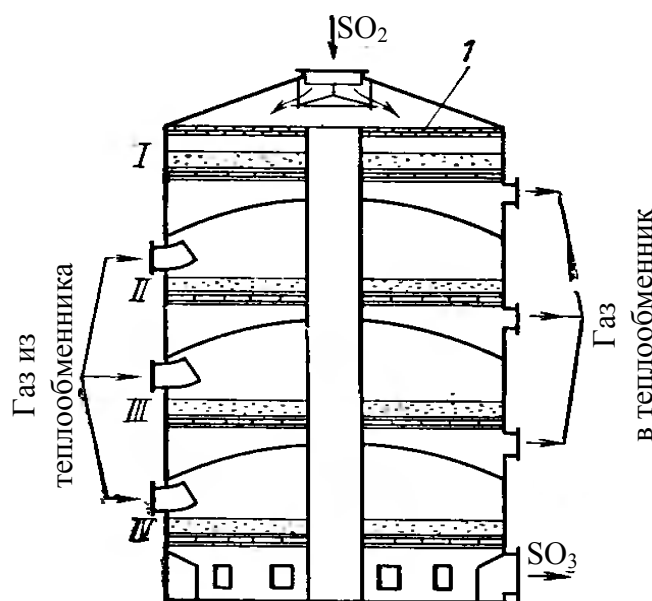


Рис. 9. Контактный аппарат с промежуточным охлаждением газов в теплообменниках

В полочном контактном аппарате с промежуточным теплообменником степень превращения достигает 98%. Дальнейшее увеличение количества слоев нецелесообразно, так как увеличение степени превращения будет незначительное, но резко увеличится гидравлическое сопротивление, расход катализатора и размеры аппарата. Эти контактные аппараты бывают как с внутренними (встроенными), так и с внешними (выносными) теплообменниками.

Недостатки аппарата со встроенным теплообменником:

- громоздкость;
- высокое гидравлическое сопротивление.

Для уменьшения гидравлического сопротивления аппарата охлаждения осуществляется в выносных теплообменниках. Для этого между слоями поставлены глухие перегородки.

2. Пятислойный контактный аппарат с поддувом холодной реакционной смеси после 1-го слоя катализатора (рис. 10).

Охлаждение газа осуществляется не в теплообменнике, а путем подвода в газовую смесь на выходе из первого слоя холодной газовой смеси.

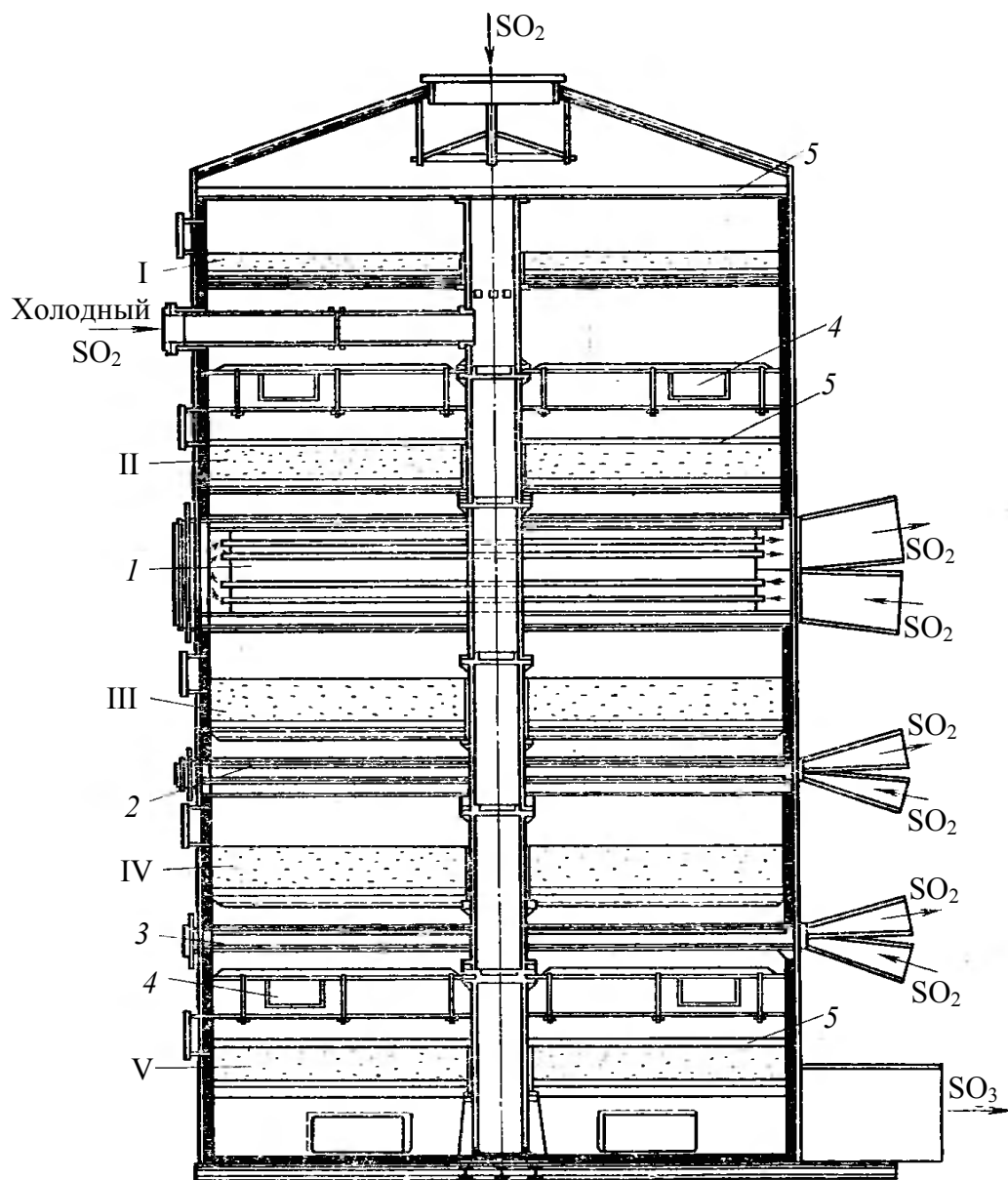


Рис. 10. Пятислойный контактный аппарат с поддувом холодной реакционной смеси после 1-го слоя катализатора

Достоинства: простота конструкции.

Недостатки: уменьшается x за счет ввода холодной реакционной смеси.

3. *Контактный аппарат с кипящим слоем катализатора* (рис. 11).

В аппаратах с плотным (фильтрующим) слоем катализатора нельзя произвести замену катализатора без его полной остановки, в этих аппаратах применяются крупные зерна катализатора (диаметром 5–6 мм), и поэтому процесс лимитируется внутренней диффузией.

В процессе работы катализатор слеживается и спекается. Всех этих недостатков лишены аппараты с кипящим слоем катализатора. В аппаратах с фильтрующим слоем катализатора концентрация SO_2 менее 8,5–9,0%. В аппараты с кипящим слоем можно подавать газ с концентрацией SO_2 менее 20%. Эти аппараты работают в изотермическом режиме, поэтому перегрев катализатора не происходит.

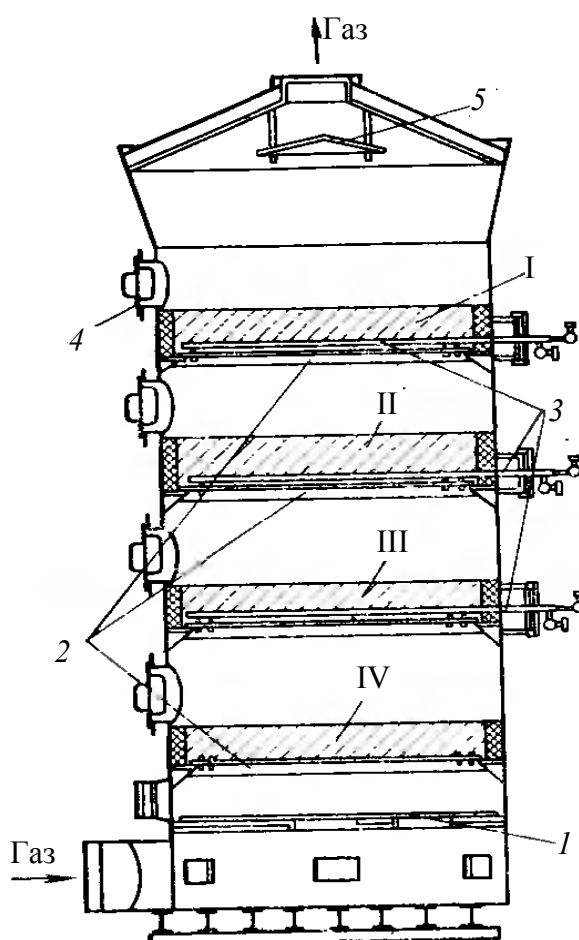


Рис. 11. Контактный аппарат с кипящим слоем катализатора

В аппараты с кипящим слоем можно подавать газ с температурой T_0 , которая на 50–80°C ниже температуры зажигания катализатора. При прохождении кипящего слоя за счет высокого коэффициента теп-

лопередачи температура газа резко повышается от температуры T_0 до T_1 , и процесс окисления протекает в изотермических условиях, при этом не происходит перегрева катализатора.

Недостатки аппарата:

- высокая истираемость катализатора;
- срок службы катализатора не превышает 2–3 мес.;
- повышенный расход энергии;
- за счет высокой истираемости катализатора газ загрязняется каталитической пылью.

4. Аппарат ОТС (рис. 12).

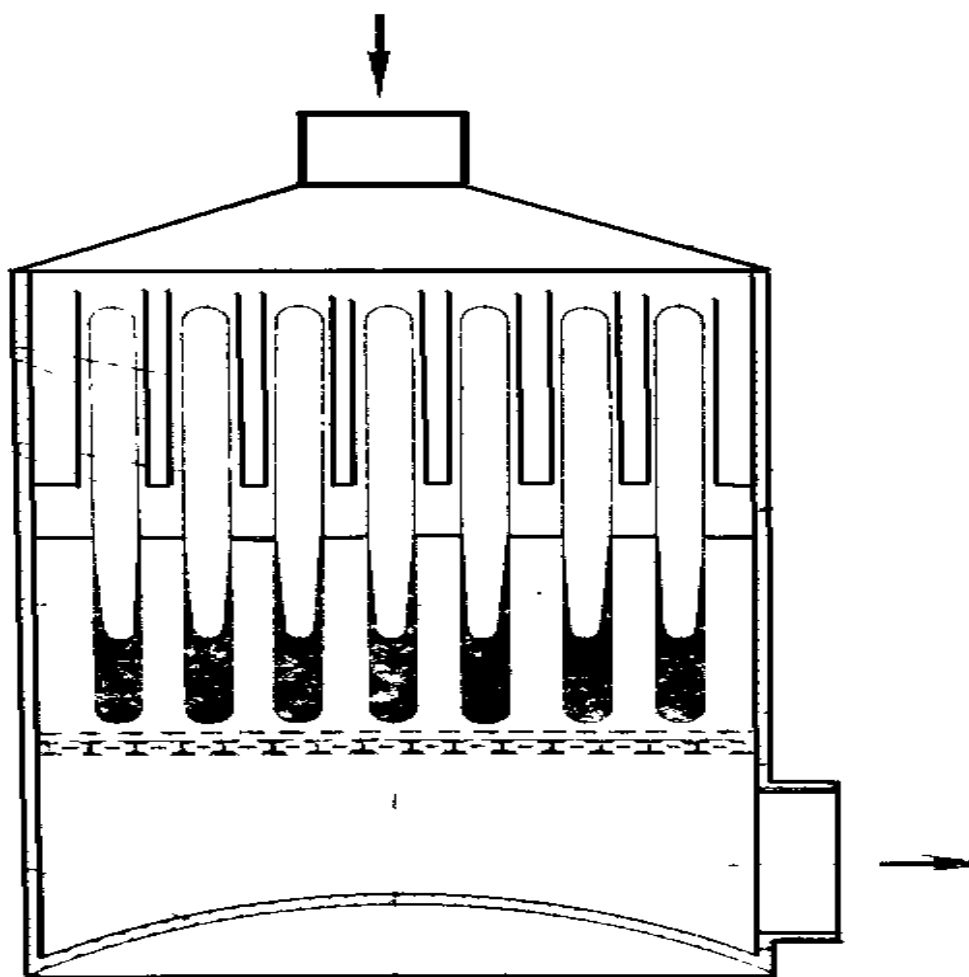


Рис. 12. Аппарат ОТС (отвод тепла серой)

В аппаратах ОТС в катализатор помещаются запаянные трубки, внутри которых находится сера. Обжиговый газ поступает в контактный аппарат и проходит в кольцевой зазор между запаянными трубками и гильзами, при этом газ в кольцевом зазоре нагревается за

счет набора тепла от парообразной серы, сера при этом конденсируется и по трубам стекает вниз ($T_{\text{кип}}$ серы 445°C), отвод тепла из катализатора происходит за счет кипения и испарения расплавленной серы. Расход металла в этих аппаратах меньше, чем в аппаратах с фильтрующим слоем.

