



# **ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ**

**Учебное пособие**

**2019**

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Казанский национальный исследовательский  
технологический университет»

# ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Учебное пособие

Казань  
Издательство КНИТУ  
2019



УДК 661.25(075)  
ББК 35.20я7  
Х46

*Печатается по решению редакционно-издательского совета  
Казанского национального исследовательского технологического университета*

*Рецензенты:*  
*д-р хим. наук, проф. Е. В. Сагадеев*  
*д-р техн. наук А. В. Корнилов*

**Авторы: Р. Т. Ахметова, Т. Г. Ахметов, А. А. Юсупова,  
Л. Р. Бараева, А. И. Хацринов**  
**Х46** Химическая технология серной кислоты : учебное пособие /  
Р. Т. Ахметова [и др.]; Минобрнауки России, Казан. нац. ис-  
след. технол. ун-т. – Казань : Изд-во КНИТУ, 2019. – 140 с.

ISBN 978-5-7882-2649-1

Рассматриваются химическая технология серы, серной, хлороводородной и фтороводородной кислот, их основные свойства. Представлены данные по сырьевым материалам и физико-химическим основам технологий.

Предназначено для студентов, изучающих дисциплину «Химическая технология неорганических веществ», а также для аспирантов, преподавателей и научных сотрудников, работающих с указанными кислотами.

Подготовлено на кафедре технологии неорганических веществ и материалов.

**УДК 661.25(075)**  
**ББК 35.20я7**

ISBN 978-5-7882-2649-1 © Ахметова Р. Т., Ахметов Т. Г.,  
Юсупова А. А., Бараева Л. Р.,  
Хацринов А. И., 2019  
© Казанский национальный исследовательский  
технологический университет, 2019



## ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебное пособие посвящено технологии серной кислоты, составляющей раздел дисциплины «Химическая технология неорганических веществ», и предназначено для изучения и самостоятельной работы при подготовке к экзамену бакалавров, обучающихся по программам подготовки «Технология неорганических веществ и материалов», «Химия и технология неорганических веществ и материалов», очной и заочной форм обучения.

Учебное пособие составлено в соответствии с образовательными стандартами и в краткой форме содержит все необходимые теоретические положения и информацию по дисциплине. Кроме того, описываются перспективные методы получения серной кислоты, приводятся результаты исследований по совершенствованию существующих технологий и принципиально новые, но пока не внедренные технологические схемы.

В конце учебного пособия приводятся основные сведения по промышленно выпускаемым в настоящее время кислотам – серной, хлороводородной и фтороводородной.

Книга подготовлена авторским коллективом кафедры технологии неорганических веществ и материалов Казанского национального исследовательского технологического университета.



## ВВЕДЕНИЕ

Серная кислота является одним из основных продуктов ТНВ и широко применяется в различных отраслях народного хозяйства. Трудно назвать какое-либо современное производство, где не употребляется серная кислота.

Она является самой сильной и дешевой кислотой. Серная кислота широко используется в производстве минеральных удобрений (особенно фосфорных), в производстве порохов и взрывчатых веществ, при очистке нефтепродуктов, в производстве химических волокон и текстильной промышленности, в металлургии, в производстве органических красителей, минеральных пигментов, соединений хрома и борной кислоты, в производстве сульфатов калия, железа и алюминия, меди и др., а также при получении различных органических веществ (спирты, эфиры и др.), патоки и глюкозы, при травлении металлов, в кожевенной промышленности и т. д.

Структура потребления серной кислоты по отраслям промышленности в процентах от общего потребления примерно следующая:

Производство удобрений	41–42
Нефтепереработка	8–3
Производство химических волокон	4–5
Производство красителей	5–6
Производство неорганических пигментов	2–6
Другие	38–32

В 1980-х гг. мировое производство серной кислоты составляло более 150 млн т. Масштабы производства (в млн т) в развитых странах были следующими: США – 39,2; СССР – 23,0; Япония – 6,8; Франция – 4,8; Англия – 3,4; Польша – 3,0. В настоящее время в мире вырабатывается около 200 млн т серной кислоты. Россия в общемировом объеме производства серной кислоты занимает четвертое место после США (18 %), Китая (18 %) и Марокко (5 %). В 2016 г. в России произведено 15 млн т серной кислоты.

Серная кислота известна очень давно. Первое упоминание о ней принадлежит арабскому алхимику Джабир Ибн Хайяну, жившему в VIII–IX вв. В его трактате «Итог совершенства



магистерии» описывается методика получения серной кислоты: «Перегони фунт кипрского купороса, полтора фунта селитры, четверть фунта квасцов и получишь воду. Эта вода очень хорошо растворяет металлы».

В XVI в. серную кислоту получали сухой перегонкой железного купороса, и с тех пор концентрированную серную кислоту стали называть «купоросным маслом».

Первый серноокислотный завод был построен в Англии в 1740 г. Серную кислоту там получали сжиганием смеси серы и селитры в металлических сосудах. Образующиеся при этом газы направляли в специальные стеклянные сосуды, где происходило поглощение их водой с образованием серной кислоты. Этот способ назывался камерным. Получали кислоту низкой концентрации (до 50–60 %).

В XIX в. после ряда камер установили специальную башню для улавливания серной кислотой оксидов азота, содержащихся в отходящих газах, а перед камерами – башни для выделения окислов азота, поглощенных серной кислотой. С введением этих новшеств увеличилась производительность процесса и значительно снизилась стоимость серной кислоты, особенно после замены в 1837 г. исходной серы серным колчеданом.

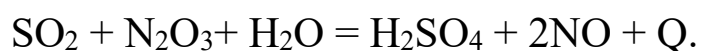
В 1831 г. П. Филипс (Англия) предложил окислять сернистый ангидрид  $\text{SO}_2$  непосредственно кислородом воздуха при пропускании газовой смеси через нагретый платиновый катализатор. Внедрение контактного метода в промышленность в течение долгого времени сдерживалось, потому что не удавалось точно установить причины отравления платинового катализатора. Отсутствие стимула к решению данного вопроса объяснялось очень малым спросом на олеум, который можно было получить дешево только этим методом. Потребность в олеуме появилась в 70-х гг. XIX в., когда начала развиваться промышленность синтетических красителей, и стала особенно значительной в самом конце XIX – начале XX вв. в связи с развитием производства взрывчатых веществ. Контактный метод получения серной кислоты получил широкое распространение в начале XX в. В России серная кислота была впервые получена на заводе князя Голицына, а в 1897 г. был построен первый контактный серноокислый завод.

Наиболее рациональной системой считалась система Тентелевского химического завода. Аппаратура такой контактной системы была оригинальной и совершенной для своего времени. Эти контактные системы получили широкое распространение в России и за рубежом. Всего к началу 1917 г. работало 64 Тентелевских системы, в том числе в России – 20, во Франции – 18, в Англии – 8, в США – 3 и в Японии – 2.

Важным этапом в развитии производства серной кислоты контактным методом явилась замена платинового катализатора ванадиевой контактной массой, которая значительно дешевле и менее чувствительна к промышленным ядам. Советскими учеными были проведены исследования процесса окисления сернистого газа в стационарном и взвешенном слоях катализатора, разработаны методы расчетов контактных аппаратов, разработаны печи кипящего слоя для сжигания колчедана и серы. В 1931 г. были опубликованы результаты исследований по окислению сернистого газа на катализаторе при высоком содержании паров воды в газе. Этот процесс, названный мокрым катализом, получил широкое применение вначале в Германии, а затем – во многих других странах.

С увеличением масштабов добычи чистой природной серы широкое промышленное применение получила короткая схема производства серной кислоты, по которой газ, не подвергаясь очистке, так как в нем отсутствуют пыль и другие вредные примеси, направляется непосредственно в контактный аппарат. Наилучшей в мире оказалась польская установка производительностью 180 тыс. т/год моногидрата. В настоящее время значительно больше половины мирового производства серной кислоты получают по этой схеме.

В первой половине XX в. наряду с контактным методом производства серной кислоты в России развивался и нитрозный способ. В начале века вместо свинцовых камер стали устанавливать башни, выполненные из кислотоупорного кирпича и заполненные фарфоровыми кольцами Рашига. Сущность метода заключалась в проведении реакции



Установка состояла из семи башен. Первые три башни назывались производственными. В них происходило окисление  $\text{SO}_2$  нитрозой (раствором оксида азота в серной кислоте) с образованием серной кислоты и выделением окиси азота в газовую фазу, т. е. денитрация серной кислоты. Четвертая башня предназначалась для самопроизвольного окисления  $\text{NO}$  кислородом, содержащимся в газе. Следующие три башни были абсорбционными. В них происходило доокисление  $\text{NO}$  и поглощение оксидов азота серной кислотой с образованием нитрозы, поступающей в производственную зону. Получаемая кислота содержала 0,03 %  $\text{N}_2\text{O}_3$ . Потери  $\text{HNO}_3$  составляли 10–15 кг на тонну моногидрата (серной кислоты). По этому методу невозможно было получить чистую кислоту с концентрацией выше 75 %. Поэтому в начале 70-х гг. XX в. от него отказались.

Таким образом, история развития сернокислотной промышленности насчитывает много десятилетий. За это время принципиально менялись технологические схемы производства. Некоторые из них перестали существовать, другие получили новое развитие. В настоящем учебном пособии приводятся способы получения серной кислоты, лежащие в основе современных сернокислотных производств как в России, так и за рубежом.



# 1. ТЕХНОЛОГИЯ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

## 1.1. Сырье для производства серной кислоты

Сырьем для производства серной кислоты могут служить любые серосодержащие вещества и материалы как природного, так и техногенного характера. К ним в первую очередь относятся природная и так называемая «попутная» сера – отход нефтегазочистки, серный колчедан, обжиговые серосодержащие газы теплоэнергетики и металлургии, сероводород и природные сульфаты. Каждый из видов сырья обладает своими преимуществами перед другими и недостатками, что определяет особенности технологической схемы и различие в параметрах технологического режима.

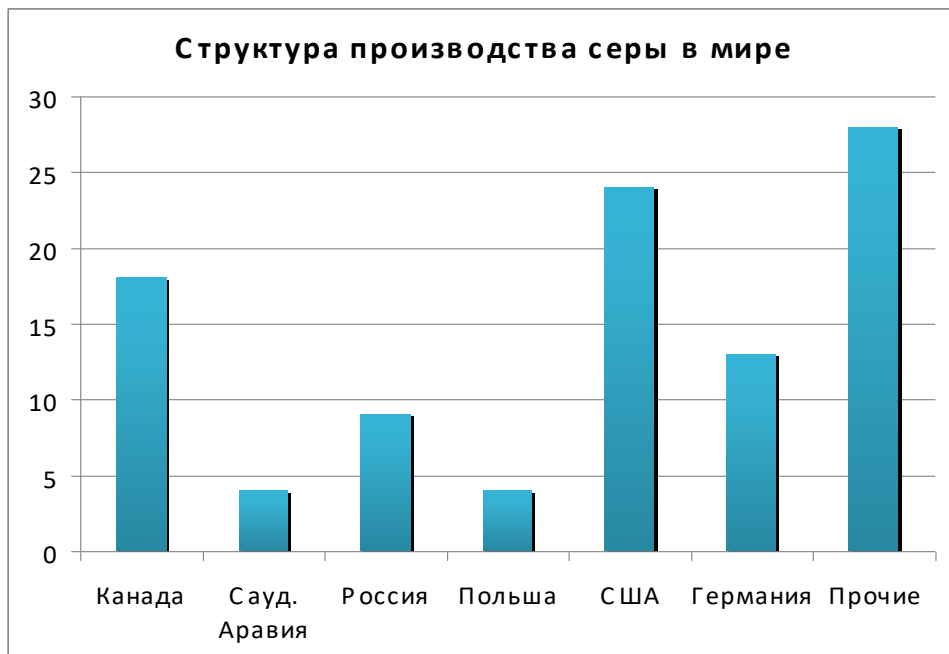
### 1.1.1. Сера

Сера – элемент VI группы Периодической системы, атомный номер 16, атомная масса 32,066. Конфигурация внешней электронной оболочки атома  $3s^2 3p^4$ . Наиболее характерные степени окисления  $-2$ ,  $+4$ ,  $+6$ . Энергии ионизации при последовательном переходе от  $S^0$  к  $S^{6+}$  равны соответственно 10,3601; 23,35; 34,8; 47,29 и 88,0 эВ. Атомный радиус 0,104 нм.

Сера – довольно распространенный элемент, среднее содержание ее в земной коре 0,05 % (масс.), в морской воде – 0,09 %. Она встречается в виде самородной серы, пиритов  $ZnS$  и  $Fe_2S_3$ , ковелина  $CuS$ , аргентита  $Ag_2S$ , барита  $BaSO_4$ , ангидрита  $CaSO_4$ , гипса  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ . Кроме того, сера присутствует в виде соединений в углях, сланцах, нефти и природных газах. Серу добывают более чем в 50 странах мира. Чаще ее производят в элементном виде. Около половины элементной серы получают из самородных руд, а остальную часть – из газов переработки нефти, сульфидных руд



и природных серосодержащих газов. Основными производителями серы являются США, Канада, Польша, Германия, Россия (рис. 1.1), Ирак и Франция.



*Рис. 1.1. Структура производства серы в мире*

Кроме того, много серы производится в Японии, Саудовской Аравии, Казахстане. На долю перечисленных стран в 2009 г. пришлось 66,4 % мирового объема производства данной продукции. Структура мирового производства серы за последние годы несколько изменилась. Так, доля США сократилась с 15,7 % в 2004 г. до 13,9 % в 2009 г., Канады – с 13,8 до 13,2 %. В то же время постепенно растет доля Китая (с 10,3 % в 2004 г. до 12,1 % в 2009 г.), Саудовской Аравии (с 3,5 до 4,6 %), Казахстана (с 3,1 до 4,3 %).

Серу вырабатывают на Чекур-Кояшском серном руднике в Крыму, на Каракумских серных заводах, на руднике Шор-Су, на Куйбышевском и Гаурдакском серных предприятиях. Огромные залежи серы открыты в Предкарпатском сероносном бассейне, на Курильских островах и Камчатке.

Элементарная сера обладает способностью образовать большое число различных аллотропных модификаций. Это объясняется



высокой способностью атомов серы соединяться друг с другом с образованием кольцевых или цепных молекул. Наиболее стабильной при температуре 95,39 °С является ромбическая  $\alpha$ -S. Элементарная ячейка ее кристаллов состоит из 16 молекул циклооктасеры S<sub>8</sub>. Природная сера практически полностью состоит из  $\alpha$ -S. Выше 95,39 °С ромбическая  $\alpha$ -S переходит в моноклинную  $\beta$ -модификацию. Элементарная ячейка кристаллов  $\beta$ -серы состоит из шести молекул S<sub>8</sub>. Как и все кристаллы моноклинной сингонии, кристаллы  $\beta$ -серы растут преимущественно в одном направлении и имеют игольчатую форму. Третьей кристаллической модификацией циклооктасеры является моноклинная  $\gamma$ -сера. Ее элементарная ячейка состоит из четырех молекул S<sub>8</sub>.