Технологическая схема контактного отделения представлена на рис. 13.

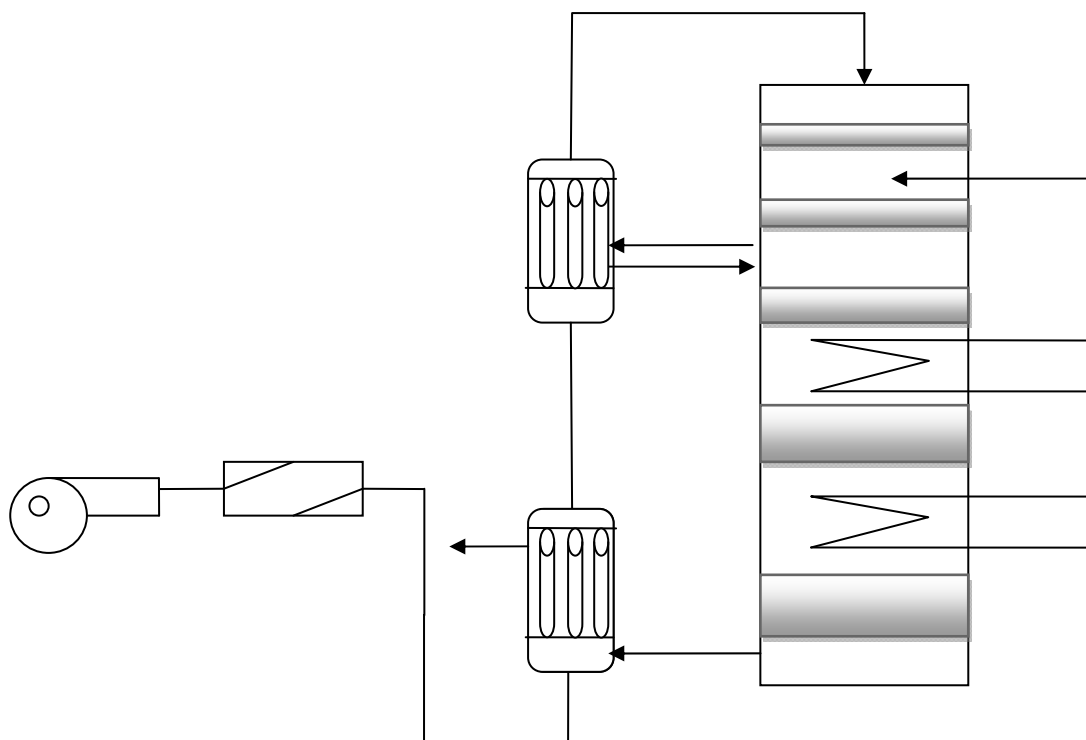


Рис. 13. Технологическая схема контактного отделения

Газ из сушильного отделения турбогазоводувкой подается в контактное отделение. Все аппараты до контактного отделения работают под разрежением, после – под давлением.

После газодувки газ проходит фильтр, где очищается от капель масла и кислоты, и разделяется на два потока: 70% газа проходит теплообменник после V слоя и выносной теплообменник после II слоя, в котором нагревается до температуры $420\text{--}440^{\circ}\text{C}$, и поступает на I слой контактного аппарата, концентрация SO_2 в газе составляет 7,5–8,0%. На I слой необходимо загружать катализатор с низкой температурой зажигания и высокой температурой спекания. Это позволяет увеличить концентрацию SO_2 в обжиговом газе, что приводит к увеличению степени превращения и скорости процесса. Степень превращения после I слоя составляет 70%, температура газа 600°C . Чем выше концен-

трация, тем меньше угол адиабаты и тем большая температура достигается в I слое катализатора. А 30% обжигового газа поступает во встроенный теплообменник после IV и III слоев, в котором нагревается до температуры около 220°C и поддувается после I слоя. За счет поддува холодного газа (220°C) температура газа после I слоя уменьшается до 480°C, но за счет подачи свежего газа и степень превращения уменьшается до 50%. После охлаждения газ поступает на II слой. Степень контактирования после II слоя 0,02, и температура газа составляет 550°C.

После II слоя газ выводится из контактного аппарата в выносной теплообменник, где охлаждается до температуры 460°C, и поступает на III слой. Степень окисления после III слоя составляет 0,92. После него газ охлаждается во встроенном теплообменнике до температуры 440°C и подается на IV. Степень превращения после IV слоя составляет 96%. Газ затем охлаждается во встроенном теплообменнике до температуры 420°C и поступает на V слой. Степень окисления после V слоя составляет 0,985, температура – 425°C. Дальнейшее увеличение количества слоев нецелесообразно, так как прирост степени превращения на последующих слоях будет незначительным, но при этом резко увеличиваются расход катализатора, гидравлическое сопротивление и размеры аппарата. На последний слой желательно загружать катализатор с низкой температурой зажигания, чтобы увеличить степень превращения.

Количество катализатора по слоям неодинаково и возрастает сверху вниз по следующим причинам: на I слое катализатора процесс протекает при высокой концентрации SO₂ и высокой температуре, за счет этого достигается высокая скорость процесса, и поэтому необходимо меньшее время контактирования газа с катализатором. На последних слоях скорость уменьшается, так как уменьшается температура газа, поэтому и требуется большее время контакта (больше времени пребывания газа в слое).

Срок службы катализатора при нормальной эксплуатации составляет 5–6 лет.

Лекция 7

АБСОРБЦИЯ SO₃

Последней технологической стадией процесса получения серной кислоты является абсорбция SO₃. Это обратимая экзотермическая гетерогенная реакция, протекающая с уменьшением числа газовых молей. Для сдвига равновесия вправо необходимо повысить давление, концентрацию SO₃ и уменьшить температуру. Если процесс абсорбции SO₃ осуществлять водой, то SO₃, взаимодействуя с парами воды, будет образовывать туман серной кислоты, который не улавливается в абсорберах.

При концентрации 98,3% серной кислоты образуется азеотропная смесь, и при этой концентрации состав пара равен составу жидкости. Наибольшей абсорбционной способностью обладает серная кислота с концентрацией 98,3%. При абсорбции серной кислоты с концентрацией менее 98,3% в газовой фазе над растворами такой кислоты будут находиться преимущественно пары воды и образовываться туман серной кислоты. Степень абсорбции зависит также от температуры. Для каждой концентрации серной кислоты существует критическая температура (табл. 9), при которой абсорбция не происходит.

Таблица 9

Зависимость концентрации СК от критической температуры

Параметр	Значение		
Концентрация серной кислоты, %	85	90	95
Критическая температура, °C	105	140	158

Скорость процесса абсорбции при концентрации серной кислоты 98,3% и выше описывается уравнением

$$v = k \cdot F \cdot \Delta c,$$

где k – коэффициент абсорбции; F – поверхность раздела фаз; $\Delta c = \Delta P \cdot P' - P^*$, где P' – парциальное давление SO₃; P^* – равновесное парциальное давление SO₃.

Парциальное давление SO₃ увеличивается за счет увеличения общего давления в системе или за счет увеличения концентрации SO₃, а равновесное парциальное давление можно уменьшить за счет понижения температуры в системе, поэтому процесс абсорбции желателен вести при более низкой температуре.

На процесс абсорбции олеумом большое влияние оказывает также температура. Чем ниже температура, тем большую концентрацию олеума можно получить при абсорбции.

Таблица 10

Зависимость концентрации олеума от температуры

Температура, °C	Концентрация олеума, % св. SO ₃
20	50
40	42
50	38
60	33
80	21
100	2

При получении олеума процесс абсорбции осуществляется олеумом с концентрацией 18–24%. При абсорбции олеумом не достигается высокая степень превращения (степень превращения составляет 50–60%).

Технологическая схема абсорбционного отделения показана на рис. 14.

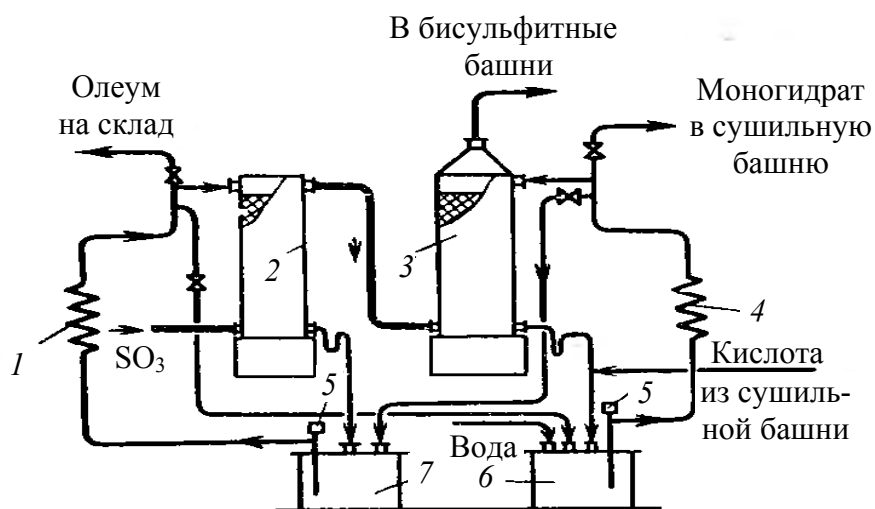


Рис. 14. Технологическая схема абсорбционного отделения:

- 1 – олеумный холодильник; 2 – олеумный абсорбер;
 3 – моногидратный абсорбер; 4 – моногидратный холодильник;
 5 – погружные насосы; 6 – сборник моногидрата; 7 – сборник олеума

Газ из контактного отделения с температурой более 220°C поступает в холодильник, где охлаждается до температуры 100–120°C. После этого газ поступает в олеумный абсорбер, который представляет собой насадочный скруббер, футерованный кислотоупорным кирпи-

чом. Трубопроводы и распределительные плиты выполнены из легированной стали при получении улучшенного олеума или из углеродистой стали при получении технического олеума. Олеумный абсорбер орошается 18–24%-ным олеумом. В олеумном абсорбере поглощается приблизительно 50% SO_3 . Концентрация олеума в цикле абсорбера постоянно растет, и для ее поддержания в цикл олеумного абсорбера подают кислоту из цикла моногидратного абсорбера, а избыток олеума отводится на склад.

После олеумного абсорбера газ поступает в моногидратный абсорбер. Он орошается кислотой с концентрацией 98,3%. Для поддержания постоянной концентрации в цикл моногидратного абсорбера подается 93%-ная кислота из цикла сушильных башен или вода. Избыток моногидрата подается в цикл олеумного абсорбера или сушильной башни. В процессе абсорбции серная кислота нагревается и перед подачей в абсорберы подается в холодильники. Степень абсорбции после моногидратного абсорбера составляет не менее 99,95%. Отходящие газы проходят фильтр-брызгоуловитель и подаются в отделение очистки отходящих газов.

Лекция 8

ПОЛУЧЕНИЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ ПРИРОДНОЙ СЕРЫ ПО КОРОТКОЙ СХЕМЕ

Самым перспективным сырьем для получения серной кислоты является самородная сера, которая практически не содержит вредных примесей, поэтому процесс очистки обжигового газа значительно упрощается.

Преимущества использования серы как исходного сырья:

1) при сжигании серы получают обжиговой газ с высокой концентрацией SO_2 (до 16%);

2) при сжигании серы концентрация O_2 в обжиговом газе выше, чем при сжигании других видов сырья. Главным недостатком использования серы как природного сырья является ее дороговизна по сравнению с другими видами сырья.

Блок-схема получения серной кислоты из природной серы по короткой схеме приведена на рис. 15.

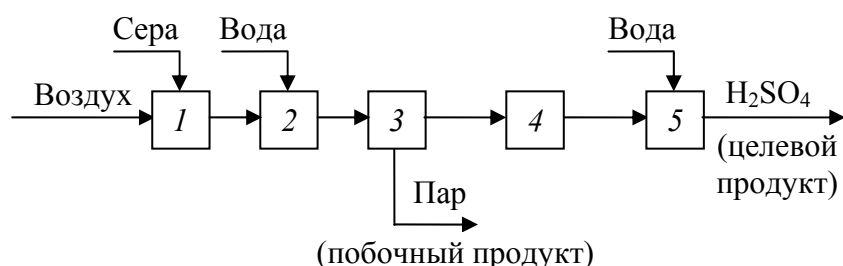


Рис. 15. Блок-схема получения серной кислоты:

1 – осушка воздуха; 2 – сжигание серы; 3 – охлаждение газа;
4 – окисление; 5 – абсорбция

Перед тем как сжечь, серу необходимо расплавить. На некоторые предприятия железнодорожным транспортом в специальных цистернах доставляют уже расплавленную серу. Существуют и печи для сжигания твердой серы.

Технологическая схема плавления серы показана на рис. 16.

Комовая сера грейферным краном подается в плавилку ($T_{\text{пл}} = 112,8^\circ\text{C}$). За счет подачи пара в паровые резистры сера плавится и стекает в приемный сборник. В нем сера отстаивается от битума и других гетерогенных примесей и погружным насосом подается в от-

стойник, где происходит ее дальнейшее отстаивание. После отстойника сера подается в дисковый фильтр с 10–12 дисками и тарелками, на которые натянута металлическая сетка из легированной стали.

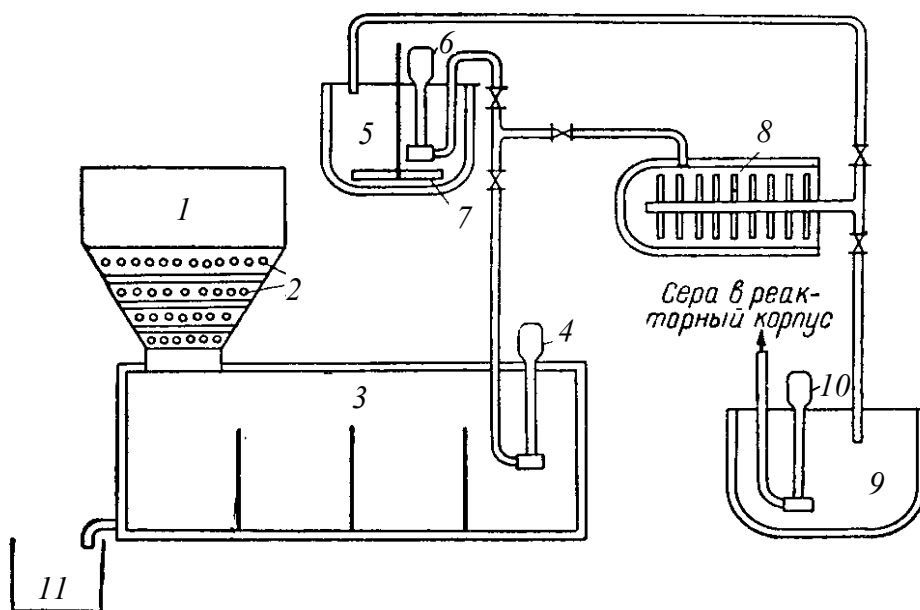


Рис. 16. Технологическая схема плавления серы:
1 – бункер-плавилка; 2 – плавильные элементы; 3 – сборник
и отстойник расплавленной серы; 4, 6, 10 – погружные насосы;
5 – бачок-смеситель; 7 – мешалка; 8 – дисковый фильтр;
9 – сборник фильтрованной серы; 11 – грязевик

Предварительно из смесителя в фильтр подаются серосодержащий диатомит и известь, при прохождении через фильтр диатомит осаждается на сетках и создает фильтрующий слой. После нанесения фильтрующего слоя через него подается расплавленная сера. Происходит удаление из нее остатка механических примесей и битума.

Расплавленная сера содержит незначительное количество серной кислоты, которая вызывает коррозию серопроводов и других аппаратов, поэтому при нанесении пористого фильтрующего слоя в смеситель добавляют известь, и при фильтрации серы осуществляется нейтрализация свежей кислоты.

Температура расплавленной серы поддерживается в пределах 130–140°C. При такой температуре молекула расплавленной серы состоит из 8 атомов, объединенных в кольцо, а расплавленная сера обладает минимальной вязкостью. При поднятии температуры свыше 150°C кольца раскрываются, образуя цепи, и вязкость серы резко повышается. При фильтрации серы за счет присутствующего битума

гидравлическое сопротивление фильтра увеличивается. После этого фильтр очищают. Время работы такого фильтра составляет 15–24 ч. Битум является нежелательной примесью в сере, так как продукты его неполного сгорания после печи попадают в контактный аппарат, где осаждаются на катализатор, что приводит к снижению каталитической активности. При горении битума также образуются пары воды; после печи они попадают в контактное отделение и приводят к образованию тумана серной кислоты. Битум после отстойника содержит более 50% серы и применяется в дорожном строительстве при получении асфальта. Очищенная сера поступает в сборник, из которого подается на сжигание в печь.

Если сера содержит вредные примеси, например газовая сера, то технологическая схема получения из нее серной кислоты практически не отличается от схемы, работающей на колчедане.

Сжигание серы

Процесс горения серы состоит из двух стадий:

- испарение серы;
- горение серы.

Процесс горения серы начинается при 300°C, но скорость резко увеличивается с повышением температуры. При температуре выше 1100°C наблюдается скачкообразное увеличение скорости горения серы.

Капля серы при высокой температуре распадается (взрывается). При температуре выше 1100°C наряду с горением серы в печах происходит окисление азота воздуха с образованием NO. Наиболее интенсивно этот процесс протекает при температуре 1300°C. Оксиды азота являются нежелательными примесями, так как серная кислота не должна содержать оксидов азота более 0,005%. Количество образующегося NO увеличивается с увеличением времени горения серы. Поэтому оно должно быть минимальным.

Для сжигания расплавленной серы применяют в основном два вида печей:

- 1) горизонтальную форсуночную;
- 2) циклонную.

Горизонтальная форсуночная печь представляет собой цилиндр, футерованный жаростойким кирпичом диаметром 3,0–3,5 м, длиной 10–13 м. Температура в печи 1100°C. Концентрация SO₂ на входе 14–15%. В печи имеются две перегородки, устанавливаемые для улучшения пути продуктов горения и для более полного смешения.

Недостатки: громоздкость. За счет большого пребывания продуктов горения в печи происходит окисление азота.

Содержание азота в производственной кислоте нормируется, следовательно, это нежелательный процесс.

С целью снижения содержания оксидов азота в производственной кислоте на некоторых предприятиях процесс сжигания серы осуществляют в двух печах. В первой печи серу сжигают частично, и в продуктах горения кроме кислорода, азота и диоксида серы содержатся пары серы. Температура в печи поддерживается не выше 1000°C . После первой печи газ поступает в котел-утилизатор, где охлаждается до температуры $500\text{--}600^{\circ}\text{C}$, а затем – во вторую печь, где происходит дальнейшее сгорание серы. При двухступенчатом сгорании серы NO практически не образуется.

Циклонная печь представлена на рис. 17.

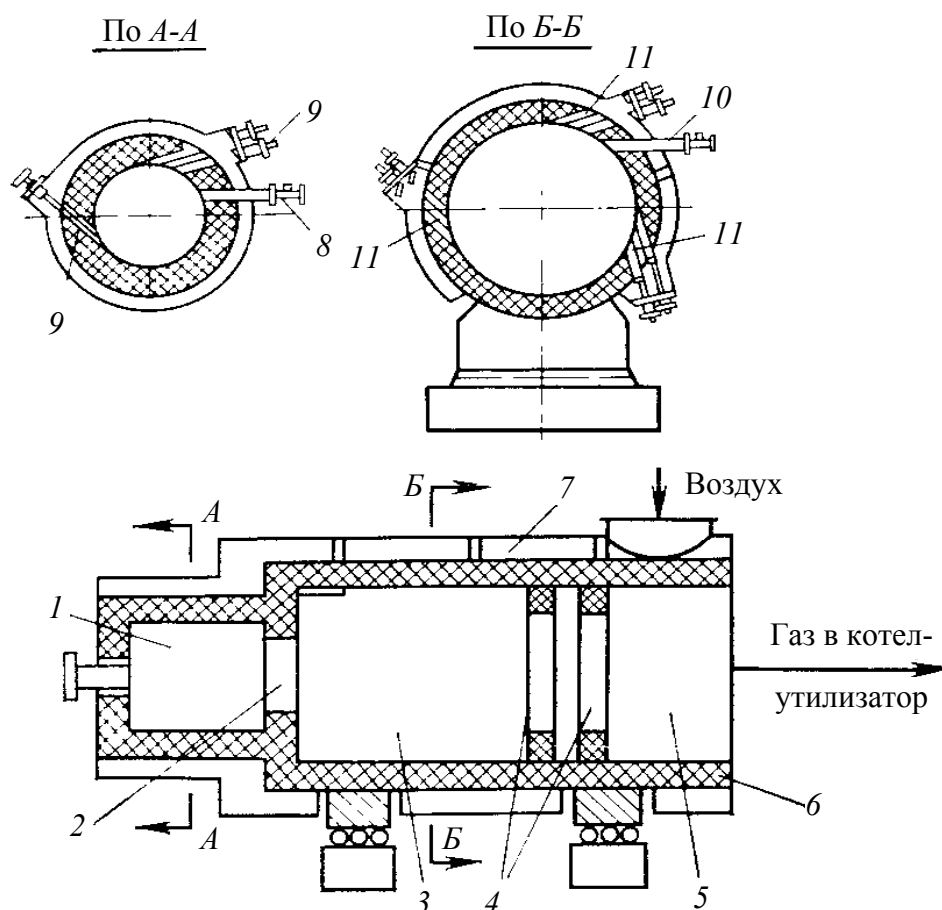


Рис. 17. Циклонная печь:

1 – форкамера; 2, 4 – пережимные кольца; 3, 5 – камеры дожигания;
6 – футеровка; 7 – воздушный короб; 8, 10 – форсунки для подачи серы;
9, 11 – сопла для подачи воздуха

Циклонная печь состоит из камеры смешения и камеры сгорания. Воздух и сера в печь подаются тангенциально. За счет такого ввода смесь приобретает вращательное движение, при этом скорость достигает 100–110 м/с и происходит быстрое смешение паров серы и воздуха и сжигание серы. В таких печах достигается высокая интенсивность протекания процесса, расход материала уменьшается в 4–5 раз, а реакционный объем уменьшается в 20 раз. Вероятность проскока сублимированной серы в этих печах меньше, чем в горизонтальных форсуночных печах. За счет малого времени пребывания в реакционной зоне печи содержание оксидов азота в газе незначительное. Концентрация SO_2 в газе достигает 16% об., температура в печи 1300°C.

Технологическая схема производства серной кислоты дана на рис. 18.