Сера легко образует циклические молекулы с различным числом атомов n. В настоящее время получены метастабильные модификации от S<sub>6</sub> до S<sub>20</sub>. Все промежуточные формы S<sub>n</sub> (n = 3–20) переходят в ромбическую модификацию циклооктосеры через стадию полимерной серы. Образование полимерных групп S<sub>n</sub> возможно в результате приобретения одним атомом серы конфигурации s<sup>2</sup>p<sup>6</sup>, а другим – sp<sup>3</sup> по схеме s<sup>2</sup>p<sup>4</sup>+s<sup>2</sup>p<sup>4</sup> → sp<sup>3</sup>+s<sup>2</sup>p<sup>6</sup>.

При нагревании выше 120 °С (рис. 1.2) сера переходит в жидкое состояние. При 159,4 °С она имеет наименьшую вязкость. При 159,4 °С скачкообразно происходит полимеризация и циклические молекулы превращаются в полимерные цепи. Вязкость резко увеличивается от 6,5·10<sup>-3</sup> Па·с (при 155 °С) до атомов серы. Повышение вязкости происходит из-за возрастания цепи полимера.

При 187 °С расплав темно-коричневого цвета практически не текуч. При нагревании выше 187 °С цепи разрываются, укорачиваются и жидкость вновь становится подвижной. Поскольку расплав содержит преимущественно молекулы S<sub>8</sub>, можно говорить о выделении большого количества теплоты при разложении полимера, которое приводит к «взрыву» внутри капли серы и выбросу горячих паров серы, что отмечается на дериватограмме нагревания серы значительным экзотермическим эффектом. Расплавы элементной серы содержат практически все аллотропные формы молекул с числом атомов от 6 до 12.



Сера способна возгоняться. Уже при температуре 7 °С создается заметное давление ее паров над твердой серой. При 350 °С наблюдается резкое увеличение давления паров серы, а при 444,6 °С сера закипает.

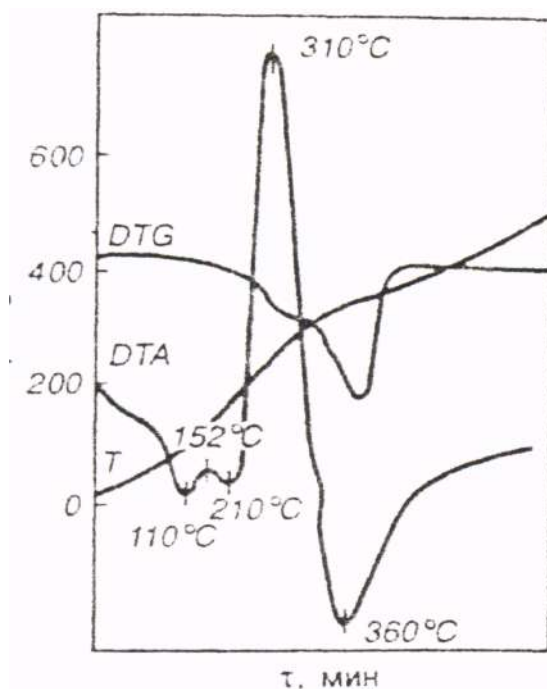


Рис. 1.2. Дериватограмма серы

Пар содержит молекулы  $S_n$ , где  $n = 2-12$ . При 150 °С в парах наблюдают молекулы  $S_8$ ,  $S_6$  и  $S_7$ ; при 444,6 °С –  $S_8$ ,  $S_7$ ,  $S_2$ ; при 700 °С –  $S_8$ ,  $S_6$ ,  $S_7$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ ; выше 730 °С преобладают молекулы  $S_2$ , выше 1500 °С – одноатомная сера. Масс-спектрометрическое исследование показывает, что сера в ромбоэдрической модификации испаряется в виде  $S_6$ , а при температуре выше точки кипения – в виде  $S_8$ .

Сера не растворяется в воде, плохо растворима в этаноле, гептагене, гексане, лучше – в толуоле, бензоле и сероуглероде.

Расплавленная сера при 120 °С окисляется концентрированной серной кислотой до диоксида серы, а смесью хлороводородной кислоты с окислителями ( $KClO_3$ ,  $HNO_3$ ) до  $H_2SO_4$ .



Разбавленная азотная кислота, хлороводородная кислота без окислителей,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с серой на холоде не реагируют. Дисперсная сера в процессе нагревания с водными растворами гидроксидов взаимодействует с последними, образуя при этом соответствующие сульфиты и сульфиды, а затем и полусульфиды и тиосульфаты. Она непосредственно соединяется со всеми элементами, кроме инертных газов, йода, азота, платины и золота. При  $280\text{ }^\circ\text{C}$  сера горит в кислороде, а при  $360\text{ }^\circ\text{C}$  – в воздухе, образуя в основном диоксид, а также триоксид серы. Смесь паров серы и кислорода взрывается.

С галогенами (кроме йода) сера образует галогениды серы, с водородом – сульфид водорода, сульфаны, с углеродом – сероуглерод, с металлами и более электроположительными, чем сера, неметаллами – сульфиды, с селеном – фазу с широкой областью гомогенности (50–60 % Se), с теллуром при сверхвысоких давлениях –  $\text{Te}_7\text{S}_{10}$ .

Известны нитриды серы: циклический  $\text{S}_4\text{N}_4$ , который в процессе нагревания над металлическим серебром превращается в соединение, молекулы которого представляют плоские циклы  $\text{S}_2\text{N}_2$ .  $(\text{SN})_x$ , образующийся в процессе полимеризации  $\text{S}_2\text{N}_2$  – золотистое вещество с металлической проводимостью, вблизи ОК – сверхпроводник.

Известны также соединения, содержащие серу в катионной форме  $\text{S}^{2+}_8$ ,  $\text{S}^{2+}_{19}$  и др. Циклические молекулы  $\text{S}_n$  могут быть лигандами, как, например, в соединении  $\text{R}_2[\text{Pt}(\text{S}_5)_3]$ .

Методы извлечения серы из руд делятся на две группы: геотехнологические и наземные.

Выбор метода получения природной серы зависит от химического состава сырья, условий его залегания в земной коре и экономичности метода.

Сущность геотехнологических методов заключается в переводе серы в расплав (или раствор) с последующим подъемом его на поверхность сжатым воздухом. Впервые метод подземной выплавки серы был предложен в 1891 г. Г. Фрашем. Серу плавят при  $113\text{--}119\text{ }^\circ\text{C}$  нагнетанием в серный пласт перегретой воды и с помощью сжатого воздуха поднимают наверх, где она собирается



в емкости и подается на фильтр для очистки от минеральных примесей. В настоящее время разработаны новые технологии выплавки серы: высококачественная (сера плавится от теплоты, выделяемой переменным электрическим полем высокой частоты в пласте), подземная газификация серы (при использовании теплоты, выделяющего от сжигания серы непосредственно в пласте). Геотехнологические методы достаточно экономичны при определенных условиях залегания серы в земной толще (водонепроницаемость пород кровли и подошвы, достаточная мощность рудного пласта, определенные структурные особенности серы и др.).

*Наземные методы.* Предполагают карьерную добычу серной руды с последующей ее переработкой. Наземные методы делятся на прямые (непосредственно из руды) и комбинированные (с предварительным обогащением исходного сырья). Из всех промышленных методов переработки серных руд комбинированные методы наиболее эффективны.

*Термический метод,* заключающийся в выплавке серной руды и возгонке серы в печах или автоклавах. Ввиду значительной коррозии и аппаратурных трудностей в настоящее время не применяется.

*Экстракционный способ.* Экстракционные способы основаны на высокой растворимости серы в различных растворителях. Измельченную руду обрабатывают растворителем и затем из раствора выделяют серу различными способами. В качестве растворителей используют сероуглерод, нефтепродукты, ароматические и другие углеводороды, хлоропроизводные алифатических углеводородов и др.

Высокая растворимость серы в сероуглероде предполагает высокое качество известковой серы, однако ввиду взрыво-, пожароопасности и токсичности метод не находит широкого применения. Использование нефтепродуктов (например, керосина) в качестве растворителя определяется высоким извлечением серы из руды и дешевизной растворителя, однако огне- и взрывоопасность производства также ограничивает использование таких растворителей.

Из ароматических органических соединений для экстракции серы чаще всего используют бензол и его хлорпроизводные,

толуол, ксилол, нафталин, но и они не нашли широкого применения по причине пожароопасности и дороговизны. Экстракция серы хлоропроизводными алифатических углеводородов в последнее время привлекает внимание как отечественных, так и зарубежных специалистов. При этом применяющиеся методы извлечения серы из руды экстракций ее тетрахлорэтиленом, тетрахлорметаном, трихлорметаном и др. Указанные растворители позволяют извлекать серу высокой чистоты из серных руд с низким ее содержанием (8–15,6 %).

Известен способ получения серы экстракцией водными растворами сульфидов.

*Комбинированные методы.* Широкое применение нашли комбинированные методы, включающие флотационное обогащение серной руды и последующее извлечение серы из полученного концентрата.

*Метод фильтрации* включает плавление обезвоженного серного концентрата в открытых плавильниках при 130–150 °С и отделение жидкой серы на фильтрации центрифугах.

*Метод фазового обмена* заключается в плавлении обезвоженного концентрата в плавильниках при 125–135 °С с последующей обработкой 30%-м водным раствором хлоридов магния или кальция. Пустая порода флокулируется в гранулы (размером 3–6 мм) и отделяется на центрифуге.

*Комбинированные методы* обеспечивают высокое качество серы (99,9 %), хотя имеется существенный недостаток – высокое содержание серы (30–40 %) в отходах производства.

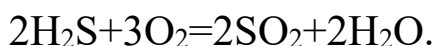
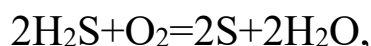
Кроме перечисленных методов извлечения серы из серных руд возможно получать так называемую «попутную» серу. Технологический процесс производства серы из сероводородсодержащих газов включает две стадии: очистка газов от вредных примесей (извлечение сероводорода) и переработка очищенного газа в серу. Для извлечения сероводорода из газов используют сорбенты – активированный уголь, силикагель, цеолиты (сухие методы) или абсорбенты – растворы этаноламинов, карбонатов и фосфатов натрия и калия, аммиака (мокрые методы). Все методы подразделяются на физические, физико-химические и химические или

окислительные. При сухих физических методах достигается высокая степень очистки, однако они громоздки, требуют большого количества сорбента и применяются для очистки газов с низким содержанием сульфида водорода (до 0,5 %). В промышленности применяют в основном физико-химические и окислительные методы.

*Физико-химические методы* основаны на обратимости процессов хемосорбции сероводорода из газов различными химическими веществами или их растворами (растворами этаноламинов, 12–15%-й раствор карбонатов калия или натрия, раствор оксидомышьяковонатриевой соли) и включают физическое поглощение  $\text{H}_2\text{S}$  из газа.

Для дальнейшей переработки полученного сульфида водорода в элементную серу применяется процесс Клауса.

Сульфид водорода из установки сероочистки разделяется на два потока. Большая часть (82 %) поступает в топку реактора-генератора, где окисляется при 900–1300 °С кислородом воздуха:



Образующиеся пары серы в виде молекул  $\text{S}_8$  и  $\text{S}_6$  конденсируются в конденсаторе-генераторе при 155–165 °С, и жидкая сера стекает в хранилище.

Получение серы из газов методом Клауса применяется лишь при высоком содержании  $\text{H}_2\text{S}$  в газе (более 30 %). При низком содержании  $\text{H}_2\text{S}$  количество выделяемой теплоты недостаточно для ведения автотермичного сжигания сероводорода.

В качестве поглотительных растворов возможно использование также нефтяных сульфоксидов, водных растворов солей  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  и  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$  и др.

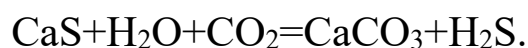
Возможно получение серы из пирротиновых концентратов, содержащих соединение железа с серой  $\text{Fe}_n\text{S}_{n+1}$  – пирротин (магнитный колчедан). Процесс извлечения серы из пирротинового концентрата весьма сложен и состоит из нескольких стадий:



выщелачивания руды (например, серной кислотой), осаждения сульфидов, автоклавной дезинтеграции, флотационного разделения и, наконец, автоклавной выплавки серы. Несмотря на технологическую сложность переработки пирротинового концентрата, метод широко применяется в промышленности, и количество получаемой серы исчисляется сотнями тысяч тонн в год. Серный концентрат направляют на производство серы автоклавным методом. В процессе автоклавной дезинтеграции суммарные потери серы составляют 7–10 % за счет растворения некоторого количества серы в щелочном растворе. Если в качестве гидрофилизатора использовать сульфид кальция или известково-серный отвар, потери серы снижаются до 1 %.

Производство серы из сульфатов металлов приобретает все большую актуальность. Природные сульфаты характеризуются достаточно высоким содержанием серы (18–26 %). Получение ее из сульфатов возможно путем восстановительного процесса: термическим разложением сульфатов без добавок при температуре 1500 °С или в присутствии веществ (кремнезема, глинозема, оксида железа и др.), понижающих температуру восстановления; восстановлением сульфатов различными восстановителями (оксидом углерода, сульфидом водорода, водородом, метаном и др.).

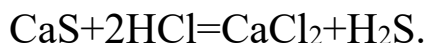
За рубежом получают диоксид серы, восстанавливая  $\text{CaSO}_4$  смесью  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  при 1320 °С. Предложено получать сульфид водорода двухстадийным способом: на первой стадии сульфат кальция восстанавливается до сульфида продуктами конверсии метана при 600–1000 °С, на второй – образовавшийся сульфид кальция разлагается  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  по уравнению



Повышение давления до 0,3–1,0 МПа позволяет совместить стадии и получать сульфид водорода при 400–450 °С; его направляют на производство серы.

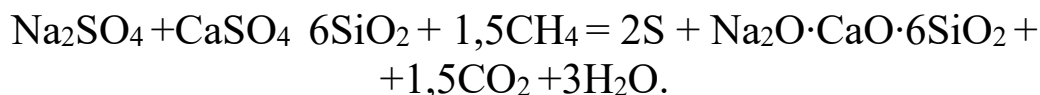
Предложен метод получения серы из сульфата кальция восстановлением его природным газом при 1000–1200 °С и обработкой образующегося сульфида кальция хлоридом водорода:





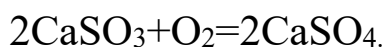
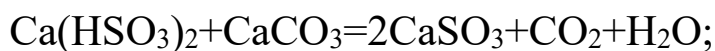
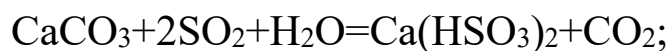
Образовавшийся сульфид водорода обрабатывают гидрохиноном до получения серы.

Известен способ производства серы восстановлением смеси природных сульфатов натрия и кальция. Восстановление природным газом проводится в шахтной печи при температуре 950 °С с добавлением в шихту  $\text{SiO}_2$ :

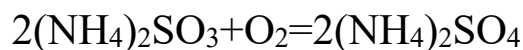


При этом достигается 98,8–98,9%-е восстановление сульфатов.

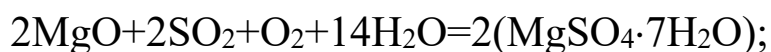
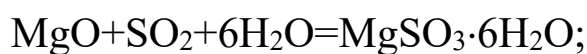
Сера является нежелательной примесью углей, используемых в коксохимической промышленности и для газификации. В настоящее время серу получают из коксового газа, содержащего до 5–20 г/м<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{S}$ , либо из дымных газов ТЭЦ, содержащих  $\text{SO}_2$ . Улавливание серы из коксовых газов осуществляют вакуум-карбонатным или мышьяково-содовым способами. Улавливание  $\text{SO}_2$  из дымовых газов ТЭЦ производится путем поглощения растворами или твердыми адсорбентами (оксидами железа, аммония, марганца, карбонатами кальция, магния, алюминатом натрия и др.). В настоящее время широко используется в США метод поглощения известняком:



Известковым способом улавливают 90 % SO<sub>2</sub> аммиаком с получением сульфата аммония:

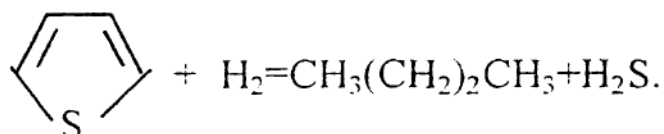
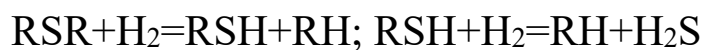
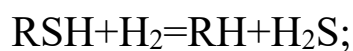


Наиболее перспективен магнезитовый способ, при котором протекают следующие реакции:



Для обжига смеси сульфита и сульфата магния применяют вращающиеся печи с кипящим слоем. Степень очистки дымовых газов составляет 90 %.

Серу из нефтей получают методом гидроочистки, заключающемся в гидрировании сероорганических соединений с образованием углеводорода и сульфида водорода по уравнениям



Образующийся сульфид водорода удаляют из газов нефтепереработки этаноламином и направляют на получение серы по методу Клауса. Широко используется метод газификации высокосернистого нефтяного топлива с одновременной сероочисткой горючего газа. Поглощение сульфида водорода ведут в присутствии щелочноземельных металлов, марганца или железа при 800–1000 °С. При этом образуются сульфиды соответствующих металлов. Затем осуществляется регенерация отработанного реагента при 950 °С. Обжиговый газ, содержащий 10–13 % SO<sub>2</sub>, идет на производство серной кислоты или серы, а реагент возвращается в производство. Степень улавливания H<sub>2</sub>S составляет 90–95 %.

Основным потребителем серы является сернокислотная промышленность. Элементарная сера практически вытеснила пирит и другие виды сырья. Широко используется сера в целлюлозно-бумажной промышленности, для производства искусственных волокон, сероуглерода, красителей. В сельском хозяйстве сера применяется в качестве фунгицида для борьбы с вредителями хлопчатника, картофеля, винограда. Сера является сырьем для производства полисульфидов. В последнее время она широко применяется для получения композиционных материалов, придавая им износостойчивость, коррозионностойкость, механическую прочность и термостойкость. Сера нерастворима в воде и неорганических кислотах (кроме HF и H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>), поэтому материалы из нее обладают водонепроницаемостью и кислотостойкостью.

В настоящее время определились два основных направления применения серы в строительстве – для получения серных вяжущих и для производства гидроизоляционных композиций. Серное вяжущее можно использовать вместо цемента для получения бесцементных композиций. Технология производства серного вяжущего значительно проще цементной технологии. Одним из явных преимуществ серного бетона по сравнению с цементом является быстрый набор прочности. Серный бетон достигает проектной прочности (30–70 МПа) за несколько часов при любой влажности и температуре окружающей среды. По сравнению с цементом аналогичных марок при изготовлении серного вяжущего снижаются энергозатраты в 1,5–2,5 раза, удельные капитальные затраты на



организацию производства до 50 %, себестоимость в 2,5–3 раза. Композиции представляют собой искусственный каменный материал, образовавшийся в результате твердения отформованной смеси. В качестве наполнителей используют андезитовую муку, кварцевый песок, отходы производства, аморфный кремнезем. При добавлении цветных минеральных красителей можно получать материалы различной цветовой гаммы.

Интересными особенностями обладают материалы, полученные при использовании полимерной серы. Полимерная сера является аморфно-кристаллическим полимером и подобно каучуку ее можно вулканизировать мышьяком, фосфором и т. д. В полимерной сере имеются спиралеобразные цепи, включающие до  $10^4$ – $10^6$  атомов серы. Такая сера нерастворима в органических растворителях и обладает по сравнению с кристаллической серой более высокой адгезией к минеральным наполнителям и пластичностью. При твердении композиций, содержащих полимерную серу, в материале практически не возникает внутренних напряжений. Для стабилизации полимерной серы в твердом состоянии используют различные стабилизаторы структуры-галогены, красный фосфор, сосновое масло и др.

Такие композиционные материалы могут успешно применяться в качестве облицовочных плит и гидроизоляционных материалов в химических производствах, для устройства автодорог даже в суровых климатических условиях.

### **1.1.2. Серный колчедан**

Серный колчедан, пирит, – минерал правильной системы в сплошных массах из мелких кристаллов, удельный вес 4,8–5,2; твердость 6–6,5; цвет желтовато- или зеленовато-серый. Химический состав  $\text{FeS}_2$  (53,3 % серы и 46,6 % железа). Разновидность колчедана – марказит. К серным колчеданам обыкновенно примешаны магнитный ( $\text{Fe}_7\text{S}_8$ ), медный ( $\text{TCuS}_2$ ) и мышьяковистый колчедан ( $\text{FeSAs}$ ). Пирит кристаллизуется в кубической сингонии,



образуя кубические, пентагондодекаэдрические (реже октаэдрические) кристаллы; на гранях кристаллов характерна грубая штриховка, параллельная ребрам куба. Но распространен преимущественно в виде сплошных масс, мелкозернистых агрегатов, прожилков, а в осадочных горных породах – желваков и стяжений различной формы. Цвет на свежем сколе светлый латунно-желтый до золотисто-желтого, со временем меняется до темно-желтого, часто с побежалостью, за счет образования поверхностной окисной пленки. Имеет металлический блеск. Обладает полупроводниковыми свойствами. Температура плавления 1177–1188 °С. Нерастворим в воде. Парамагнетик.

В России месторождения пирита расположены на Урале (Дегтярское, Калатинское, Березовское золоторудное и другие), на Алтае, Кавказе. За рубежом – в Казахстане, Норвегии, Испании (Рио-Тинто), Италии, Португалии, на острове Кипр, в США, Канаде, Японии. Но пирит не является самостоятельным предметом разработки и добывается попутно из колчеданных руд при обогащении флотацией связанных с ним более ценных полезных ископаемых. Пирит является сырьем для получения серной кислоты, серы и железного купороса, но последнее время редко используется для этих целей. В последнее время все чаще применяется в качестве корректирующей добавки при производстве цемента. В огромных объемах он извлекается при разработке гидротермальных месторождений меди, свинца, цинка, олова и других цветных металлов. Переработка пирита в полезные компоненты обычно оказывается экономически невыгодной, и его отправляют в отвалы.

Серный колчедан может содержать примеси соединений меди, цинка, свинца, мышьяка, никеля, кобальта, селена, висмута, теллура, кадмия, карбонаты и сульфаты кальция и магния, а также золота и серебра. Содержание селена составляет до 220 г/т, золота – до 4 г/т, серебра – до 40 г/т, мышьяка – до 0,4 %, фтора – до 0,02 %. Поэтому перед отправкой на сернокислотные заводы колчедан обогащают методом флотации, который состоит в смешении мелко раздробленного колчедана с водой и некоторыми пенообразующими веществами (деготь, сосновое и пихтовое масло и другие реагенты) и последующем перемешивании их воздухом



в специальных флотационных машинах. Мельчайшие частицы медного колчедана прилипают к образующимся воздушным пузырькам, вместе с ними всплывают на поверхность и уносятся из камер флотационной машины в отстойники, где осаждаются на дно. Частицы серного колчедана и пустой породы не прилипают к воздушным пузырькам и остаются на дне камеры, откуда удаляются в другие отстойники. Уходящая с пеной часть колчедана содержит больше меди, чем исходный колчедан, и называется медным концентратом, который передается медеплавильному заводу для получения меди. А флотационный колчедан, содержащий до 50 % серы, высушивают до содержания в нем влаги 3,8 % и отправляют потребителю.

Из 100 т колчедана получается 80–85 т флотационного колчедана и 15–20 т медного концентрата.

Примерно треть всей серной кислоты в мире получается из колчедана. Он дешев и доступен. Но в последнее время колчедан как сырье для производства серной кислоты вытесняется серой и серосодержащими газами, являющимися более чистыми источниками серы, не содержащими опасных примесей, таких как соединения мышьяка и селена.

Из 1 т флотационного колчедана с массовой долей примесей 10 %, получается 1,47 т серной кислоты. Из того же количества руды, но с возросшей долей примесей до 20 % можно получить 1,3 т кислоты.

### **1.1.3. Серосодержащие газы**

Крупным источником сырьевых ресурсов для сернокислотной промышленности являются металлургические предприятия и топливно-энергетический комплекс. При сжигании в топках угля и мазута или сульфидной руды в металлургии, содержащаяся в них сера сгорает, образуя  $\text{SO}_2$ , который вместе с топочными газами выбрасывается в атмосферу в количестве более 60 млн т  $\text{SO}_2$  в год. Диоксид серы становится одним из перспективных сырьевых



материалов в производстве серной кислоты. Например, в Японии 60 % кислоты производят за счет использования отходящих серосодержащих газов различных производств.

Изыскание простых и дешевых способов извлечения  $\text{SO}_2$  из топочных газов позволит рационально использовать серосодержащее сырье и решит экологические вопросы загрязнения воздушного бассейна.

Сернокислотная промышленность выпускает сжиженные  $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_3$ , которые широко используются промышленностью для получения сульфитов, в производстве моющих средств, в холодильной технике и других отраслях промышленности. Сернистый ангидрид ( $\text{SO}_2$ ), предназначенный для этих целей, получают из обжигового газа, образующегося при сжигании серы. На предприятиях черной металлургии (на стадии агломерации) получается менее концентрированный газ. Содержание  $\text{SO}_2$  в газе составляет лишь 0,5–1,5 %. Однако количество выделяющихся газов огромно и составляет свыше 5 млн  $\text{м}^3/\text{ч}$ . Поскольку выброс таких газов в атмосферу недопустим по экологическим соображениям, они перерабатываются в серную кислоту.

Санитарная очистка отходящих газов от сернистого ангидрида трудна и стоит дорого, использование же этих газов непосредственно для получения серной кислоты экономически не выгодно. При совмещении газоочистки с получением концентрированного  $\text{SO}_2$  процесс обезвреживания серосодержащих отходящих газов становится рентабельным. Особенно большое количество сернистого ангидрида удаляется с топочными газами тепловых электростанций, работающих на высокосернистых углях. Поэтому в будущем топочные газы должны стать основным источником получения концентрированного сернистого ангидрида.

Можно использовать диоксид серы, который образуется на металлургических предприятиях при обжиге руд цветных металлов (медных, никелевых, цинковых, свинцовых). Так, при обжиге 1 т медной руды образуется такое количество  $\text{SO}_2$  с концентрацией 7–10 %, из которого можно получить примерно 10 т серной кислоты.



### **1.1.4. Сульфаты**

Среди сульфатов природного происхождения наиболее пригодными в качестве сырья для производства серной кислоты является сульфат кальция (гипс). Из сульфатов – отходов производства – можно назвать крупнотоннажный отход производства фосфорной кислоты, так называемый фосфогипс. Он представляет собой сульфат кальция с примесями других соединений. Химический состав фосфогипса на основе кольских апатитовых концентратов (в %):  $\text{CaO}$  – 39–40;  $\text{SO}_3$  – 56–57;  $\text{P}_2\text{O}_5$  (общ.) – 1,0–1,2; F – 0,3–0,4.

Известен способ переработки природного гипса и фосфогипса в серную кислоту и известь. Для этого сульфат кальция восстанавливают коксом или продуктами конверсии природного газа до оксидов серы и кальция. Первый направляется в производство серной кислоты, второй – на производство вяжущих.

Технико-экономические расчеты показывают, что себестоимость серной кислоты из гипса и фосфогипса в 1,4 раза выше, чем из флотационного колчедана. В мире работают только две установки по получению серной кислоты и извести из фосфогипса. Однако этот способ вполне экономически оправдан при отсутствии других видов сырья для получения серной кислоты в регионе.

Использование других сульфатов (бария, магния и т. д.) в производстве серной кислоты на сегодняшний день экономически нецелесообразно.

### **1.1.5. Отработанные кислоты**

Для получения контактной серной кислоты используются также отработанные кислоты. Кислоту, содержащую примеси, которые не могут быть предварительно выделены и не позволяют ее непосредственно использовать, подвергают термическому разложению до диоксида серы и затем получают серную кислоту контактным способом.



## 1.2. Оксиды серы, способы получения и области применения

Сера образует следующие оксиды:  $S_2O$ ,  $S_8O$ ,  $S_2O_7$ ,  $S_6O_7$ ,  $S_6O$ ,  $S_7O_2$ ,  $SO_2$  и  $SO_3$ . Кроме  $SO_2$  и  $SO_3$  остальные оксиды неустойчивы.

$S_2O$  – газ;  $C_p^\circ = 44,3$  Дж/(моль·К);  $\Delta H_{обр}^\circ = -108,9$  кДж/моль;  $S_{298}^\circ = 267,3$  Дж/(моль·К). Монооксид дисеры образуется в процессе пропускания диоксида серы в тлеющем разряде.

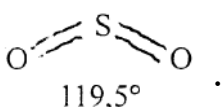
Кристаллический  $S_8O$  образуется в процессе взаимодействия полисульфида водорода ( $H_2S_{31}$ ) с дихлоридом оксосеры  $SOCl_2$ .

Жидкий тетраоксид серы ( $SO_4$ ) с температурой плавления  $3^\circ C$  (с разложением) получают из диоксида серы и кислорода в тлеющем разряде при  $-190^\circ C$ .

Жидкий  $S_2O_2$  с  $t_{пл} = 0^\circ C$ ,  $\Delta H_{обр}^\circ = -811,7$  кДж/моль получают в процессе окисления диоксида серы озоном или разложения  $SO_4$  и  $S_2O_7$ , содержит пероксидную группировку  $-O-O-$ . Формально им соответствует пероксомonosерная кислота (кислота Каро)  $H_2SO_5$  ( $t_{пл} = 47^\circ C$ , с разложением) и пероксосерная кислота  $H_2S_2O_8$  ( $t_{пл} = 65^\circ C$ , с разложением), которые образуются в процессе электролиза серной кислоты или гидросульфатов при производстве пероксида водорода.

Диоксид серы – бесцветный газ с удушливым запахом, с температурой плавления  $-73^\circ C$ , кипения  $-10^\circ C$ . Плотность жидкого  $SO_2$  при  $-8^\circ C$  равна  $1,46$  г/см<sup>3</sup>, а при  $0^\circ C$  и  $760$  мм рт. ст. –  $2,93$  г/л. Теплота испарения составляет: при  $10^\circ C$  –  $389,65$ ; при  $0^\circ C$  –  $380,08$ ; при  $20^\circ C$  –  $362,54$ ; при  $30^\circ C$  –  $353,08$  Дж/кг. Давление паров над жидким  $SO_2$  при  $20^\circ C$  –  $330,26$  кПа, при  $50^\circ C$  –  $841,13$  кПа. Средняя теплоемкость газообразного  $SO_2$  в интервале  $0-100^\circ C$  равняется  $0,6615$  Дж/кг. Молекула диоксида серы имеет форму треугольника, в котором расстояние  $S-O$  равно  $1,43$  нм, а угол  $O-S-O$  составляет  $119^\circ$ . Потенциал ионизации диоксида серы составляет  $12,34$  эВ.