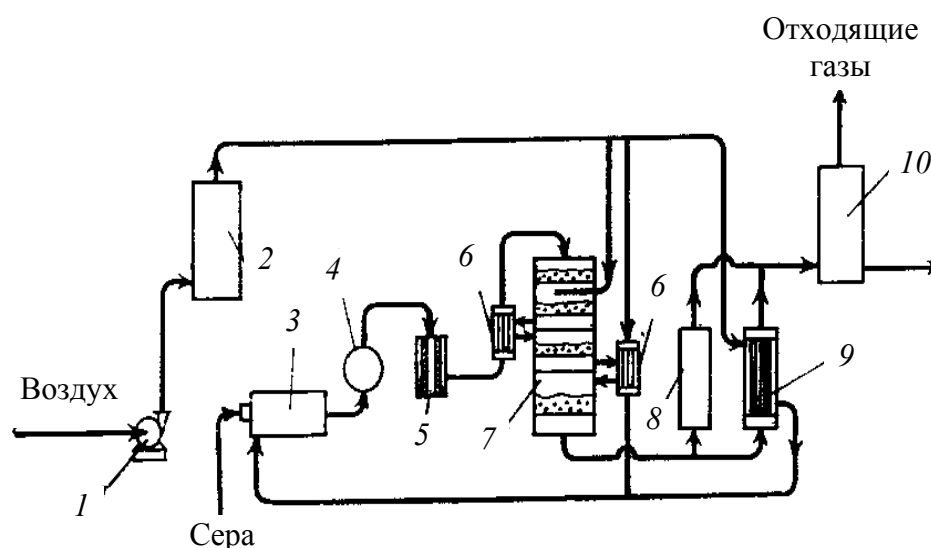


Рис. 18. Технологическая схема плавления серы (короткая):
 1 – воздуходувка; 2 – сушильная башня; 3 – печь; 4 – котлы-утилизаторы;
 5 – газовый фильтр; 6 – теплообменники; 7 – контактный аппарат;
 8 – подогреватель воды; 9 – подогреватель воздуха;
 10 – моногидратный абсорбер

Атмосферный воздух поступает в сушильную башню, которая орошается 93%-ной серной кислотой. Для поддержания постоянной концентрации в циклонные башни вводят 98%-ную серную кислоту из цикла моногидратной абсорбции, а избыток кислоты частично подается в цикл моногидратного абсорбера и на склад. После башни осушенный воздух с содержанием влаги менее 0,01% поступает в брызгоуловитель, где очищается от брызг кислоты, и турбогазовдувкой подается в печное отделение. Аппарат 2 работает под разрежением. Все остальные аппараты работают под давлением. Осушенный от масла

воздух поступает в печь сжигания серы. Форсунки для распыления расплавленной серы обогреваются паром. При нормальном режиме работы печи пар наоборот охлаждает форсунки и температура расплава серы поддерживается порядка 140–145°C, так как при более высокой температуре повышается вязкость расплава серы и при этом происходит нарушение режима распыления и горение серы. За счет каталитического действия футеровки печи часть SO_2 окисляется до SO_3 . Содержание SO_3 в газе не превышает 0,1%. После печи газ проходит испарительную часть котла-утилизатора, где охлаждается до 450–500°C и поступает на I слой контактного аппарата. Для уменьшения длины газохода I и II слои каталитической контактной массы расположены в нижней части контактного аппарата. Перед I слоем контактной массы газ разбавляется осушенным воздухом до концентрации SO_2 , равной 8,0–8,5% об. Температура газа, подаваемого на I слой, 430–440°C.

Степень превращения на I слое достигает 65%, температура 600–605°C. Степень превращения после II слоя достигает 80–82%. Газовая смесь после II слоя поступает в выносной теплообменник, где охлаждается до 450°C, и поступает на III слой. Степень превращения после III слоя 90–92%, и температура газа составляет 480–490°C. Охлаждение газа после III и IV слоев осуществляется за счет подачи холодного осушенного воздуха. При этом увеличивается концентрация кислорода, что способствует повышению общей степени превращения. Общая степень превращения составляет 98,3%. Далее газ поступает в абсорбционное отделение. При производстве серной кислоты из серы, содержащей большое количество битума, концентрация паров воды в обжиговом газе превышает 0,01%. Наряду с этим сера в своем составе содержит битум и другие флотореагенты, при горении которых также образуется вода. При повышенном содержании воды в абсорбционном отделении образуется туман серной кислоты, что приводит к загрязнению окружающей среды и увеличению расходных коэффициентов по сырью. В этом случае для уменьшения количества тумана процесс абсорбции SO_3 осуществляют в одном моногидратном абсорбере и применяют режим горячей абсорбции. При этом режиме температура кислоты, поступающей на абсорбцию, составляет 80–90°C, а на выходе 100–120°C. За счет повышения температуры уменьшается степень пересыщения парами воды и кислоты. При этом конденсация паров осуществляется не в объеме с образованием тумана кислоты, а на поверхности насадки. Применение горячего режима позволяет значительно сократить образование тумана и повысить расходные коэффициенты.

Лекция 9

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Серная кислота в больших количествах используется как водоотнимающее средство, и при этом отходом является разбавленная серная кислота, которая может концентрироваться до 98,3%. В газовую фазу переходят преимущественно пары воды и незначительное количество паров кислоты.

При концентрировании серной кислоты тепло необходимо подводить:

- для нагрева серной кислоты до температуры кипения;
- для дегидратации серной кислоты;
- на испарение воды;
- для компенсации потерь тепла в окружающую среду.

Для концентрирования используют концентраторы двух типов.

1. С внутренними теплообменниками, где подвод осуществляется за счет непосредственного соприкосновения кислоты с топочными газами.

Достоинства: высокий коэффициент теплопередачи, низкий расход энергии.

Недостатки: загрязнение кислоты продуктами горения топлива.

2. Аппараты с внешним нагревом. В них нагрев кислоты осуществляется топочными газами через стенки аппарата.

Достоинства: высокая чистота получаемой кислоты. Она не загрязняется продуктами горения топлива.

Недостатки: низкий коэффициент теплопередачи и повышенный расход топлива.

Конструкции аппаратов первого типа. Барботажный концентратор (рис. 19).

По устройству он аналогичен барботажному конденсатору.

Разбавленная кислота с концентрацией 68% поступает в третью камеру и по специальным каналам протекает во вторую и первую камеру барботажного концентратора.

Топочный газ с температурой 900°C поступает в первую камеру и барботируется через слой кислоты, за счет высокой температуры кислота выпаривается, и концентрация кислоты на выходе из первой камеры составляет 93–94%.

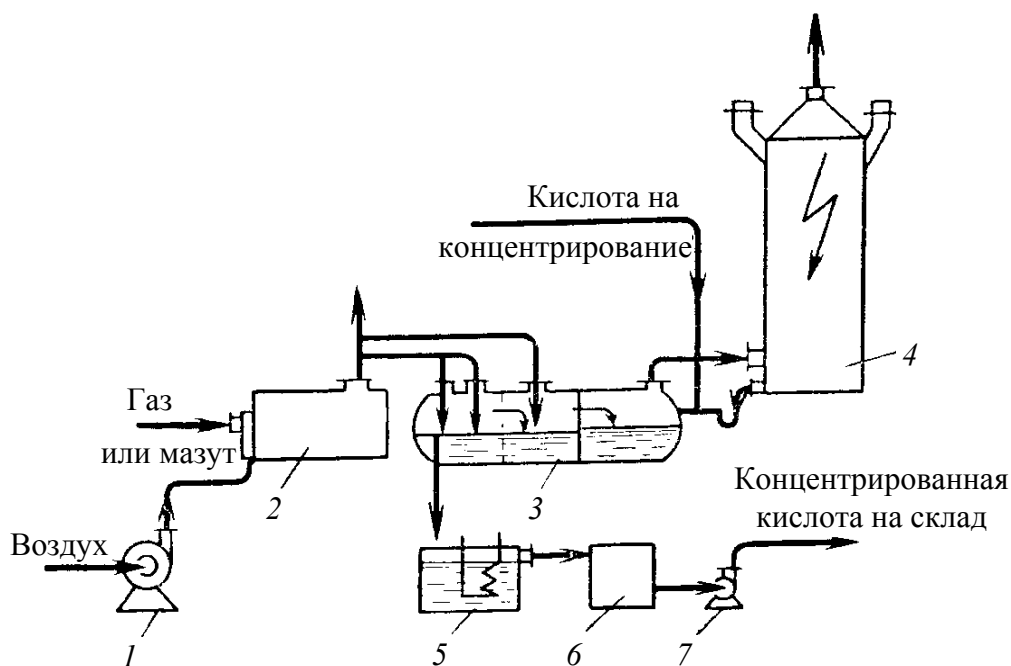


Рис. 19. Барботажный концентратор:

1 – воздуходувка; 2 – топка; 3 – барботажный концентратор;
4 – электрофильтр; 5 – холодильник; 6 – сборник продукции; 7 – насос

Газ из первой камеры с температурой 250°C поступает во вторую, где барботируется через слой кислоты. Концентрация кислоты во второй камере составляет 75–80%. За счет разного охлаждения газов в первой и второй камерах происходит конденсация паров серной кислоты в объеме и образование тумана серной кислоты, содержание которого составляет $10\text{--}20\text{ мг/м}^3$. Выделение тумана из газа – сложный дорогостоящий процесс, поэтому в промышленности его не применяют. В камерах происходит медленное охлаждение газов, концентрирование серной кислоты идет не в объеме, а на поверхности, таким образом, концентрирование кислоты в пятикамерных концентраторах можно провести без образования тумана.

Изменение температуры и концентрации кислоты в пятикамерном концентраторе

Пятикамерные концентраторы не нашли широкого применения из-за громоздкости. Уменьшения количества товарной серной кислоты можно достичь также за счет изменения подачи топочных газов в концентратор. Если топочные газы подавать не только в первую камеру, но и во вторую, и в третью, то можно уменьшить степень пересыщения паров кислоты. Количество тумана при этом значительно уменьшится.

Распределение горячего газа по камерам приведено в табл. 11.

Таблица 11

Распределение горячего газа по камерам

Номер камеры			Содержание тумана, г/м ³
1	2	3	
100	—	—	40
52	27	16	9
38	46	22	

Главный недостаток барботажных концентраторов – громоздкость.

Процесс испарения воды из кислоты можно значительно интенсифицировать за счет увеличения поверхности соприкосновения кислоты с газом.

Концентратор с трубами Вентури показан на рис. 20.