В молекуле  $SO_2$  между атомом серы и каждым атомом кислорода имеется одна  $\sigma$ -связь и делокализованная  $\pi$ -связь. Молекула

диоксида серы имеет форму .

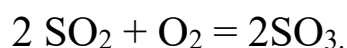
Термодинамические характеристики  $\text{SO}_2$  следующие:

$$\Delta H^\circ_{298} = -297 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta S^\circ_{298} = 248,2 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}; \\ \Delta G^\circ_{298} = -300 \text{ кДж/моль}.$$

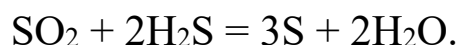
При обычных условиях  $\text{SO}_2$  легко растворяется в воде: в 1 объеме воды растворяется 40 объемов диоксида серы с выделением теплоты в количестве 34,4 кДж/моль. При 10 °С и атмосферном давлении насыщенный раствор содержит примерно 15 %, а при 20 °С – 10 %  $\text{SO}_2$ . В таких растворах находится гидрат  $\text{SO}_2\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . При нагревании водных растворов выделяется весь растворенный диоксид серы. Спектральные исследования растворов показали, что значительная часть  $\text{SO}_2$  растворена в воде и лишь небольшое количество его содержится в виде сернистой кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , которая образуется при взаимодействии  $\text{SO}_2$  с водой по схеме



Диоксид серы может проявлять как окислительные, так восстановительные свойства. В присутствии катализатора он окисляется до триоксида кислородом воздуха:



В присутствии же сильных восстановителей, например, сульфида водорода, восстанавливается до элементной серы:



Жидкий диоксид серы является сильным ионизирующим растворителем, хорошим растворителем органических веществ, особенно ароматических углеводородов и олефинов. Жидкий  $\text{SO}_2$  с водой смешивается не полностью. По данным К. Виккерта, существует соединение  $\text{SO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ , а растворимость воды в жидком диоксиде серы при 22 ВС составляет 2,3 г/100 г  $\text{SO}_2$ .

Давление паров  $\text{SO}_2$ , рассчитанное по уравнению

$$\lg p = -1867,52/T - 0,015865T + 0,0000155 \cdot 4T^2 + 13,07540,$$

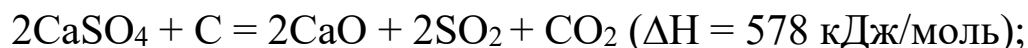
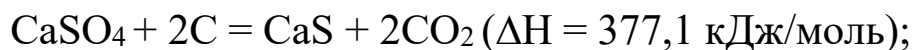
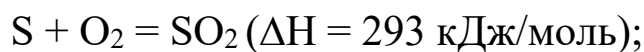
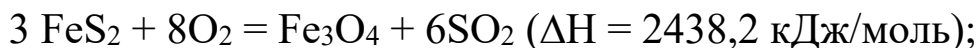
при различных температурах имеет следующие значения (табл. 1.1).

Таблица 1.1

**Давление паров  $\text{SO}_2$  при различных температурах**

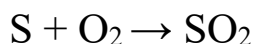
Т, К	234	253	273	283	293
Р, мм рт. ст.	284,8	530,6	1159,6	1714	2456

Сырьем для получения диоксида серы являются: сера, колчеданный концентрат, сероводород, сульфаты железа, гипс, ангидрит, фосфогипс, алунит и др. Технологические схемы получения диоксида серы основываются на следующих реакциях:

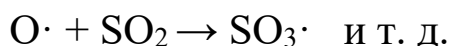
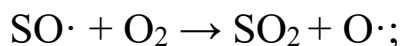
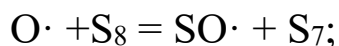
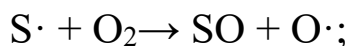


### 1.2.1. Получение $SO_2$ сжиганием серы

В последнее время приобретает широкую популярность метод получения диоксида серы из элементарной серы. Простой на первый взгляд процесс получения диоксида из элементарной серы по реакции



имеет свои тонкости, связанные с физико-химическими свойствами исходной элементарной серы. Процесс горения серы может служить примером цепной разветвленной реакции:



Элементарную серу как в отечественной, так и в зарубежной промышленности сжигают в жидком состоянии. Наиболее распространенными и совершенными являются циклонные и камерные печи. Как показано на рис. 1.3, сера поступает в плавильник 1, где она расплавляется. Из плавильника сера погружным насосом 2 направляется в фильтр 5, после которого отфильтрованная сера поступает в промежуточную емкость 3. Из емкости 3 другим погружным насосом 2 сера перекачивается в форсунку 6. Погружные насосы снабжены электродвигателями 4. Форсунка 6 смонтирована в переднем конце циклонной печи 7. Процесс распыления осуществляется подачей в серную линию сухого воздуха.



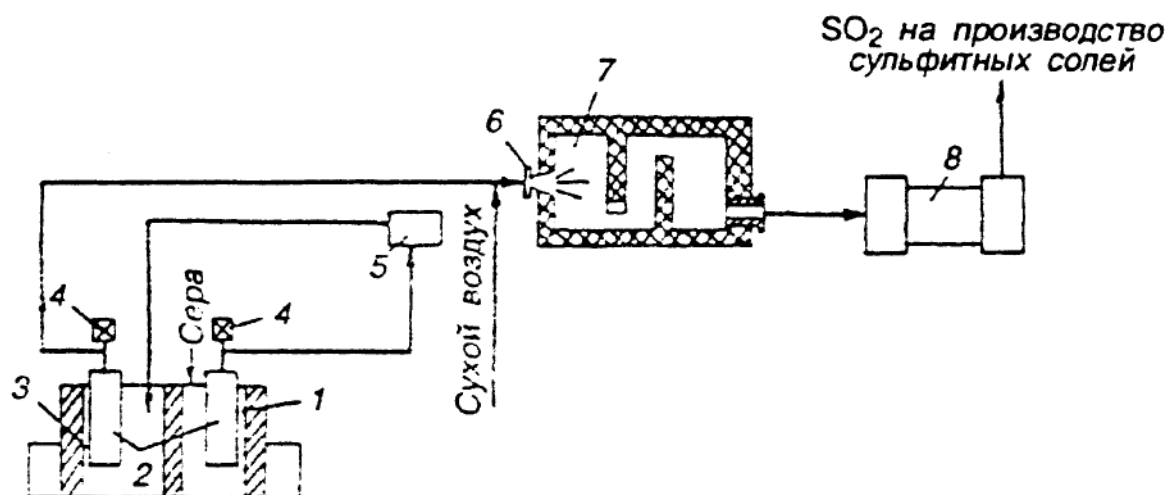


Рис. 1.3. Схема сжигания технической серы в расплавленном состоянии в циклонной печи: 1 – плавильник серы; 2 – погружные насосы; 3 – промежуточная емкость; 4 – электродвигатель; 5 – фильтр; 6 – форсунка; 7 – печь; 8 – котел-утилизатор

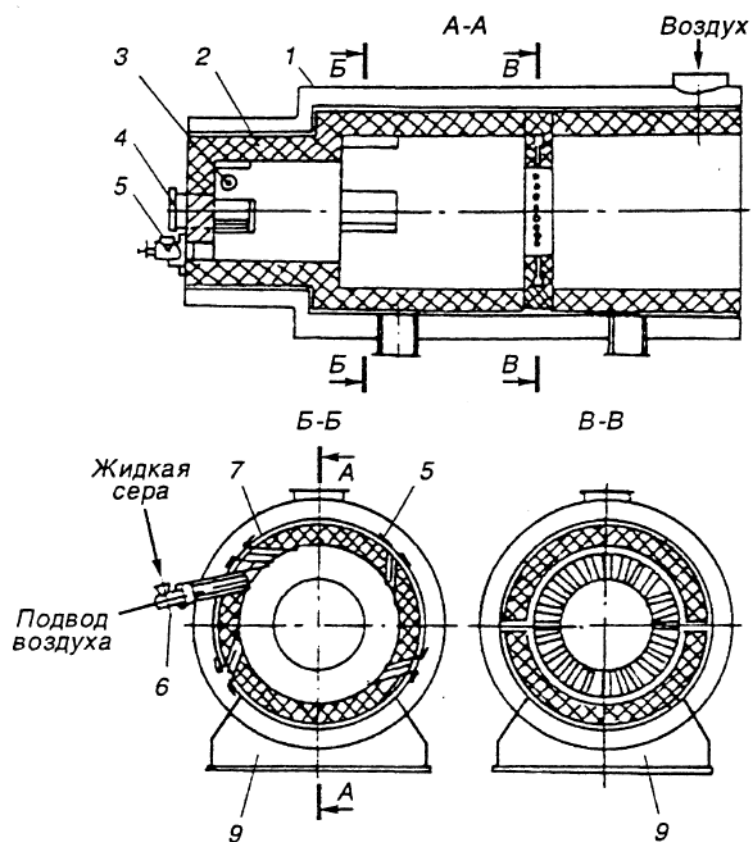


Рис. 1.4. Циклонная печь для сжигания серы

Образующийся в печи газ  $\text{SO}_2$  с другого конца печи по газопроводу передается в котел – утилизатор 8.

На рис. 1.4 приводится конструкция двухкамерной печи ЦКТИ-НХЗ для сжигания серы. Циклонная печь для сжигания серы имеет горизонтальный цилиндрический корпус 1, изготовленный из стали и футерованный огнеупорным кирпичом 2. Печь снабжена форсункой жидкого топлива 5 для пуска печи, передним смотровым окном 4, форсункой для распыления серы 6, боковым смотровым окном 3, заслонкой для регулирования подачи воздуха 8 и каналом для подачи воздуха 7. Печь установлена на опорах.

### **1.2.2. Получение диоксида серы из колчедана**

В качестве сырья для получения диоксида серы используется серный колчедан порошковый, серный колчедан флотационный (КСФ-1, КСФ-2 и КСФ-3) и пиритный концентрат. Содержание серы в них колеблется в пределах 35–50,5%.

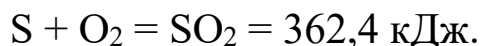
Для обжига колчеданов применяется механические, аэрофонтанные, с кипящим слоем, комбинированные печи.

Обжиг колчеданов – довольно сложный процесс. Сложность обусловлена содержанием в исходном сырье большого количества примесей. К ним относятся: оксиды кремния и алюминия, сульфиды мышьяка, селена, теллура и других рассеянных элементов (индия, рения, таллия, сурьмы, висмута и др.), флюорит, карбонаты и сульфаты магния, кальция, сульфиды цветных металлов (меди, цинка и свинца). Количество примесей в колчедане зависит от его месторождения и технологии предварительной обработки на предприятиях цветной металлургии.

Из приведенной на рис. 1.5 дериватограммы флотационного колчедана видно, что при 340 °С начинается выделение элементарной серы из дисульфида железа по схеме



Появление после указанной температуры экзотермического пика показывает, что выделяющаяся в виде паров сера начинает гореть (окисляться):



Выделение серы в виде паров и нарастание интенсивности горения продолжается до 420 °С, после чего интенсивность реакции уменьшается до 502 °С.

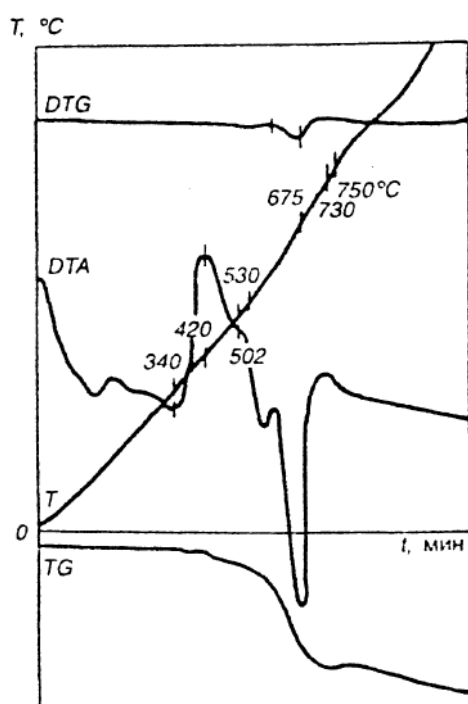


Рис. 1.5. Дериватограмма флотационного колчедана

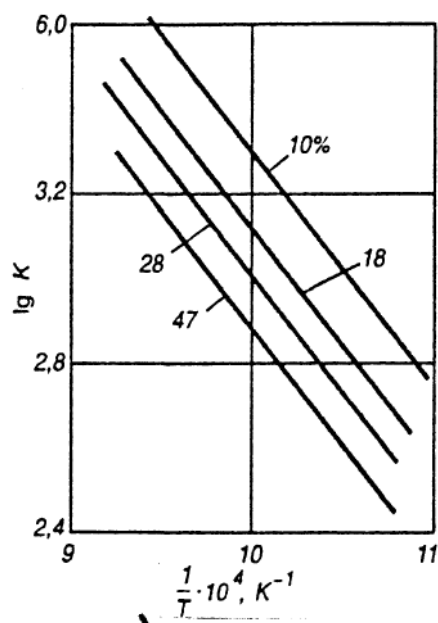
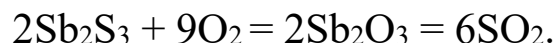


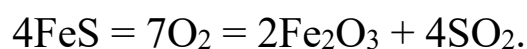
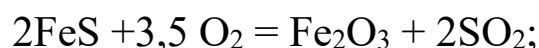
Рис. 1.6. Зависимость относительной константы скорости диссоциации дисульфида железа от температуры

Не слишком быстрое замедление экзотермического процесса при 502–530 °С, по-видимому, объясняется выделением серы из содержащихся в исходном сырье арсенопирита и антимонита:

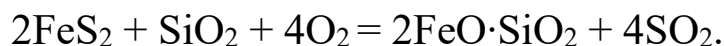
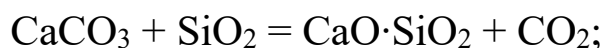




Небольшой экзотермический пик при 590 °С, очевидно, соответствует началу процесса разложения полупродукта сульфида железа:



Разложение сульфида железа сопровождается плавлением его при 675 °С. При этом происходит перестройка кристаллической решетки сульфида железа. Процесс продолжается до 750 °С с меньшей убылью массы сульфида железа в единицу времени. Имеющийся небольшой пик при 730 °С, по-видимому, объясняется выделением элементарной серы из образующихся в ходе основного процесса сульфидов, а возможно, и дисульфидов. После 750 °С процесс продолжается с уменьшением массы образца в более замедленном режиме, что объясняется реакциями примесей исходного сырья, протекающими по следующим уравнениям:



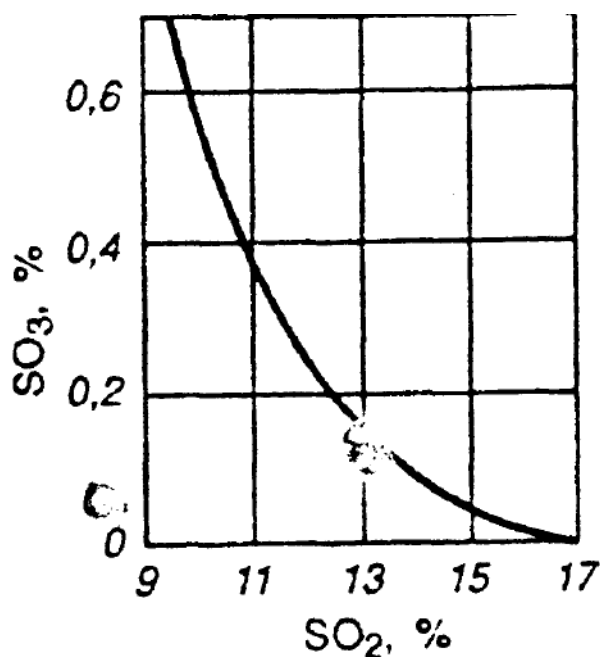
Ряд подобных реакций с примесями сырья можно продолжить.