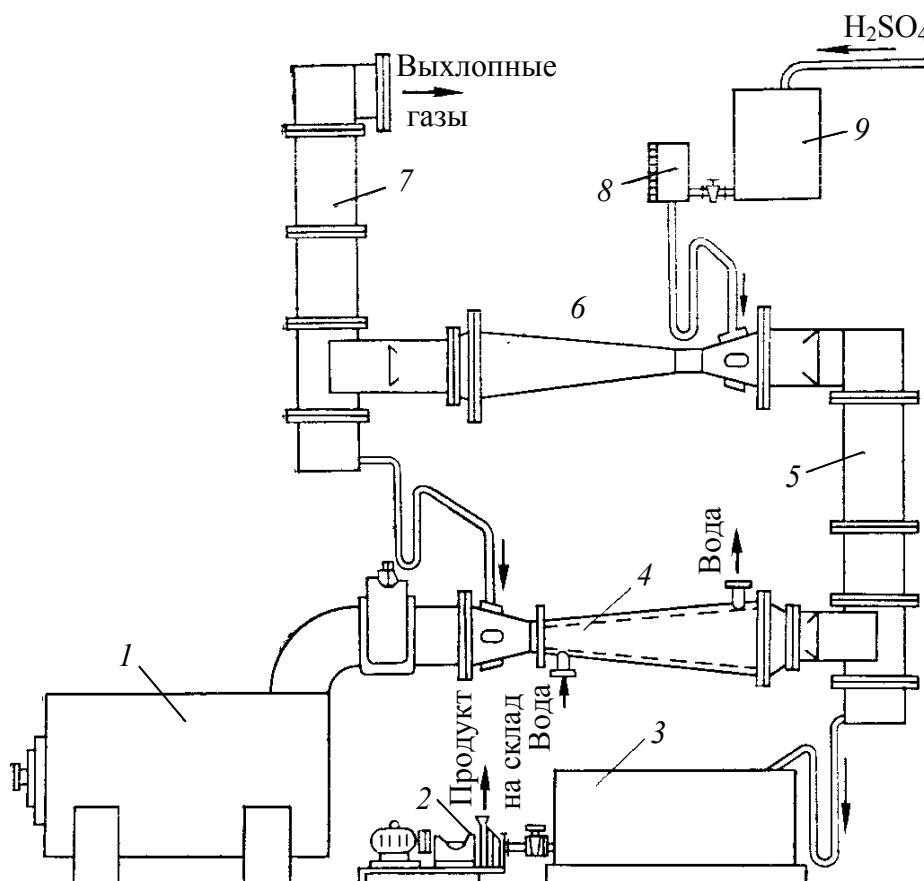


Рис. 20. Концентратор с трубами Вентури:

1 – топка; 2 – насос; 3 – холодильник кислоты;

4 – труба Вентури (концентратор); 5, 7 – циклоны-сепараторы;

6 – труба Вентури (туманоуловитель); 8 – дозатор; 9 – напорный бак

Разбавленная кислота поступает в первый аппарат Вентури, где за счет топочных газов, выходящих из циклонного сепаратора, распыляется на мелкие капли, так как скорость газа в сопле 50–100 м/с. За счет большой поверхности капель кислоты происходит ее интенсивное испарение, а концентрация кислоты при этом повышается до 80–85%. Капли кислоты поступают в циклонный сепаратор, где отделяются от газов и попадают во вторую трубу Вентури, в которую подаются топочные газы с температурой 1000°C. Так как происходит интенсивное испарение воды из кислоты и капли кислоты непродолжительное время соприкасаются с топочными газами с высокой температурой, то термическое разложение кислоты практически не происходит. За счет подачи газа с более высокой температурой происходит значительное уменьшение расхода топлива.

Концентрация кислоты во второй трубе повышается до 93–94%, и капли кислоты улавливаются в аппарате, и кислота после охлаждения поступает на склад. Трубы Вентури применяются при скоростях газа не более 100 м/с. При скоростях более 100 м/с размер капель уменьшается, а их поверхность увеличивается, как увеличивается и интенсивность испарения. Но мелкие капли кислоты будут плохо улавливаться циклонным сепаратором, и для более полного их улавливания необходимо устанавливать специальные фильтры, что усложнит процесс. В данных установках в качестве топлива целесообразно использовать природный газ, так как при сжигании мазута происходит загрязнение кислоты продуктами неполного его сгорания. Очень важно, чтобы кислота не содержала органических примесей, потому что при их наличии происходит термическое восстановление кислоты. При наличии оксидов азота NO_x значительно увеличивается коррозионная активность.

Конструкции аппаратов второго типа (рис. 21).

Реторта выполнена из хромистого чугуна. Обогрев реторты осуществляется с помощью специальных горелок, в которые подается газ и воздух. В реторту заливают предварительно 98%-ную серную кислоту. Разбавленная кислота поступает в насадочную колонну для использования тепла топочных газов. Стекая вниз, кислота частично упаривается до концентрации 80–85% и насосом подается в дефлегматорную колонну. Она состоит из нескольких тарелок. Пары кислоты поступают на нижнюю тарелку, и происходит конденсация.

Главным недостатком установок с внутренним обогревом является загрязнение кислоты продуктами неполного сгорания топлива. При соприкосновении кислоты с газами при высоких температурах проис-

ходит термическое разложение кислоты и ее восстановление до SO_2 (2–3%-ной кислоты).

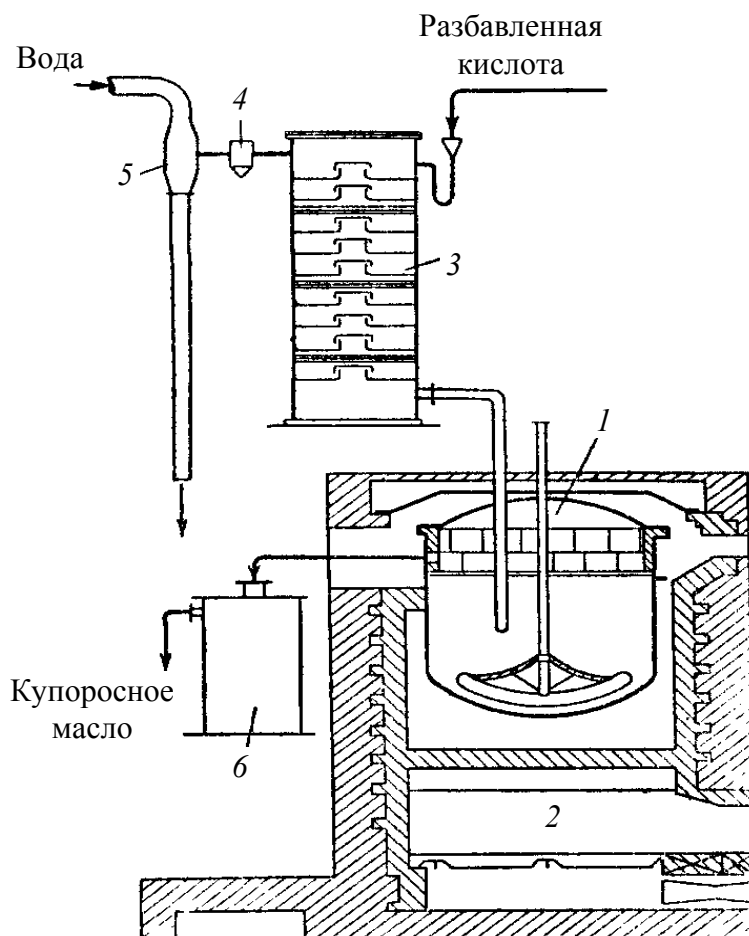


Рис. 21. Реторта:

1 – реторта; 2 – топка; 3 – дефлегматорная колонна; 4 – ловушка;
5 – конденсатор; 6 – холодильник купоросного масла

В устройствах же с внешним обогревом не происходит соприкосновение кислоты с топочными газами и, соответственно, ее загрязнение.

Серная кислота. При конденсации выделяется большое количество тепла и происходит испарение серной кислоты. Пары кислоты поступают на вторую тарелку, где вновь происходит конденсация. Концентрация кислоты по мере прохождения вверх будет уменьшаться, и с последней тарелки будут выделяться только пары воды, содержащие небольшое количество кислоты. Эти пары поступают в конденсационную колонну, где с помощью воды происходит их конденсация и кислая вода поступает на нейтрализацию.

Недостатки таких установок:

- 1) невысокий коэффициент использования тепла;

2) невозможность концентрировать кислоту, содержащую растворимые соли и другие примеси, так как при концентрировании происходит осаждение примесей на внутреннюю часть реторты;

3) невозможность использования концентрированной кислоты, содержащей оксиды азота, так как эти растворенные оксиды увеличивают коррозионную активность.

Установки концентрирования, работающие под вакуумом

93%-ная кислота при атмосферном давлении кипит при 340°C, при понижении давления температура кипения понижается.

Применение вакуума при концентрировании кислоты позволяет понизить температуру и расход топлива, интенсифицировать процесс, но в этих установках повышается расход энергии на создание и поддержание вакуума.

В установках целесообразно концентрировать кислоту, содержащую органические примеси; за счет низкой температуры кипения загрязненная кислота не восстанавливается, поэтому не происходит загрязнение окружающей среды сернистыми соединениями.

Установка, работающая под вакуумом периодического действия (рис. 22).

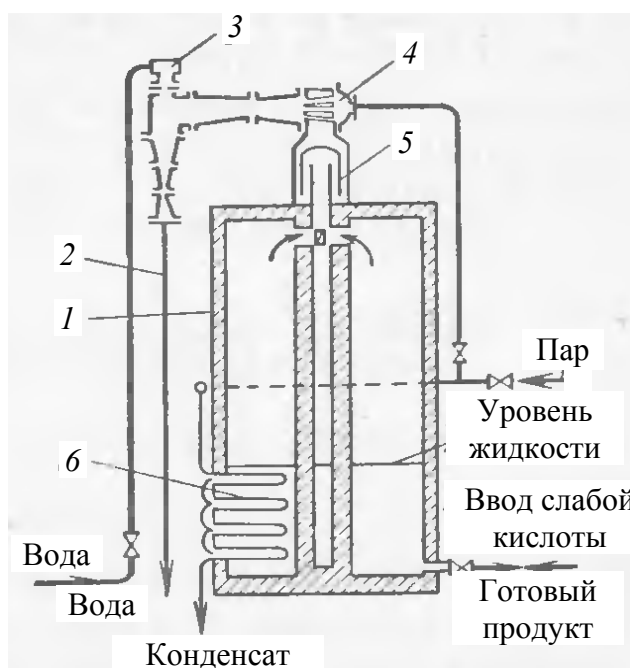


Рис. 22. Установка, работающая под вакуумом:
1 – корпус; 2 – барометрическая труба;
3 – конденсатор; 4 – эжектор; 5 – брызгоуловитель;
6 – трубы, согреваемые паром

Разбавленная кислота подается периодически в корпус концентратора, выполненный из легированной стали. Нагрев кислоты осуществляется паром. После нагрева до температуры 150°C включают паровой эжектор, с помощью которого создается разрежение до 70 мм. рт. ст. После этого включается водяной эжектор. При этом кислота закипает и упаривается. Для лучшего перемешивания через барботер подается воздух. При достижении концентрации кислоты 93–94% эжектор выключают и кислоту передают на склад.

Получение олеума высокой концентрации и 100%-ного SO₃

По обычной технологической схеме можно получить олеум с массовой долей свободного SO₃ 35–40%. Концентрация олеума зависит от концентрации SO₃ в газе и температуры. Чем ниже температура абсорбции, тем большую концентрацию олеума можно получить (табл. 12).

Таблица 12

Зависимость массовой доли SO₃ от температуры

Температура, °C	Массовая доля SO ₃ в олеуме
20	50
30	45
40	42
50	38
60	33
70	7

С понижением температуры или повышением концентрации уменьшается количество получаемого олеума. При получении 18–20% олеума в олеумном абсорбере абсорбируется 50% SO₂, при получении 30% олеума в олеумном абсорбере абсорбируется 15–30% SO₃.

10% SO₃ можно получить тремя способами:

1) отгонку SO₃ осуществляют из олеума в трех последовательно расположенных ретортах, которые обогреваются топочными газами. Концентрация олеума понижается и подается в абсорбционное отделение, а газообразный SO₃ конденсируется и хранится в специальных резервуарах.

Главным недостатком этого способа является высокий расход топлива, поэтому метод не нашел широкого применения;

2) 100% SO₃ получают при сжигании серы и окислении чистым кислородом;

3) 100% SO_3 получают из олеума (10%), нагрев и отгонку SO_3 осуществляют газом, выходящим из контактного аппарата с температурой 250–400°C. По этому способу происходит утилизация тепла окисления SO_2 в SO_3 и значительно понижаются расходные коэффициенты и энергозатраты.

Схема получения 100% SO_3 (рис. 23).