Из дериватограммы видно, что образование  $\text{FeSO}_4$  в процессе обжига колчедана по реакции  $\text{FeS}_2 + 3\text{O}_2 = \text{FeSO}_4 + \text{SO}_2$  при 250–300 °С исключается.



В получаемом из дисульфида железа газе содержится и некоторое количество триоксида серы, образующегося при 600–800 °С в условиях каталитического воздействия оксида железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Содержание триоксида в условиях обжига исходного сырья находится в пределах 0,3–0,5 % (рис. 1.7).



*Рис. 1.7. Содержание триоксида серы в обжиговом газе при сжигании колчедана*

С целью снижения содержания триоксида серы в обжиговом газе рекомендуют проведение процесса при 850–900 °С с дальнейшим быстрым снижением температуры до 400–425 °С.

На рис. 1.8 приведена технологическая схема обжига колчедана в механических печах с получением диоксида серы. Согласно схеме, флотационный колчедан из бункера 1 поступает в шнековую дробилку 2, откуда ковшевым элеватором подается в сито 3. Мелкие частицы колчедана через автоматические весы 7 передаются в механическую печь 8. Крупные частицы колчедана возвращаются на дополнительное измельчение в валковую дробилку 5 и направляются на начало процесса. Образующийся в печах огарок охлаждается в шнековом транспортере 10 и транспортером 11



загружается в тележку для вывозки в специальное хранилище. Обжиговый газ после печи проходит через батарею циклонов 12, где подвергается грубой очистке от пыли, и направляется на электрофильтр 13. После электроочистки газ очищается от селена, мышьяка и других примесей и после осушки серной кислотой направляется на производство серной кислоты.

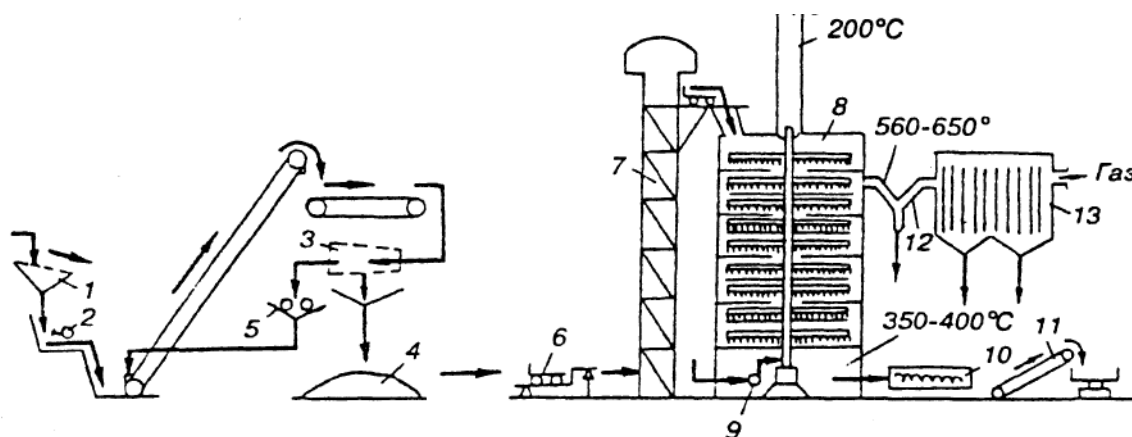


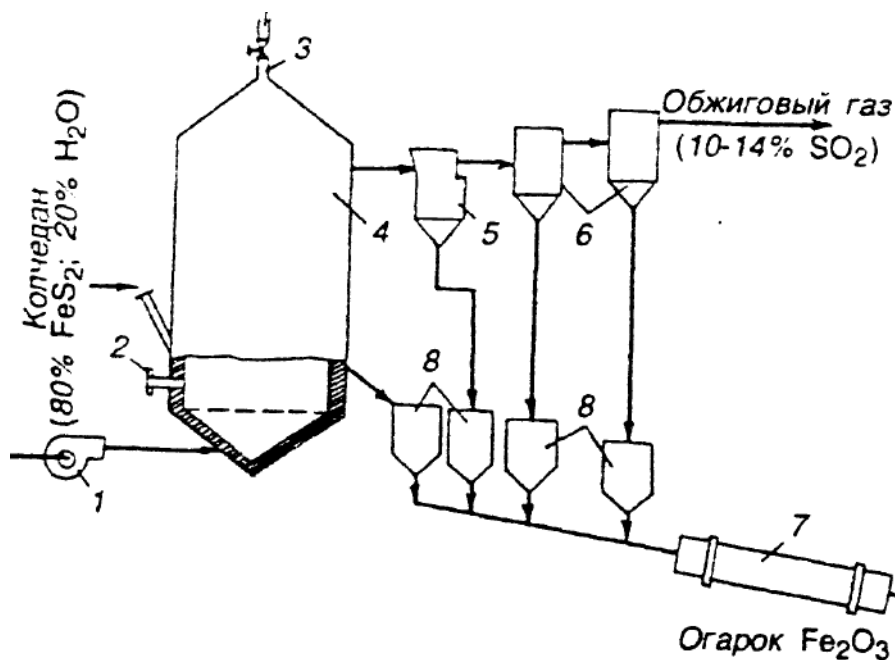
Рис. 1.8. Схема процесса обжига флотационного колчедана в механических печах: 1 – бункер; 2 – шнековая дробилка; 3 – сито; 4 – колчедан; 5 – валковая дробилка; 6 – весы; 7 – элеватор; 8 – механическая печь; 9 – вентилятор; 10, 11 – транспортеры; 12 – батарея циклонов; 13 – электрофильтр

В настоящее время для обжига колчедана в основном применяются печи с кипящим слоем (КС), интенсивность работы которых в 8–10 раз выше, чем у механических печей. При обжиге в печах КС на 1 т обжигаемого концентрата получается 0,8 т пара, а концентрация обжигаемого газа составляет 8–15 %  $\text{SO}_2$  вместо 4,0–4,5 % в механических печах.

Согласно приведенной на рис. 1.9 технологической схеме, исходный флотационный концентрат поступает в печь КС 4.

Необходимое количество воздуха для создания кипящего слоя и горения колчедана подается воздуходувной 1 через дутьевую решетку. Образующийся в печи обжиговый газ проходит через котел утилизатор 5, в котором не только охлаждается, но и

очищается от крупных частиц выносимого из печи огарка. После котла-утилизатора через систему циклонов 6 обжиговые газы (10–14 % диоксида серы) направляются на тонкую очистку в электрофильтрах. Огарок, образующийся в печи КС, постоянно выгружается в бункер 8.

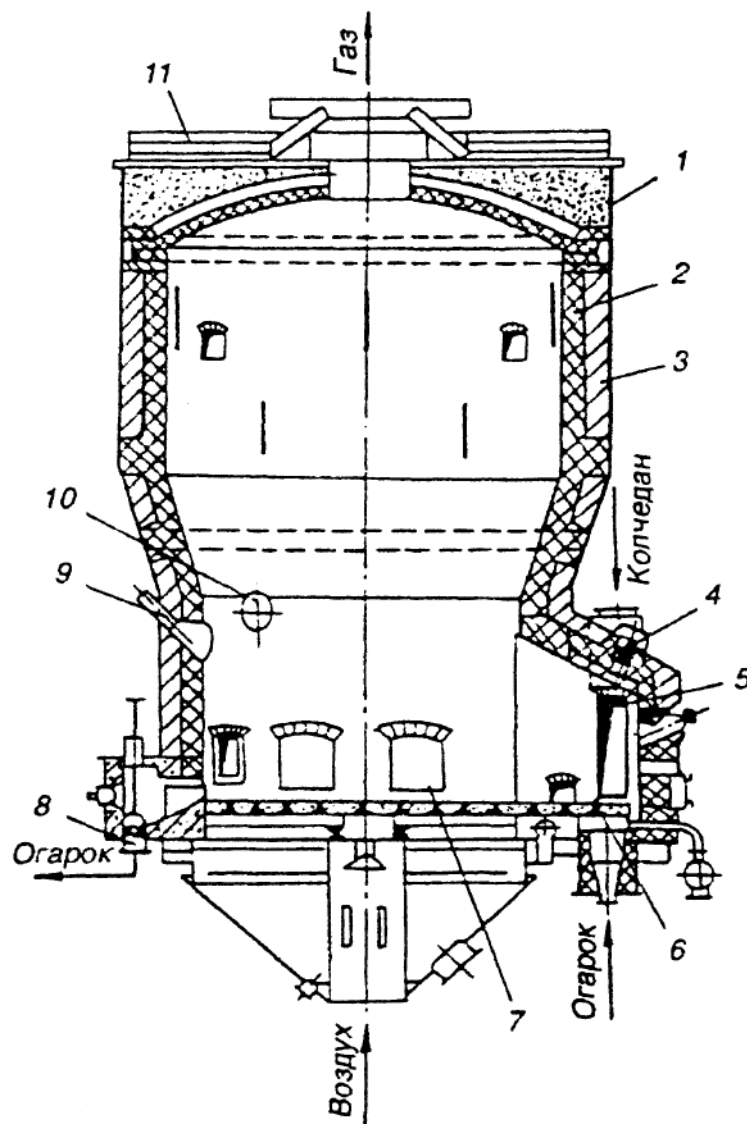


*Рис. 1.9. Схема процесса обжига флотационного колчедана в печах КС: 1 – воздуходувка; 2 – горелка; 3 – вывод топочных газов; 4 – печь КС; 5 – котел-утилизатор; 6 – циклоны; 7 – барабанный холодильник; 8 – бункеры для огарка*

Оседающая в котле-утилизаторе и в циклонах пыль огарка также собирается в бункерах, откуда направляется во вращающийся барабанный холодильник 7. Охлажденный огарок выводится в огаркохранилище.

На рис. 1.10 приводится устройство печи КС конструкции ГИПРОХИМа. Печь КС для обжига флотационного колчедана состоит из металлического корпуса 1, футерованного изнутри шамотным 2 и диатомовым 3 кирпичом.





*Рис. 1.10. Печь КС: 1 – корпус; 2 – шамотная футеровка; 3 – диатомовая футеровка; 4 – загрузочное устройство; 5 – форкамера; 6 – колосниковая решетка; 7 – камера; 8 – люк; 9 – смотровое окно; 10 – отверстие для горелки; 11 – газоход*

В нижней части имеется загрузочное устройство 4 для непрерывной загрузки колчедана, люк 8 для выгрузки огарка. В верхней части печи располагается газоход 11 для выхода сернистых газов. Печь имеет форкамеру 5, решетку провальной форкамеры для колосников 6, смотровое окно 9, окно для горелки или форсунки 10.



Печь снабжена также камерой для подачи воздуха к решетке форкамеры 5.

Для обжига флотационного колчедана применяются также печи других конструкций. К ним относятся: печь КСЦВ (с кипящим слоем и с циклоном возврата), разработанная в НИУИФе и ГИПРОХИМе: печь ДКСМ (с двумя кипящими слоями Малеца), которая совмещает процесс обжига с охлаждением образующегося диоксида серы; трубчатые печи и т. д.

### **1.2.3. Другие методы получения диоксида серы**

Одним из самых перспективных источников диоксида серы является сероводород. Это связано не только с увеличением добычи нефти и газа, но и с более сильной загрязненностью их сульфида водородом в более глубоких слоях Земли. Как известно, в Земле глубже 15 км под природным газом и нефтью находится 100%-й сероводород. В настоящее время природные газы некоторых месторождений России (например, в Оренбурге) содержат значительное количество сероводорода. В некоторых газовых месторождениях за рубежом содержание сульфида водорода достигает 40 %.

Сульфид водорода (сероводород)  $\text{H}_2\text{S}$ , бесцветный газ с резким запахом тухлых яиц. Интересно, что с повышением концентрации  $\text{H}_2\text{S}$  в атмосфере запах его ослабевает и наоборот.

Молекула  $\text{H}_2\text{S}$  имеет угловую форму, длина связи S–H 0,1336 нм, угол HSH 92,06°. Плотность 1,538 г/л (25 °C);  $C_p$  34,23 Дж/(моль·K);  $\Delta H^\circ_{\text{обр}} = -20,5$  кДж/моль;  $S^\circ_{298} = 205,68$  Дж/(моль·K); энергия диссоциации 724,0 кДж/моль;  $t_{\text{крит}} = 100,4$  °C,  $P_{\text{крит}} = 9,01$  МПа,  $d_{\text{крит}} = 0,349$  г/см<sup>3</sup>. Легко сжижается в бесцветную жидкость (при 0 °C и давлении 1,02 МПа). Для жидкого сульфида водорода: температура кипения –60,35 °C, плотность 0,938 г/см<sup>3</sup> (–81 °C), 0,964 г/см<sup>3</sup> (–60 °C),  $C_p = 68,0$  Дж/(моль·K) (200 K). На рис. 1.11 приведено изменение давления паров жидкого сульфида водорода в зависимости от температуры. Уравнения температурной зависимости давления пара:



$$\lg p \text{ (мм рт. ст.)} = -1538,5/T + 26,826 + 9,081;$$

$$\lg p T - 6,448 T \text{ (} 195 \leq T \leq 350 K \text{)};$$

$$\Delta H_{исп}^0 = 18,7 \text{ кДж/моль (} -60,35 \text{ } ^\circ\text{C)}.$$

Сульфид водорода при  $-146,95 \text{ } ^\circ\text{C}$  образует бесцветные кристаллы кубической модификации, а ниже  $169,65 \text{ } ^\circ\text{C}$  переходит в тетрагональную форму ( $\Delta H_{перехода} = 1,53 \text{ кДж/моль}$ ).

При обычной температуре сульфид водорода устойчив, в вакууме начинает диссоциировать выше  $500 \text{ } ^\circ\text{C}$ , а при  $\sim 1690 \text{ } ^\circ\text{C}$  разлагается полностью.