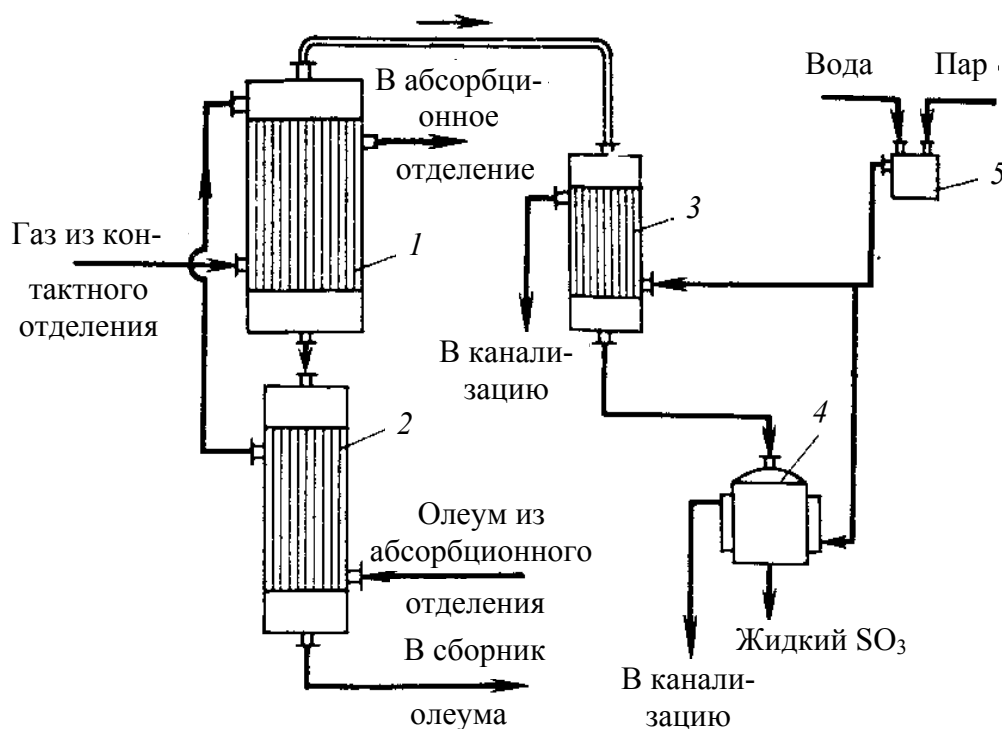


Рис. 23. Схема получения 100% SO_3 :

1 – испаритель олеума; 2 – олеумный теплообменник;
3 – конденсатор; 4 – сборник 100% SO_3 ; 5 – сборник воды

Предварительно нагретый олеум из цикла олеумного абсорбера с массовой долей свободного SO_3 поступает в турбинное пространство испарителя 1. В межтрубное пространство подается газ, выходящий из контактного аппарата. За счет нагрева олеума до температуры 150–200°C происходит отгонка SO_3 , при этом концентрация олеума понижается и он поступает в теплообменник 2, где отдает тепло поступающему олеуму и возвращается вновь в абсорбционное отделение, в котором концентрация его снова повышается.

100% SO_3 поступает в конденсатор 3, в межтрубное пространство которого подается вода с температурой 30–40°C. При этой температуре газообразный SO_3 переходит в жидкое состояние и передается в сборник 4. Температура кристаллизации 100% SO_3 составляет +16,8°C. При

этой температуре SO_3 переходит в твердое состояние и при последующем нагреве твердый SO_3 не переходит в жидкое состояние, а сразу из твердого – в газ (сублимирует). С целью предотвращения полимеризации SO_3 в твердом состоянии в жидкий SO_3 вводят борную кислоту или B_2O_3 в количестве 0,2–1,0%. Оксид бора замедляет процесс полимеризации SO_3 и даже при охлаждении 100% SO_3 до температуры –30°C SO_3 не полимеризуется в течении шести месяцев. Процесс стабилизации SO_3 оксидом бора проводят следующим образом. В сборник SO_3 добавляют B_2O_3 , после чего нагревают SO_3 до температуры 50–60°C и выдерживают в течении 3–4 ч.

Лекция 10

ПУТИ УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ПРОИЗВОДСТВА СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Наиболее перспективным развитием сернокислотной промышленности является применение повышенного давления на всех стадиях производства СК, при этом обеспечиваются следующие положительные факторы улучшения технологических показателей сернокислотных систем.

1. В соответствии с принципом Ле-Шателье увеличивается выход SO_3 при взаимодействии SO_2 с O_2 на катализаторе. Возрастает степень использования сырья, уменьшаются выбросы SO_2 в атмосферу. При этом может быть достигнута степень окисления SO_2 99,95–99,99%.

2. Объемы перерабатываемого газа уменьшаются пропорционально давлению, что позволяет создать мощные системы с малыми размерами аппаратов. Диаметры аппаратов системы мощностью 700–750 тыс. т/год при давлении 1,0–1,2 МПа не превышают 3,5–3,6 м (в обычных системах мощностью 450–500 тыс. т/год диаметр контактного аппарата равен 13 м).

3. Удельная металлоемкость системы снижается в 2,5–3,0 раза. Сокращается производственная площадь, занятая сернокислотной системой.

4. Резко снижается (в 6–7 раз) расход катализатора по сравнению с обычной системой.

5. Увеличивается скорость горения серы, окисления SO_2 , абсорбции SO_3 , что позволяет применять для этих процессов новые аппараты.

6. Появляется возможность получать непосредственно в производстве СК 100% SO_3 и высококонцентрируемый олеум с содержанием SO_3 до 65%.

Однако применение давления на существующих системах, где в качестве кислородсодержащего сырья используется воздух, связано с высокими затратами, так как при увеличении давления энергия затрачивается на сжатие балластного газа N_2 , который не участвует в реакции. Уменьшить расход энергии можно за счет применения чистого кислорода или воздуха, обогащенного кислородом. Существует несколько основных направлений усовершенствования производства СК с применением кислорода и повышенного давления.

Традиционная схема получения СК из колчедана (рис. 24).

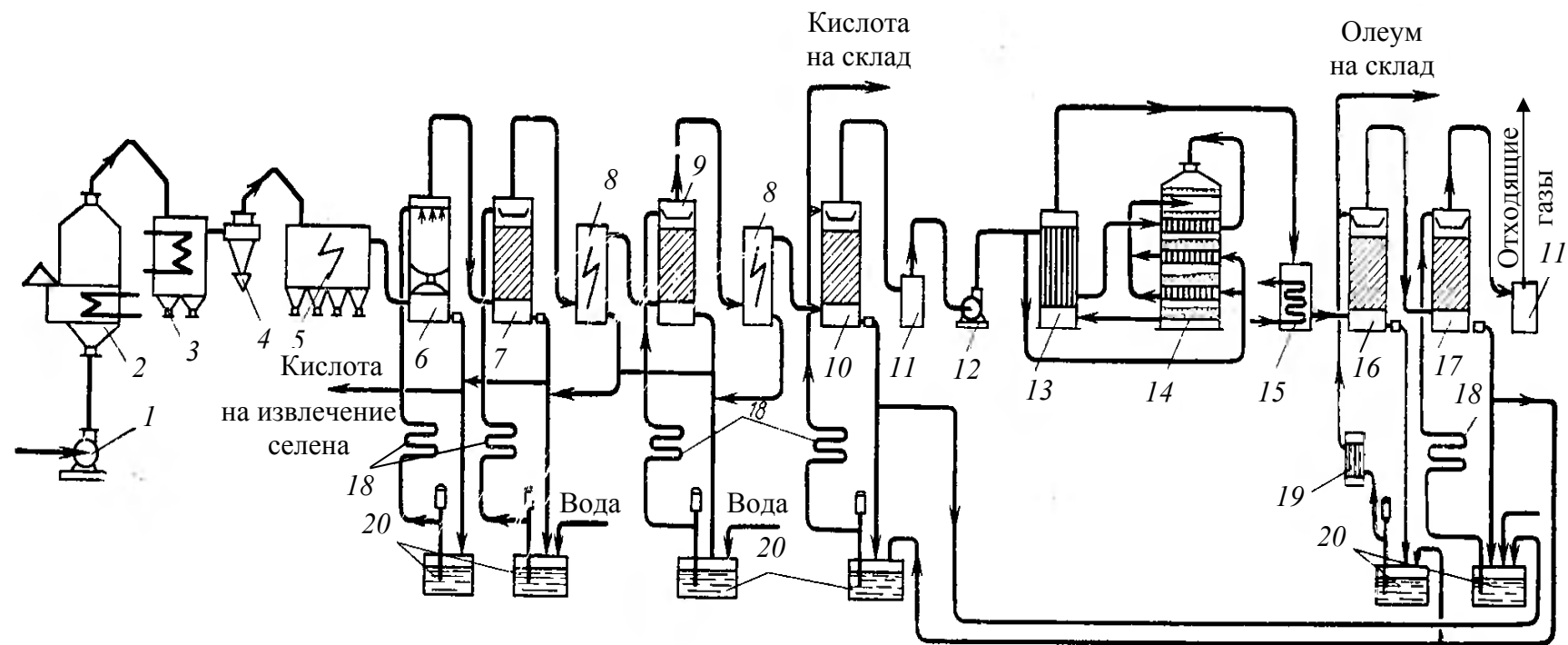


Рис. 24. Традиционная схема получения СК из колчедана:

- 1, 12 – нагнетатели; 2 – печь КС; 3 – котел-утилизатор; 4 – циклон; 5 – сухой электрофильтр;
 6 – первая промывная башня; 7 – вторая промывная башня; 8 – мокрые электрофильтры; 9 – увлажнительная башня;
 10 – сушильная башня; 11 – брызгоуловители; 13 – теплообменник; 14 – контактный аппарат;
 15 – ангидридный холодильник (экономайзер); 16 – олеумный абсорбер; 17 – моногидратный абсорбер;
 18 – оросительные холодильники; 19 – трубчатые холодильники; 20 – сборники кислоты

По первому варианту серосодержащее сырье обжигают в воздухе. К полученному газу, содержащему 14% SO_2 , через контактное отделение вводят технический кислород, содержащий 95% O_2 .

Технологическая схема получения СК из сероводорода представлена на рис. 25.

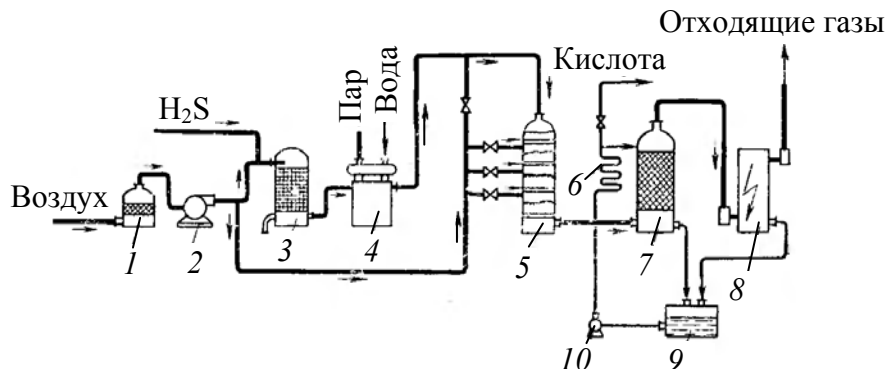


Рис. 25. Технологическая схема получения СК из сероводорода:

- 1 – фильтр; 2 – вентилятор; 3 – печь; 4 – котел-утилизатор;
5 – контактный аппарат; 6 – холодильник; 7 – башня-конденсатор;
8 – электрофильтр; 9 – циркуляционный сборник; 10 – насос

Сжигание сероводородсодержащего газа при производстве серной кислоты обычно осуществляют с заметным избытком воздуха по сравнению со стехиометрическими коэффициентами уравнения реакции получения диоксида серы. При нормальной эксплуатации установки в контактные аппараты подают газ, содержащий 6–8% об. SO_2 и 11–12% об. O_2 , что достигается подачей в топку 8–10-кратного избытка воздуха по отношению к сероводороду. В качестве катализатора в контактных аппаратах используют сульфованадат-диатомовую массу. При изготовлении в нее вводят пиросульфат калия, образующий с пятиокисью ванадия активный комплекс $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$. При прокаливании катализатора (500–700°C) активный комплекс частично разрушается, поэтому после загрузки массу донасыщают при низкой концентрации диоксида серы (до 3,5% об.), затем концентрацию диоксида серы увеличивают до 6–10% об.

При температуре ниже 400°C степень окисления диоксида серы близка к 100%, однако при этом скорость реакции даже в присутствии катализатора очень мала. Температура, при которой начинается каталитическая реакция окисления диоксида серы в триоксид, – это температура зажигания контактной массы (для данного катализатора составляет 440°C); при меньшей температуре активность катализатора резко падает. С увеличением кислорода в газе температура зажигания несколько снижается. В связи с обогащением газа кислородом по мере прохождения слоев катализатора (за счет подачи воздуха на охлаждение) температура

газа на входе в IV слой может быть снижена до 425°C. Максимальная температура газа на выходе из слоя контактной массы не должна превышать 580–600°C во избежание спекания массы и потери ее активности.

Конденсация серной кислоты в башне-конденсаторе протекает на поверхности насадки и в объеме газа. Конденсация на поверхности насадки происходит лишь в нижней части башни. Около 35% (мас.) серной кислоты конденсируется в объеме, при этом пары превращаются в капли жидкости, переходят в туман и уносятся потоком газа. Конденсация серной кислоты начинается при 275°C и заканчивается при 150°C. Улавливание тумана серной кислоты осуществляется в мокрых вертикальных электрофилтрах.

Давление пара в котле-утилизаторе поддерживается достаточно высоким, чтобы температура теплообменных поверхностей котла была выше точки росы серной кислоты (275°C).

Трубы холодильника, где охлаждается кислота, орошаются водой, которая отводится в сеть оборотной воды. Для предупреждения попадания подкисленных вод в канализацию предусматривается станция нейтрализации кислых сточных вод. При образовании течи в трубах холодильника или фланцевых соединениях кислота может попасть в воду. В этом случае срабатывает датчик кислотности, клапан перекрывает сброс воды в оборотную систему, вода направляется в специальный сборник, куда для нейтрализации кислоты подается раствор щелочи. На установке предусматривается сухая уборка территории; в случае разлива кислоту нейтрализуют содой, засыпают песком и убирают.

Технологическая схема СК под давлением $28,4 \cdot 10^5$ Па приведена на рис. 26.

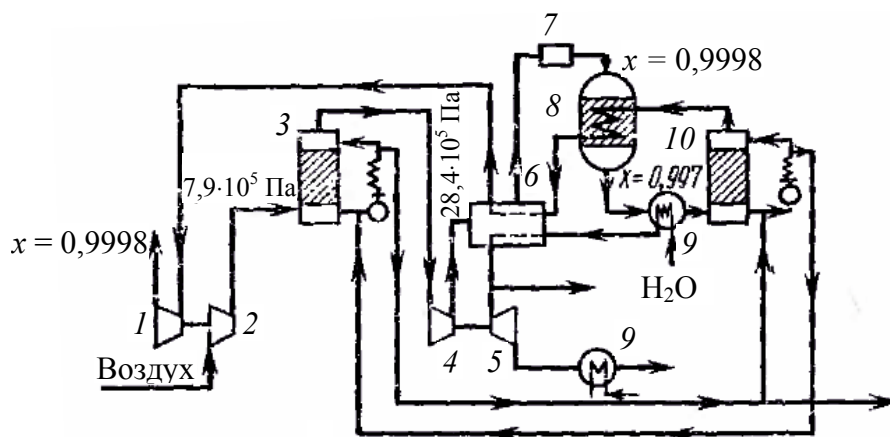


Рис. 26. Технологическая схема СК под давлением:
1, 5 – турбины; 2, 4 – компрессоры; 3 – сушильная башня;
6 – печь; 7 – газовый фильтр; 8 – контактный аппарат;
9 – теплообменники; 10 – абсорбер

Контактное отделение с двойным контактированием показано на рис. 27.

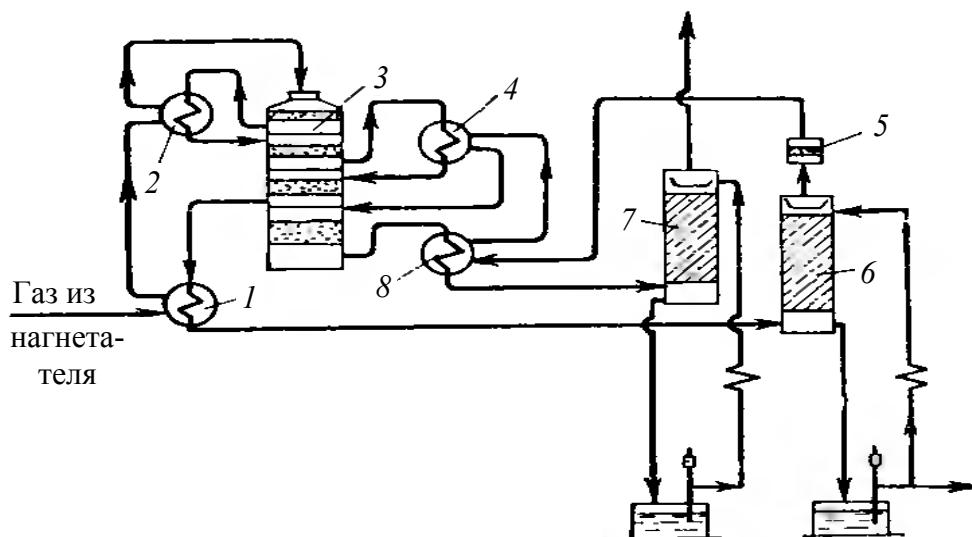


Рис. 27. Контактное отделение с двойным контактированием:
1, 2, 4, 8 – теплообменники; 3 – контактный аппарат;
5 – волокнистый фильтр; 6, 7 – абсорберы

Газ проходит теплообменники и поступает на I, а затем на II и III слои контактной массы аппарата. После III слоя газ подается в промежуточный абсорбер, из него – в теплообменники, а затем – в IV слой контактной массы. Охлажденный в теплообменнике газ проходит абсорбер и из него выводится в атмосферу.

Абсорбцию триоксида серы по уравнению реакции



обычно проводят в башнях с насадкой, так как барботажные или пенные абсорберы при большей интенсивности работы обладают повышенным гидравлическим сопротивлением. Если парциальное давление водяных паров над поглощающей кислотой значительно, то SO_3 соединяется с H_2O в газовой фазе и образует мельчайшие капельки трудноуловимого сернокислотного тумана. Поэтому абсорбцию ведут концентрированными кислотами. Наилучшей по абсорбционной способности является кислота, содержащая 98,3% H_2SO_4 и обладающая ничтожно малой упругостью как водяного пара, так и SO_3 . Однако за один цикл в башне невозможно закрепление кислоты с 98,3% до стандартного олеума, содержащего 18,5–20,0% свободной триоксида серы. Ввиду большого теплового эффекта абсорбции при адиабатическом процессе в башне кислота разогревается и абсорбция прекращается.

Поэтому для получения олеума абсорбцию ведут в двух последовательно установленных башнях с насадкой: первая из них орошается олеумом, а вторая – 98,3%-ной серной кислотой. Для улучшения абсорбции охлаждают газ и кислоту, поступающую в абсорбер, при этом увеличивается движущая сила процесса. Во всех башнях контактного производства, включая и абсорберы, количество орошающей кислоты во много раз больше, чем нужно для поглощения компонентов газа (H_2O , SO_3), и определяется тепловым балансом. Для охлаждения циркулирующих кислот устанавливаются обычно оросительные холодильники, в трубах (орошаемых снаружи холодной водой) которых протекает охлаждаемая кислота.

Лекция 11

УТИЛИЗАЦИЯ ОТХОДОВ И ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

В производстве серной кислоты образуются *твердые, жидкие и газообразные* отходы.

К *твердым* отходам следует отнести огарок и селеновый шлак при производстве серной кислоты из серы. К *жидким* – кислые воды (содержащие серную кислоту). При нормальной работе цеха серной кислоты кислые воды не образуются. Кислые стоки имеют место только в аварийных ситуациях при течи холодильников или разрыве трубопроводов. Кислая вода нейтрализуется известковым молоком или содой.

При производстве серной кислоты из колчедана на 1 т серной кислоты образуется 700–750 кг огарка.

Огарок используется:

- для производства цемента, т. е. в виде железосодержащего шлака вводится в цементную шихту, что позволяет снизить температуру обжига клинкера, понизить расход топлива и повысить прочность цемента;
- производства стекла;
- удобрения почв в сельском хозяйстве.

На эти цели используется приблизительно 50% огарка.

Огарок содержит более 50% железа. В нем также присутствует медь, цинк, свинец, кобальт, мышьяк, серебро и другие металлы. В настоящее время стоит задача комплексной переработки огарка с получением цветных и благородных металлов.

Комплексная переработка огарка заключается в том, что его подвергают низкотемпературному обжигу в присутствии хлорида натрия, хлора и хлороводорода. После обжига огарок, содержащий хлориды металлов, обрабатывают раствором серной кислоты с переводом в раствор меди, цинка, кобальта и серебра.

Оставшийся твердый огарок перерабатывают в доменных печах.

Степень извлечения меди составляет 78%, серебра – 72%, цинка – 74%, кобальта – 51%.

В Японии разработана технология, где из огарка извлекают 14 элементов.

Селеновый шлам рассмотрен ранее.

Битум, содержащий более 50% серы, при производстве серной кислоты из серы в настоящее время используется в дорожном строительстве. Комплексная переработка битума с извлечением серы является важнейшей задачей, но пока технологии нет.

Газовые выбросы. В технологических схемах производства серной кислоты одинарного контактирования в отходящих газах содержится 0,2% SO₂ и приблизительно 0,007% SO₃.

По санитарным нормам такие газы нельзя выбрасывать в атмосферу без предварительной очистки.

Ежегодно в мире выбрасывается в атмосферу около 200 млн т SO₂, и каждые 20 лет эта цифра удваивается.

Источники выброса SO₂ в атмосферу, %:

50,3 – ТЭУ;

20,0 – автотранспорт;

7,4 – цветные металлы;

2,3 – нефтепереработка;

1,2 – химическая промышленность;

0,4 – промышленность стройматериалов.

Существуют следующие основные способы утилизации SO₂.

1. Если концентрация SO₂ в отходящих газах составляет 4%, то такие газы можно перерабатывать на серную кислоту по существующим схемам.

2. Поглощение SO₂ химическими поглотителями с их последующей регенерацией или с получением ценных химических продуктов.

3. Каталитические способы очистки отходящих газов с получением серной кислоты.

Предельно допустимая концентрация SO₂ в зоне производственных помещений составляет 10 мг/м³, SO₃ – 1 мг/м³.

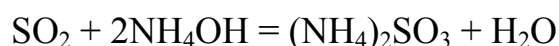
Наиболее широкое распространение получили следующие методы:

– сульфит-бисульфитный;

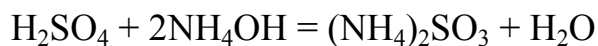
– кислотно-каталитический;

– магнезитовый.

Сульфит-бисульфитный метод:

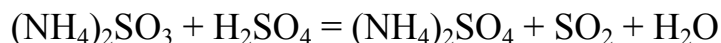


Имеющиеся пары кислоты взаимодействуют с аммиачной водой с образованием сульфата аммония:



Сульфит-бисульфитный раствор может использоваться в кожевенном производстве. В последние годы он нашел применение как консервант кормов для животных в сельском хозяйстве.

При добавлении в раствор серной кислоты будет образовываться сульфат аммония и чистый SO_2 :



Если при поглощении аммиачной водой SO_2 в газовой фазе высокое парциальное давление аммиака, то взаимодействие SO_2 осуществляется не в растворе, а в газовой фазе с образованием тумана $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$. В промышленности поглощение SO_2 осуществляется сульфит-бисульфитным раствором и отношение SO_2 и аммиака составляет 0,7, а pH раствора – 5,0–5,5. По мере понижения pH в раствор вводят NH_4OH .

Технологическая схема очистки газов сульфит-бисульфитным способом показана на рис. 28.