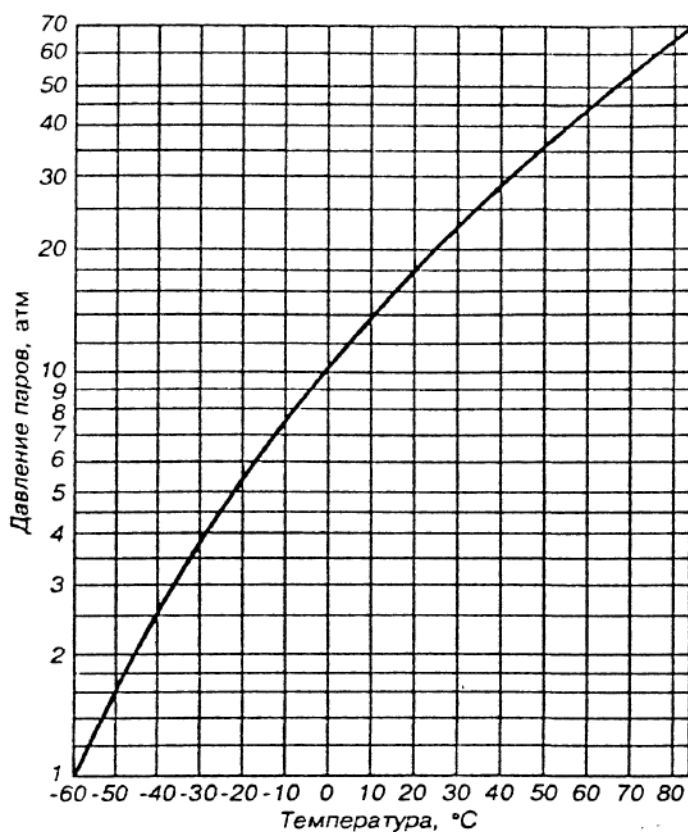


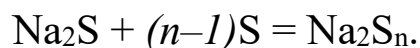
Рис. 1.11. Давление паров жидкого сульфида водорода от температуры

Растворимость газообразного сульфида водорода в воде (% мас., 0,1 МПа): 0,694 (0 °С), 0,378 (20 °С), 0,232 (40 °С), 0,076 (80 °С). Образующийся водный раствор – сероводородная кислота – слабая кислота ( $K_1 = 9,5 \cdot 10^{-8}$ ,  $K_2 = 1 \cdot 10^{-14}$ ), образующая соли (сульфиды и гидросульфиды). Существует клатрат  $\text{H}_2\text{S} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Сульфид водорода растворяется в органических растворителях лучше, чем в воде.

Собственная ионизация сульфида водорода  $\text{H}_2\text{S}$  в жидком состоянии ( $2 \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_3\text{S}^+ + \text{HS}^-$ ) очень низка ( $K = 3 \cdot 10^{-33}$ ).

Сульфид водорода – сильный восстановитель. В процессе нагревания на воздухе постепенно окисляется, а при 250 °С воспламеняется и горит с образованием диоксида серы (при избытке кислорода) или серы (при недостатке кислорода). Сульфид водорода легко окисляется в водном растворе кислородом и галогенами. Наиболее сильные окислители, например, азотная кислота, хлор, окисляют сульфид водорода до серной кислоты.

Сульфид водорода реагирует со значительным количеством металлов и их оксидов. В процессе нагревания в присутствии влаги и воздуха образуются сульфиды металлов. Сульфид водорода с серой образует сульфоны (полисульфиды):



Персульфиды (полисульфиды) проявляют как окислительные, так и восстановительные свойства; а также диспропорционируют:



Сульфид водорода встречается в природе в основном в месторождениях нефти и газа, а также в вулканических газах и водах



минеральных источников. Он постоянно образуется в процессе разложения белковых веществ.

Сульфид водорода получают в качестве побочного продукта в процессе очистки нефти, природного и промышленного газов. Сульфид водорода применяют в качестве сырья в производстве элементарной серы и серной кислоты.

Для получения диоксида серы сульфид водорода сжигают в печах. Процесс сжигания протекает по реакции



Печь представляет собой стальной цилиндрический котел, футерованный огнеупорным кирпичом. Сероводород поступает через горелку в верхнюю часть печи, где смешивается с воздухом; горит факелом. Ввиду взрывоопасности и токсичности исходных и образующихся газов печь оборудуется мембранным клапаном, который при нарушениях поступления исходного сульфида водорода, воздуха, при изменениях их соотношения, а также при угасании пламени автоматически останавливает процесс горения. Температуру в печи поддерживают в пределах 900–1000 °С. Для более полного горения сульфида водорода в печи поддерживают избыток воздуха. Обжиговые газы охлаждаются в котлах-утилизаторах до 450 °С, после чего направляются на дальнейшую переработку.

В последние годы для сжигания сульфида водорода пользуются комбинированным агрегатом типа ПКС–10/40 (печь-котел для сжигания сульфида водорода). ПКС представляет собой вертикальный водотрубный котел, оборудованный двумя форсунками для подачи исходного сульфида водорода. Котел имеет форсунку для пуска агрегата, двойной кожух, внутри которого проходит поступающий в печь воздух. Обжиговой газ в зависимости от концентрации исходного сульфида водорода содержит от 4 до 12,5 % SO<sub>2</sub>.

Интенсивность горения сульфида водорода определяют по уравнению

$$I = Q/V,$$



где  $I$  – напряжение топочного пространства, кДж/(моль·ч);  $Q$  – количество выделяющейся в топке для сжигания сероводорода значение  $I$  применяется равным 600–800 кДж/м<sup>3</sup>·ч);  $V$  – объем топки, м<sup>3</sup>.

Значительный интерес как с экономической, так и с экологической точек зрения представляет применение выхлопных газов, содержащих 1–1,5 % диоксида серы. К ним относятся отходящие газы теплоэлектроцентралей, химических и металлургических производств, котельных установок и агломерационных цехов. В настоящее время ежегодный выброс диоксида серы в мире в пересчете на 100%-й SO<sub>2</sub> составляет около 150 млн т.

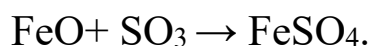
Разработано большое число способов улавливания диоксида серы из выхлопных газов. К ним относятся : 1) контактное окисление SO<sub>2</sub> на катализаторах до SO<sub>3</sub> с дальнейшим использованием последнего в производстве серной кислоты; 2) методы с применением различных катализаторов и сорбентов; 3) методы очистки выхлопных газов оксидом алюминия, гидроксидами и карбонатами металлов; 5) озонно-каталитический метод и др.

К первой группе методов очистки отходящих газов относится метод Панелека (США), согласно которому дымовые газы очищаются от пыли в электрофильтрах при температуре газа 485 °С с коэффициентом улавливания 99,9 % SO<sub>2</sub>. Очищенные газы, проходя контактный аппарат (ванадиевая контактная масса), окисляются до триоксида. Степень окисления диоксида составляет 90 %.

Подобный же способ разработан в Токийском институте технологии; согласно этому способу газы до контактных аппаратов подвергаются тонкой очистке от пыли в пылеуловителях.

Разработана схема очистки выхлопных газов ТЭЦ, предусматривающая дополнительный подогрев газов, поступающих в контактный аппарат.

Предложен метод, в основе которого лежит каталитическое окисление диоксида серы до триоксида серы на оксид или триоксид железа при температуре дымовых газов 500–600 °С. При этом оксид железа играет не только роль катализатора, но и вступает в реакцию с образующимся триоксидом серы по схеме



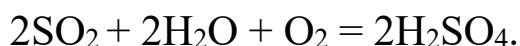
Образующийся сульфат железа при температуре 700 °С разлагается по реакции



При этом триоксид серы направляется на производство серной кислоты, а оксид железа – в начало процесса для повторного использования в качестве катализатора.

Разработан способ, по которому очищенные от пыли отходящие газы при повышенной температуре пропускаются через слой активного угля, орошаемого водой. При правильно выбранных значениях времени контакта между газом и углем, а также температуры реакции значительная часть (до 90 %) диоксида серы переходит в триоксид.

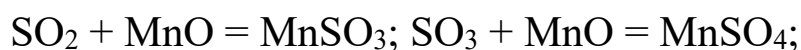
В Германии и Голландии применяется способ «сульфицид» (Лурги), основанный на улавливании  $\text{SO}_3$  из отходящих газов сернокислотных цехов, производства диоксида титана и дымовых газов ТЭС. Согласно этому способу, запыленный выхлопной газ поступает в скруббер Вентури, орошаемый 20%-й серной кислотой. Газы с температурой 60–70 °С поступают в реактор, в котором в насыщенном водяным паром атмосфере на углеродсодержащих катализаторах протекает процесс взаимодействия диоксида серы с кислородом и водой:



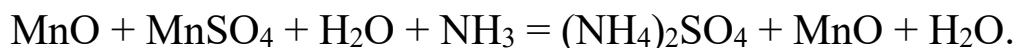
Адсорбированную серную кислоту вымывают водой до 10–20%-й концентрации и передают в сборник циркуляционной кислоты скруббера Вентури. Способ обеспечивает улавливание 96 % диоксида серы, содержащегося в исходных дымовых газах.

По способу фирмы «Мицубиси» (Япония) в выхлопные газы, содержащие 0,13 % диоксида серы, 0,001 %  $\text{SO}_3$  и 150 мг/м<sup>3</sup> пыли, в адсорберах распыляется порошкообразный оксид марганца. Диоксид и триоксид серы реагирует с оксидом марганца по схеме





Затем газ, пройдя через циклонные электрофильтры, выбрасывается в атмосферу. Выбрасываемый газ содержит не более 0,013 %  $\text{SO}_2$  и менее 60 мг/м<sup>3</sup> пыли. Осаждаемая в циклонах и электрофильтрах пыль состоит из непрореагировавшего оксида марганца и образующегося сульфата марганца. Из этой смеси при перемешивании ее водой готовят суспензию. При этом сульфат марганца образует водные растворы, а оксид марганца в воде не растворяется. Образующуюся суспензию обрабатывают аммиаком по схеме

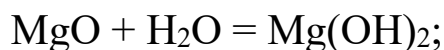


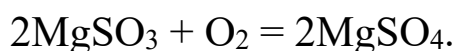
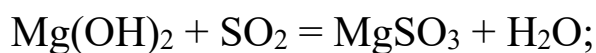
Оксид марганца на фильтрах отделяют от водных растворов сульфата аммония и после сушки направляют на повторное использование в адсорберах. Из растворов кристаллизуют сульфат аммония, который после сушки выпускается в виде товарного продукта. Маточные растворы сульфаты марганца используют повторно для растворения образующегося в адсорберах сульфата марганца.

Предложен ряд способов сухой очистки газов от диоксида серы непосредственно в адсорберах с применением для этой цели сухого тонкоизмельченного хлорида натрия, карбоната лития, доломитовой пыли, силикагеля, аммиака, адсорбентов, насыщенных йодом и содержащих углерод.

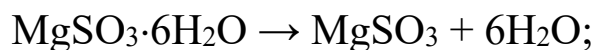
Методы очистки отходящих газов от диоксида серы с применением суспензий различных веществ предусматривают использование в качестве последних аммиака, оксидов магния, кальция, цинка и ароматических аминов (ксилидина, диметиланилина и др.).

При магнезитовом способе улавливания диоксида серы из выхлопных газов протекают следующие реакции:



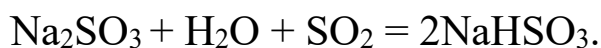


Образующиеся кристаллы  $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  путем фильтрации выделяют из суспензии, сушат и подвергают термообработке при 850–900 °С по схеме

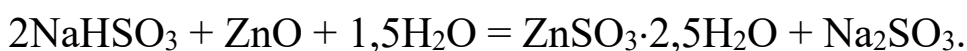


При этом целевой продукт – диоксид серы – направляется на использование по назначению, а оксид магния возвращается в виде  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  на орошение абсорбера. Степень очистки выхлопных газов от диоксида серы – 90–95 %.

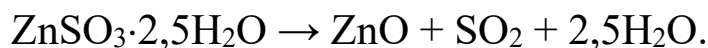
Технологический процесс очистки газов от диоксида серы с применением оксида цинка протекает в две стадии. На первой стадии диоксид серы улавливается водными растворами сульфита натрия по схеме



На второй стадии образующийся гидросульфит натрия реагирует с суспензией оксида цинка:

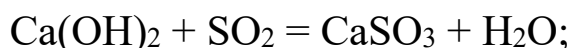
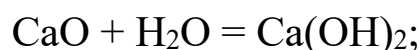


Образующиеся водные растворы сульфита натрия направляются в начало процесса – на орошение в абсорбер. Осадок подвергается сушке и термообработке при 300–500 °С по схеме

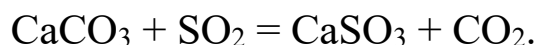


Образующийся оксид цинка возвращается в абсорбер.

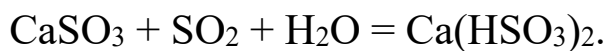
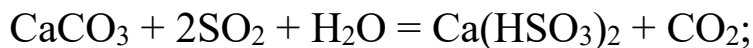
В процессе абсорбции диоксида серы образуются сульфат-ионы в системе. Их периодически удаляют из системы в виде солей кальция ( $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) путем обработки раствора оксидом или гидроксидом кальция. Известковый метод очистки выхлопных газов от диоксида серы предусматривает проведение следующих химических реакций:



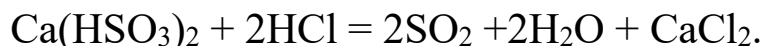
Для этих целей возможно и применение известняка по схеме



В присутствии воды протекают следующие реакции:

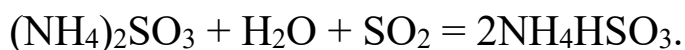


При этом образуется водорастворимая соль  $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ , которая в жидком виде выводится из системы абсорбции и разлагается хлороводородной кислотой:



Приведенный метод позволяет очистить дымовые газы от диоксида серы на 95 % и от пыли на 99 %.

Аммиачно-циклический способ основан на поглощении диоксида серы из отходящих газов путем введения в систему аммиака. Процесс ведется в водной среде по схеме



Образующиеся в абсорберах водные растворы сульфита и гидросульфита аммония разлагаются кислотами по схеме



При этом в зависимости от температуры процесса возможно образование  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$ .

Образующиеся по приведенным уравнениям реакций сульфат, нитрат и фосфаты аммония являются хорошими компонентами жидких комплексных удобрений. Из этих растворов путем их фильтрации и кристаллизации можно получить соответствующие чистые соли.

Анализ приведенных способов получения диоксида серы показывает, насколько большими потенциальными возможностями



они обладают. Способы позволяют на их основе организовать производство всевозможных сульфитных солей, сжиженного диоксида серы и всевозможных серосодержащих соединений.

Большое применение в производстве диоксида серы имеют сульфаты щелочноземельных металлов, таких как сульфаты кальция, магния и бария, запасы которых значительны в природе. К ним же можно отнести и фосфогипс, образующийся в производстве фосфорной кислоты экстракционным методом.

Разложение сульфатов указанных металлов обычно проводят в барабанных печах непрерывного действия или в печах с кипящим слоем. Если эти соли находятся в виде мелкого порошка, то используют и печи с фонтанирующим слоем.

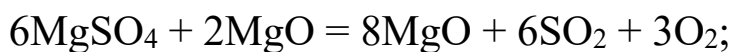
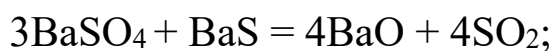
При этом протекают следующие реакции их разложения:

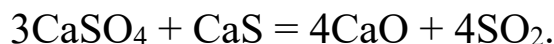


С целью снижения температуры процесса и его ускорения в исходную шихту вводят кокс:

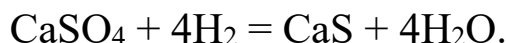
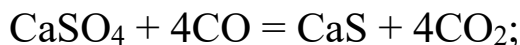
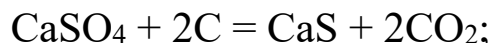


Такую же цель преследует введение в состав шихты оксидов железа, кремния, а также оксидов и сульфидов щелочноземельных металлов:





Приведенные схемы в технологическом аспекте вполне реальны. Имеются теоретические сведения о них в литературе; некоторые из них уже применяются в производственных условиях – как у нас в стране, так и за рубежом. Экономичность их использования в производстве предопределяется наличием местного сырья, местным потреблением образующихся целевых продуктов и полуфабрикатов, комплексным использованием сырья и образующихся материалов. Для этого сульфат кальция восстанавливают коксом или продуктами конверсии природного газа:



Далее сульфид кальция обрабатывают водой и диоксидом углерода.