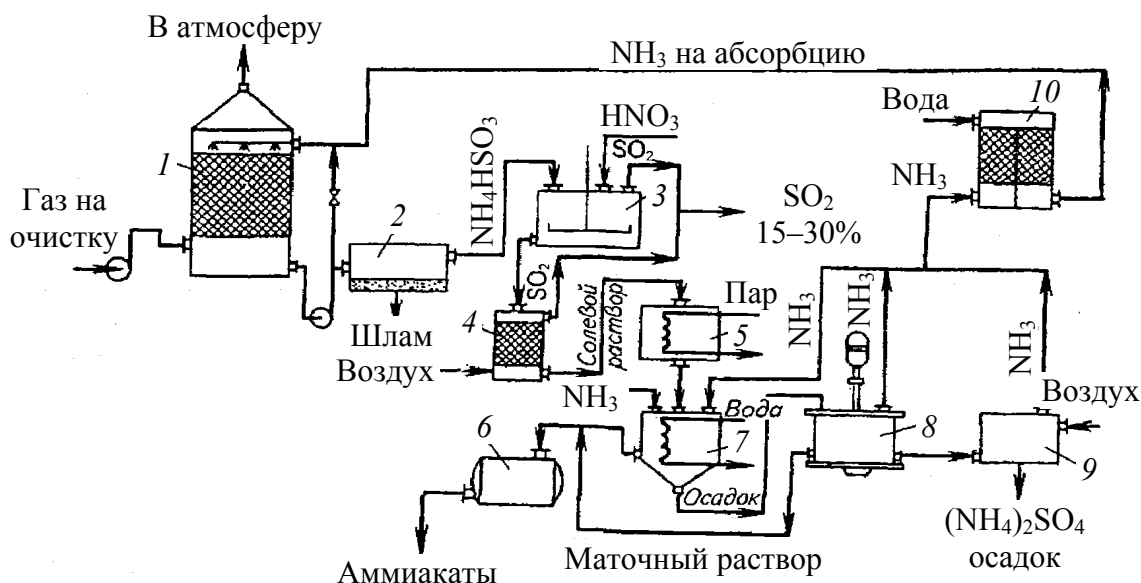


Рис. 28. Технологическая схема очистки газов сульфит-бисульфитным способом:

- 1 – распылительный абсорбер; 2 – фильтр; 3 – реактор; 4 – отгонная колонна;
5 – выпарной аппарат; 6 – сборник; 7 – смеситель; 8 – центрифуга;
9 – отдувочный аппарат; 10 – абсорбер поглощения аммиака

Отходящие газы после абсорбции поступают в распылительный абсорбер, который орошается сульфит-бисульфитным раствором с pH 5,0–5,5 и отношением $\text{SO}_2 : \text{NH}_3 = 0,2$. В сборник для поддержания постоянного pH вводят 25%-ный раствор NH_4OH . Избыточный раствор

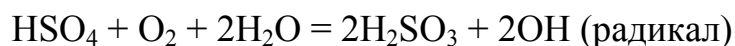
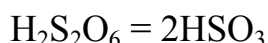
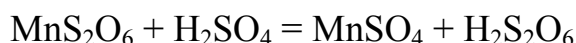
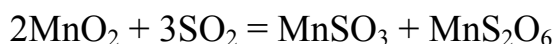
из цикла абсорбера подается в насадочный скруббер, в нижней части которого имеется кипятильник раствора. Нагрев кубовой части осуществляется паром до температуры 103–105°C. В верхнюю часть скруббера подается 93%-ная серная кислота, и сульфит-бисульфитный раствор разлагается с образованием сульфата аммония и 100%-ного SO₂.

100%-ный SO₂ возвращается в продувочную колонну серной кислоты, а 40%-ный раствор сульфата аммония перерабатывается на удобрение.

На некоторых предприятиях абсорбцию осуществляют не аммиачной водой, а содой. В этом случае получают раствор сульфит-бисульфита натрия.

Кисотно-каталитический способ очистки

Он основан на том, что соли марганца в жидкой фазе могут окислять SO₂ до серной кислоты. Этот способ можно применить только для очистки отходящих газов, не содержащих другие примеси, например CO₂:



Технологическая схема дана на рис. 29.

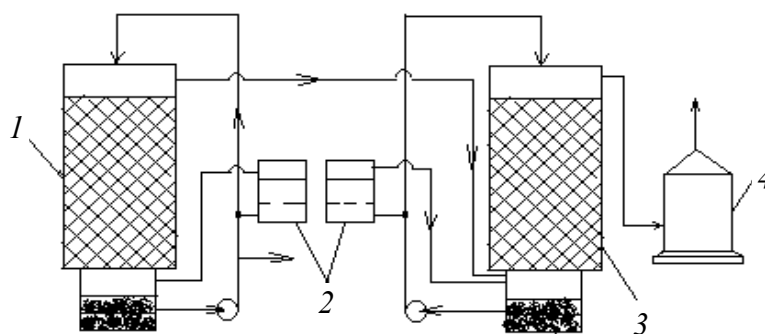


Рис. 29. Технологическая схема кислотно-каталитического способа очистки: 1 – первый абсорбер; 2 – фильтры; 3 – второй абсорбер; 4 – брызгоуловитель

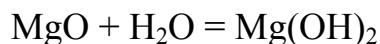
Отходящие газы последовательно проходят две насадочные башни. Первая орошается 15–20%-ным раствором серной кислоты, а вторая –

5%-ным раствором. Кислота перед орошением последовательно проходит фильтры, где насыщается MnO_2 . Концентрация MnO_2 поддерживается на уровне 0,3–0,1%. Степень очистки составляет 60–70%.

Основной недостаток – это коррозия металла из-за трещин, а также выделяющегося водорода, который восстанавливает серу до сероводорода. При этом резко тормозится реакция окисления SO_2 в жидкой фазе до серной кислоты.

Магnezитовый способ

В этом процессе поглотителем служит суспензия MgO .



При термическом разложении кристаллогидрат разлагается с образованием SO_2 :



Технологическая схема магnezитовой очистки отходящих газов приведена на рис. 30.

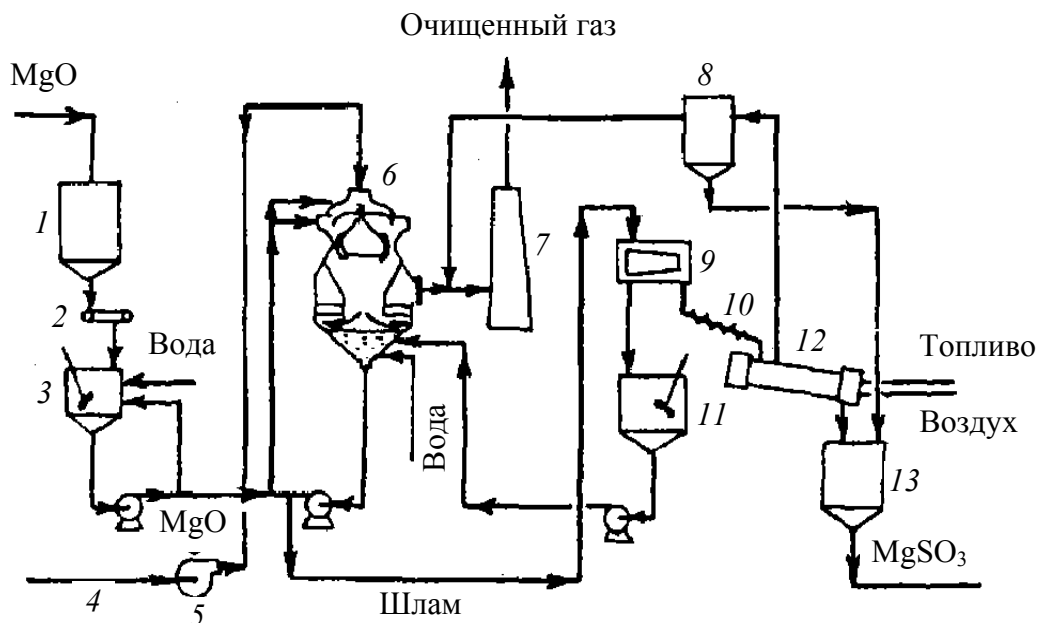


Рис. 30. Технологическая схема магnezитовой очистки отходящих газов:
 1 – бункер с вибратором для хранения MgO ; 2 – система весов; 3 – емкость для свежего раствора; 4 – неочищенный дымовой газ; 5 – дымосос;
 6 – абсорбер SO_2 ; 7 – дымовая труба; 8 – пылеуловитель; 9 – центрифуга;
 10 – конвейер для мокрого кека; 11 – емкость для маточного раствора;
 12 – барабанная сушилка; 13 – бункер для хранения MgSO_3

Отходящие газы, содержащие SO_2 , поступают в абсорбер, который орошают суспензией сульфита гидроксида магния.

ТЭА. 1 : 10 $\text{C}(\text{MgO}) = 180\text{--}190$ г/л, рН сусп = 6,7–7,2 на выходе и 5,5–5,8 на входе.

Содержание SO_2 на выходе 0,03%.

Суспензия, выходящая из абсорбера, частично поступает в сборник, а оставшаяся часть проходит гидроциклоны и фильтр-пресс. Жидкая фаза после ленточного фильтра возвращается в сборник, а кристаллы $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ поступают в печь кипящего слоя. В нижнюю часть печи подаются топочные газы с температурой 1000°C . На первых двух полках происходит сушка и дегидратация $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, на остальных термическое разложение ($750\text{--}800^\circ\text{C}$). Отходящие газы, содержащие 15–18% SO_2 , перерабатывают на элементарную серу или серную кислоту, а оксид магния идет в сборник для поддержания концентрации MgO в суспензии 180–190 г/л и рН раствора 7,2–7,3.

Достоинства:

- MgO возвращается в продукт;
- оксид магния является дешевым продуктом, и стоимость очистки ниже значения стоимости других способов очистки;
- магнезитовым способом можно поглощать SO_2 из отходов газов ТЭУ, которые содержат кроме SO_2 сажу. Степень очистки от SO_2 при $\text{C} = 0,2\%$ составляет 75%.

Недостатки: высокий расход энергии на сушку и термообработку сульфата магния.

ЛИТЕРАТУРА

1. Васильев, Б. Т. Технология серной кислоты / Б. Т. Васильев, М. И. Отвагина. – М.: Химия, 1985.
2. Амелин, А. Г. Производство серной кислоты / А. Г. Амелин. – М.: Химия, 1983.
3. Производство серной кислоты / под ред. И. П. Мухленова. – М.: Химия, 1982.
4. Справочник сернокислотчика. – М.: Химия, 1971.
5. Позин, М. Е. Расчеты по технологии неорганических веществ / М. Е. Позин. – Л.: Химия, 1970.
6. Амелин, А. Г. Производство серной кислоты по методу мокрого катализа / А. Г. Амелин. – М.: Госхимиздат, 1960.
7. Кузьминых, И. Н. Технология серной кислоты / И. Н. Кузьминых. – М.: Госхимиздат, 1955.
8. Дыбина, П. В. Расчеты по технологии неорганических веществ / П. В. Дыбина. – М.: Высшая школа, 1967.

Оглавление

Предисловие	3
Лекция 1. Применение серной кислоты	4
Лекция 2. Сырье для производства серной кислоты.....	9
Лекция 3. Физико-химические основы и аппаратное оформле- ние процесса обжига колчедана.....	14
Лекция 4. Мокрая очистка газа.....	22
Лекция 5. Осушка обжигового газа	27
Лекция 6. Каталитическое окисление SO_2 в SO_3	31
Лекция 7. Абсорбция SO_3	42
Лекция 8. Получение серной кислоты из природной серы по ко- роткой схеме	45
Лекция 9. Концентрирование серной кислоты	51
Лекция 10. Пути усовершенствования производства серной кис- лоты.....	60
Лекция 11. Утилизация отходов и обезвреживание отходящих га- зов в производстве серной кислоты.....	66
Литература	72

Учебное издание

Новик Дмитрий Михайлович

ТЕХНОЛОГИЯ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Тексты лекций

Редактор *Ю. А. Ирхина*

Компьютерная верстка *А. Г. Шкатула*

Корректор *Ю. А. Ирхина*

Издатель:

УО «Белорусский государственный технологический университет»

ЛИ № 02330/0549423 от 16.01.2009.

Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.