Процесс термохимического разложения фосфогипса осуществляют при температуре 1160–1170 °С. При этом концентрация  $\text{SO}_2$  в газе составляет 4,6–5,05 %, содержание активного оксида кальция 66–68 %, сульфида кальция 0,3–0,6 %.

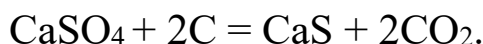
Производство серной кислоты из фосфогипса является нерентабельным по сравнению с традиционными методами получения этого продукта. Техничко-экономические расчеты показывают, что себестоимость серной кислоты из фосфогипса в 1,4 раза выше, чем из флотационного колчедана, но может быть снижена при увеличении масштабов производства и его интенсификации. В мире



работают только две установки по получению серной кислоты и извести из фосфогипса.

Горячий газ, содержащий диоксид серы, очищают в циклонах и электрофильтрах и подают на сернокислотную установку. На получение 1 т 98%-й серной кислоты (для типовой установки производительностью 1000 т/сут) расходуется 1,6 т фосфоангидрита, 0,14 т глины, 0,08 т песка, 0,11 т кокса, 85 м<sup>3</sup> воды, 160 кВт·ч электроэнергии и 6,3 ГДж ( $1,5 \cdot 10^6$  ккал) топлива.

Реакция разложения  $\text{CaSO}_4$  в присутствии восстановителя протекает в две стадии. На первой стадии образуются сульфид кальция и диоксид углерода (частично и CO):



Вторая стадия может быть представлена двумя параллельными процессами:



При 900 °С скорости этих процессов близки, а при более высокой температуре преобладает первый из них. Процесс сопровождается побочными реакциями и прямым термическим разложением фосфоангидрита (при 1100 °С достигает 5 %). На побочные реакции расходуется углерод, поэтому его берут с избытком по отношению к стехиометрическому количеству согласно суммарной реакции



Избыток углерода составляет 20 % при переработке фосфоангидрита, полученного при экстракции кислоты из фосфоритов, и 30 % – в случае переработки апатитов. При больших избытках восстановителя получается слишком много сульфида кальция, при недостатке – велик процент неразложившегося сульфата кальция.

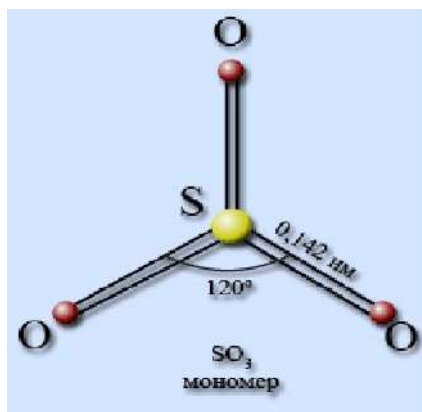


Процесс очень чувствителен к кислороду: при высоком его содержании в газе выгорает сера ( $\text{CaS} + 2\text{O}_2 = \text{CaSO}_4$ ), а образование сульфата кальция приводит к формированию в печи трудноудаляемых наростов, колец, сваров. Поэтому обжиг ведут при содержании в газовой фазе 0,5–0,6 % кислорода. При 1200 °С в присутствии 20–30 %-го избытка восстановителя получают газ концентрацией 10–13 %  $\text{SO}_2$ . Остаточное содержание серы в твердой фазе составляет 0,2–0,5 %.

Установлено, что присутствие в сульфате кальция фосфатов (до 15 %  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) не влияет на процесс его диссоциации, но ухудшает образование и кристаллизацию силикатов кальция в цементном клинкере. Фтор, переходящий в процессе обжига фосфогипса в газовую фазу, отравляет катализатор процесса конверсии  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$ . Поэтому, хотя одновременное присутствие фосфатов и фтора способствует стабилизации фазы трехкальцевого силиката  $3\text{CaO} \cdot \text{SO}_2$ , являющегося основным компонентом цементного клинкера, концентрация фтора и  $\text{P}_2\text{O}_5$  в фосфогипсе должна ограничиваться соответственно 0,15 и 0,5 %.

### 1.3. Триоксид серы $\text{SO}_3$

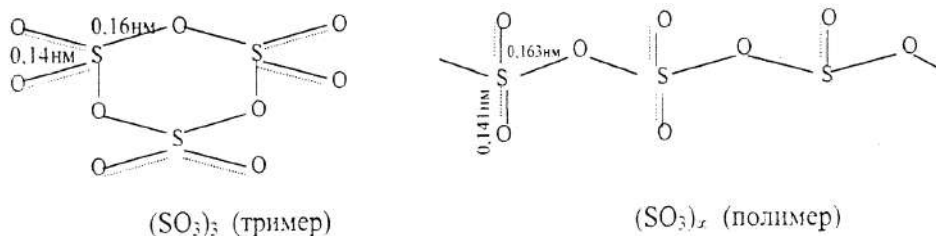
Триоксид серы  $\text{SO}_3$  (оксид серы VI), бесцветная жидкость, молекула имеет плоскотреугольное строение:



Расстояние O–O составляет 0,248 нм,  $\mu = 0$ . Температура кипения 44,7 °С;  $t_{\text{крит}} = 218,3$  °С.



Диэлектрическая проницаемость 3,11 (18 °С). В процессе охлаждения ниже 16,79 °С формируются прозрачные кристаллы, структура которых построена из кольцевых или открытых зигзагообразных молекул:



Кристаллическая решетка ромбическая ( $\alpha$ -SO<sub>3</sub>,  $a = 1,07$  нм,  $b = 1,93$  нм,  $c = 5,30$  нм,  $z = 12$ , пространственная группа  $Pna2$ ). Свойства различных форм триоксида серы приведены в табл. 1.2.

Таблица 1.2

### Свойства триоксида серы

Показатель	Жидкость	Пар	$\alpha$ -SO <sub>3</sub>	$\beta$ -SO <sub>3</sub>	$\gamma$ -SO <sub>3</sub>
Температура плавления	—	—	16,79	32,5	62,2 (0,24МПа)
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,97	—	1,995	—	—
$C_p^0$ , Дж/(моль·К)	180	50,2	—	—	—
$\Delta H^0_{обр}$ , кДж/моль	–438,5	–395,8	–450,6	–451,7	–455
$S^0_{298}$ , Дж/(моль·К)	122,6	256,7	88,3	79,5	52

Полимеризуется триоксид серы в присутствии следов влаги. При этом образуется вначале  $\beta$ -SO<sub>3</sub> – бесцветные шелковистые асбестоподобные кристаллы моноклинной сингонии, структура которых состоит из длинных зигзагообразных цепей –SO<sub>2</sub>–O–SO<sub>2</sub>–, на концах которых имеются группы –ОН. В процессе дальнейшей



полимеризации  $\beta$ -форма переходит в моноклинную  $\gamma$ -форму. Синтезируется также  $\delta$ -форма  $\text{SO}_3$ . Данные о фазовых переходах приведены в табл. 1.3.

Таблица 1.3

**Характеристика фазовых переходов триоксида серы**

Фазовый переход	Температура, °С	Давление, гПА	Энтальпия, кДж/моль
$\alpha \rightarrow$ жидкость	16,79	204,6	5,61
Жидкость $\rightarrow$ пар	16,79	204,6	44,22
$\alpha \rightarrow$ пар	16,79	204,6	49,82
$\beta \rightarrow$ жидкость	31,5	501,6	12,1
Жидкость $\rightarrow$ пар	31,5	501,6	42,64
$\beta \rightarrow$ пар	31,5	501,6	54,4
$\gamma \rightarrow$ жидкость	62,2	2395	30,1
$\gamma \rightarrow$ пар	62,2	2395	68,3
Жидкость $\rightarrow$ пар	62,2	2395	37,2

Уравнение температурной зависимости давления пара:

$$\lg p(nGf) = A/T + B.$$

Переходы  $\alpha \rightarrow \beta$ ,  $\beta \rightarrow \gamma$ ,  $\gamma \rightarrow \delta$  происходят медленно. Термическая диссоциация триоксида по схеме  $2\text{SO}_3 \rightarrow 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$  начинается при температуре 450 °С, процесс заканчивается полностью лишь при 1200 °С.

Гидроксид серы дымит на воздухе, бурно реагирует с водой с образованием серной кислоты и выделением большого количества тепла. Давление паров жидкого триоксида серы растет с повышением температуры (рис. 1.12). Триоксид серы энергично реагирует с оксидами, гидроксидами и солями образуя сульфаты соответствующих металлов. С хлороводородной кислотой образует хлорсульфоновую кислоту, а со фтороводородной кислотой фторсульфоновую  $\text{HSO}_3\text{F}$ . Является сильным окислителем. Окисляет серу,



фосфор, углеводороды и другие, восстанавливаясь при этом до диоксида серы. Реакционная способность триоксида серы повышается в ряду  $\delta < \gamma < \beta < \alpha$ .

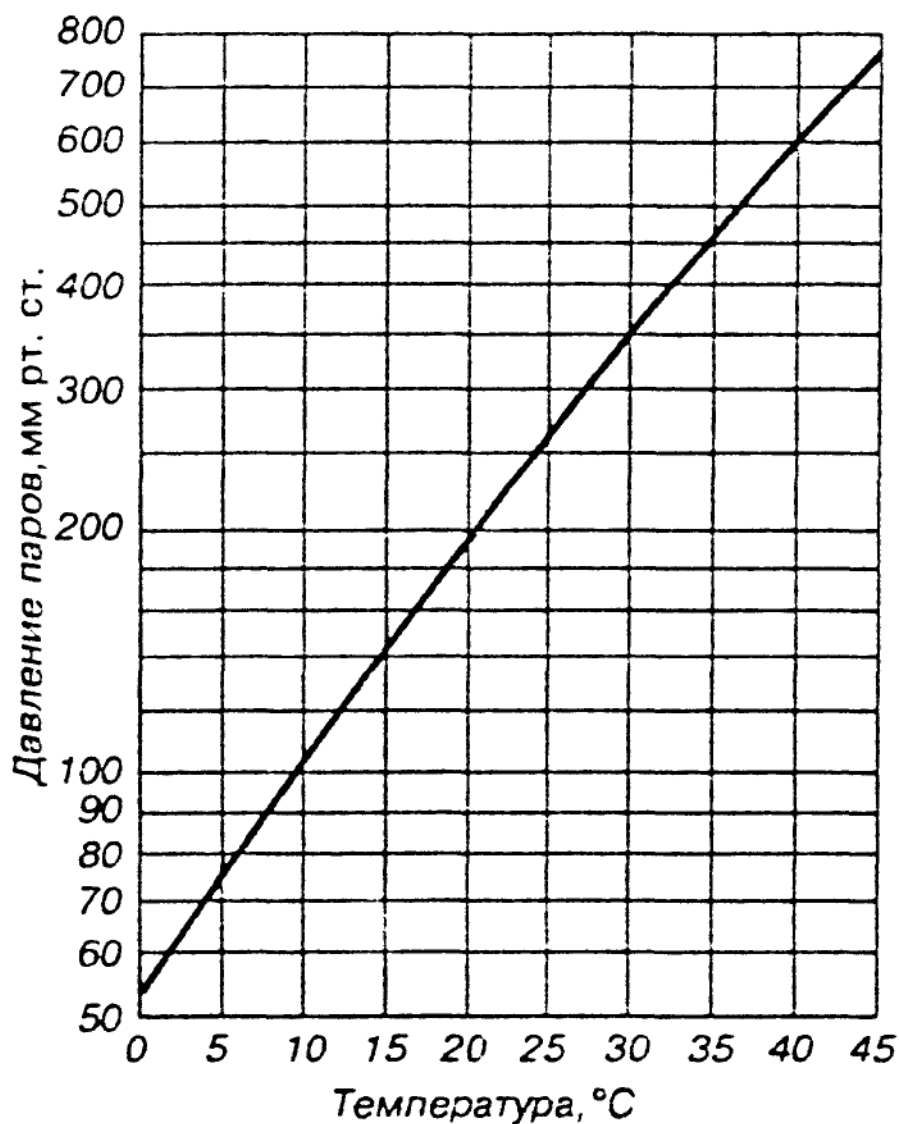


Рис. 1.12. Давление паров триоксида серы при различных температурах

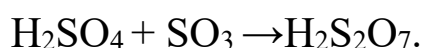
Триоксид серы является основным полуфабрикатом в производстве серной кислоты и олеума. Его применяют для получения  $\text{HCO}_3\text{Cl}$ ,  $\text{SeO}_3$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  и других в качестве сульфлирующего агента.



## 1.4. Технология серной кислоты контактным способом

Серная кислота  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (тетраоксосульфат водорода) – бесцветная маслянистая жидкость без запаха, замерзающая при  $10,4\text{ }^\circ\text{C}$ . В твердом и жидком состоянии молекулы  $\text{H}_2\text{SO}_4$  связаны водородными связями.

В растворах тетраоксосульфат водорода – сильная двухосновная кислота. Длины связей в молекуле  $\text{S}=\text{O}$   $0,143\text{ нм}$ ,  $\text{S}-\text{OH}$   $0,154\text{ нм}$ , угол  $\text{HOSOH}$   $104^\circ$ ,  $\text{OSO}$   $119^\circ$ . Кипит с разложением, образуя азеотропную смесь ( $98,3\text{ \% H}_2\text{SO}_4$  и  $1,7\text{ \% H}_2\text{O}$  с температурой кипения  $338,8\text{ }^\circ\text{C}$  (табл. 1.4). Серная кислота, отвечающая  $1\%$ -му содержанию  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , имеет состав (%):  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $99,5$ ,  $\text{HSO}_4^-$   $0,18$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4^+$   $0,14$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$   $0,09$ ,  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$   $0,04$ ,  $\text{HS}_2\text{O}_7^-$   $0,05$ . Смешивается с водой  $\text{SO}_3$  во всех соотношениях. В водных растворах серная кислота практически полностью диссоциирует на  $\text{H}^+$ ,  $\text{HSO}_4^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ . Растворы триоксида серы с серной кислотой называются олеумом. Они образуют два соединения:  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{SO}_3$ . Олеум содержит также пиросерную кислоту, образующуюся по реакции:



Температура кипения водных растворов серной кислоты повышается с ростом ее концентрации и достигает максимума при содержании  $98,3\text{ \% H}_2\text{SO}_4$  (рис. 1.13, табл. 1.4).

Температура кипения олеума с увеличением содержания  $\text{SO}_3$  понижается (рис. 1.14). При повышении концентрации водных растворов серной кислоты общее давление пара над растворами понижается и при содержании  $98,3\text{ \% H}_2\text{SO}_4$  достигает минимума. С увеличением концентрации триоксида серы в олеуме общее давление пара над ним повышается. Давление пара над водными растворами серной кислоты и олеума вычисляется по уравнению  $\lg p(\text{Па}) = A - B/T + 2,126$ . При этом величины коэффициентов  $A$  и  $B$  зависят от концентрации серной кислоты. Пар над водными



растворами серной кислоты состоит из смеси паров воды, серной кислоты и триоксида серы. При этом состав пара отличается от состава жидкости при всех концентрациях серной кислоты, кроме соответствующей азеотропной смеси.

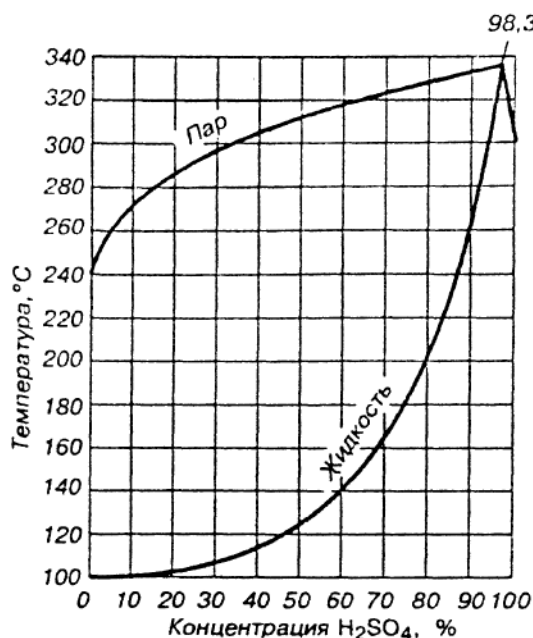


Рис. 1.13. Температура кипения водных растворов  $H_2SO_4$  при 1 атм (состав жидкости и пара)

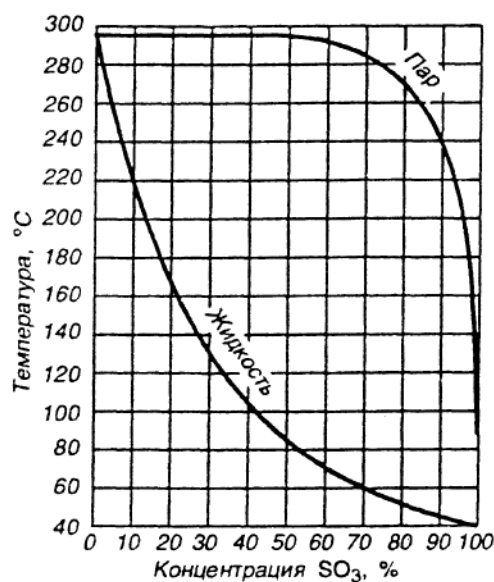


Рис. 1.14. Температура кипения олеума при 1 атм (состав жидкости и пара)

Таблица 1.4

### Свойства $H_2SO_4$ и ее соединений

Показатель	$H_2SO_4 \cdot 4H_2O$	$H_2SO_4 \cdot 3H_2O$	$H_2SO_4 \cdot H_2O$	$H_2SO_4$	$H_2SO_4 \cdot SO_3$	$H_2SO_4 \cdot 2SO_3$
Содержание $H_2SO_4$ при температуре плавления, % (масс.)	57,64	73,13	84,48	100	110,1	113,9
Содержание свободного $SO_3$ , %	—	—	—	—	44,95	62,0
Температура плавления, °C	-28,36	-39,47	8,48	10,31	35,85	1,2



Температура кипения, °С	134,0	174,8	223,0	279,6	89,8	61,0
$d^{20}_4$	1,473	1,647	1,774	1,830	1,989	2,001
$C^0_p$ , Дж/(моль·К)	382,5	261,0	240,1	138,9	274,6	421,6
$\Delta H^0_{пл}$ , кДж/моль	30,66	18,25	19,45	10,73	—	—
$S^0_{298}$ , Дж/( моль·К)	414,9	276,6	211,6	156,9	—	—
$\eta$ , $10^{-3}$ Па·с	4,752	11,07	19,72	24,74	53,6	45,8
$\rho$ , Ом·см	2,417	5,682	10,21	74,07	555,5	6666,6

Для газа  $S^0_{298} = 299,17$  Дж/(моль·К),  $\Delta H^0_{обр} = -732,74$  кДж/моль. Для жидкости  $\Delta H^0_{обр} = -813,99$  кДж/моль,  $\Delta G^0_{обр} = -690,14$  кДж/моль,  $\Delta H$  бесконечного разбавления серной кислотой 92,1096 кДж/моль.

С повышением температуры усиливается диссоциация серной кислоты. Уравнение зависимости константы равновесия:

$$\ln K_p = 14,74965 - 6,714641 \ln(298/T - 8,10161 \cdot 10^4 T^2 - 9,4577 \cdot 10^{-3} T + 2,19062 \cdot 10^{-6} T^2).$$

При нормальном давлении степень диссоциации:  $10^{-5}$  (373 К), 2,5 (473 К), 27,1 (573 К), 69,1 (673 К). Плотность 100%-й серной кислоты определяют по уравнению

$$d = 1,8517 - 1,1 \cdot 10^{-3} t + 2 \cdot 10^{-6} t^2, \text{ г/см}^3.$$

Для определения плотности и концентрации серной кислоты пользуются номограммой, приведенной на рис. 1.15.

С повышением концентрации растворов серной кислоты их теплоемкость уменьшается и достигает минимума для 100%-й серной кислоты (рис.16, а), а теплоемкость олеума с повышением содержания  $\text{SO}_3$  увеличивается (рис. 16, б).



В процессе повышения концентрации и понижения температуры теплопроводность  $\lambda$  уменьшается:

$$\lambda = 0,518 + 0,0016t - (0,25 + t/1293)c/100,$$

где  $c$  — концентрация серной кислоты в %.

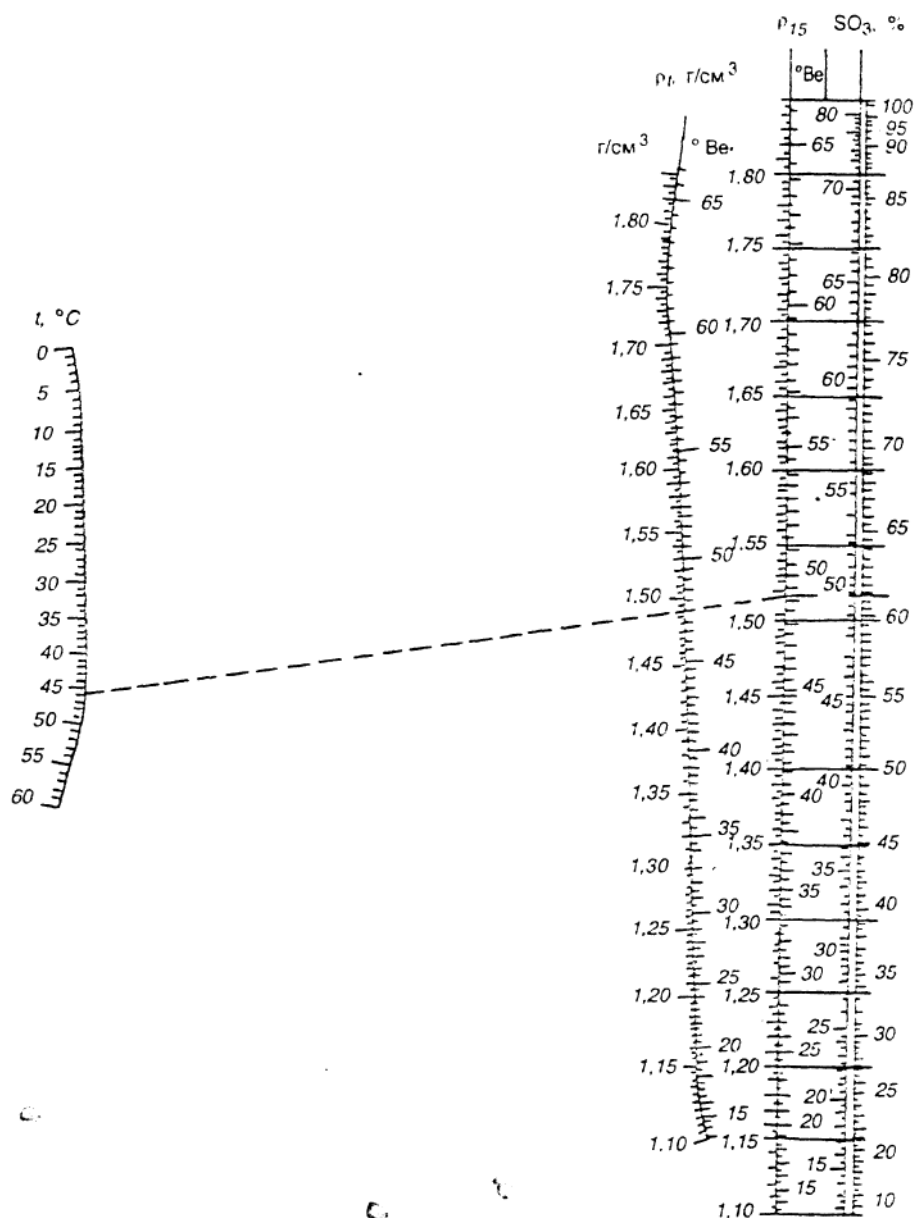


Рис. 1.15. Номограмма для определения плотности и концентрации серной кислоты

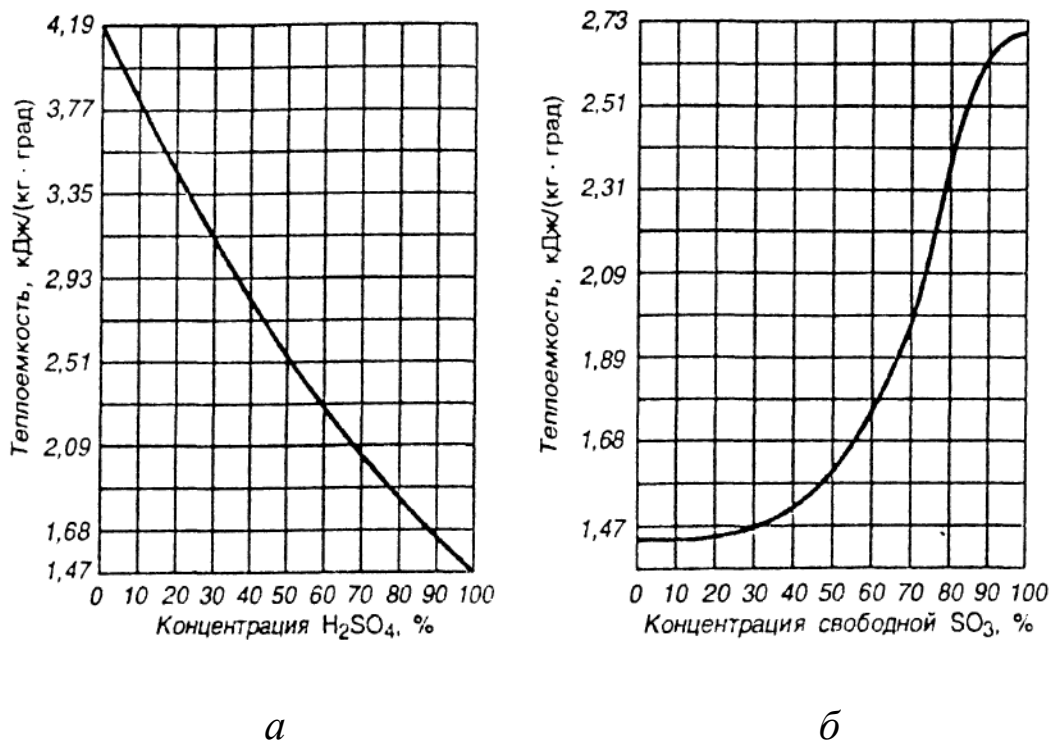
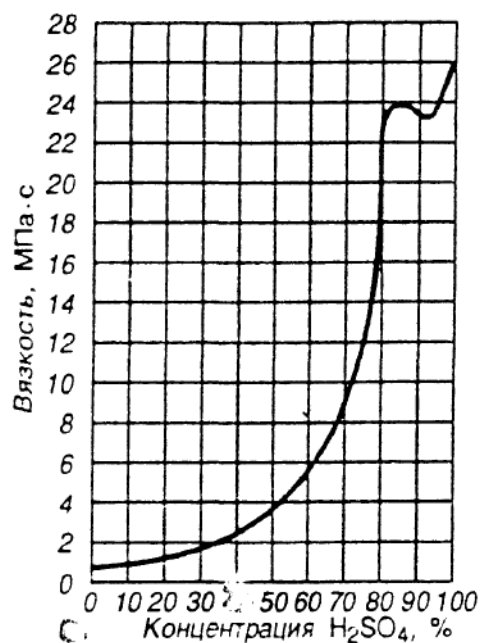


Рис. 1.16. Теплоемкость серной кислоты (а) и олеума (б) при 20 °С

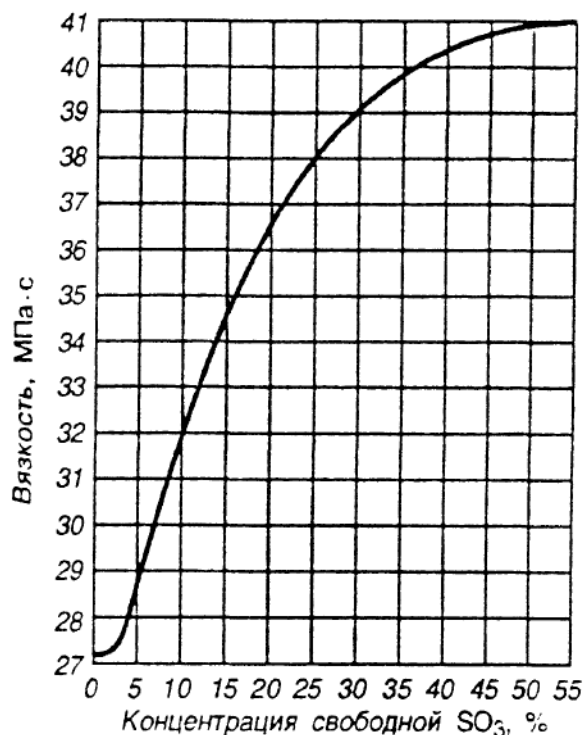
Серная кислота является сильным окислителем. Особенно при повышении температуры. Она окисляет иодид водорода и частично бромид водорода до свободных галогенов, углерод – до его диоксида, окисляет также многие металлы (Cu, Hg и др.). При этом серная кислота восстанавливается до диоксида серы, а наиболее сильными восстановителями – до элементарной серы и сульфида водорода.

На рис. 1.17 приведены показатели изменения вязкости с повышением концентрации соответственно серной кислоты и олеума при 20 °С.

Разбавленная серная кислота взаимодействует со всеми металлами, находящимися в электрохимическом ряду напряжений левее водорода, с выделением  $\text{H}_2$ . Окислительные свойства для разбавленной кислоты не характерны.



а



б

Рис. 1.17. Зависимость вязкости водных растворов серной кислоты (а) и олеума (б) от концентрации при 20 °С

Наибольшее применение имеют системы получения серной кислоты из газов от сжигания элементарной серы или обжига колчедана. В производстве применяется в основном контактный метод производства серной кислоты. Схема получения серной кислоты контактным способом из колчедана приведена на рис. 1.18, согласно которой колчедан поступает в обжиговую печь 1, в нижнюю часть которой вентилятором подают воздух.

Горение колчедана является сложным физико-химическим процессом. Первой фазой процесса является его термическая диссоциация по схеме



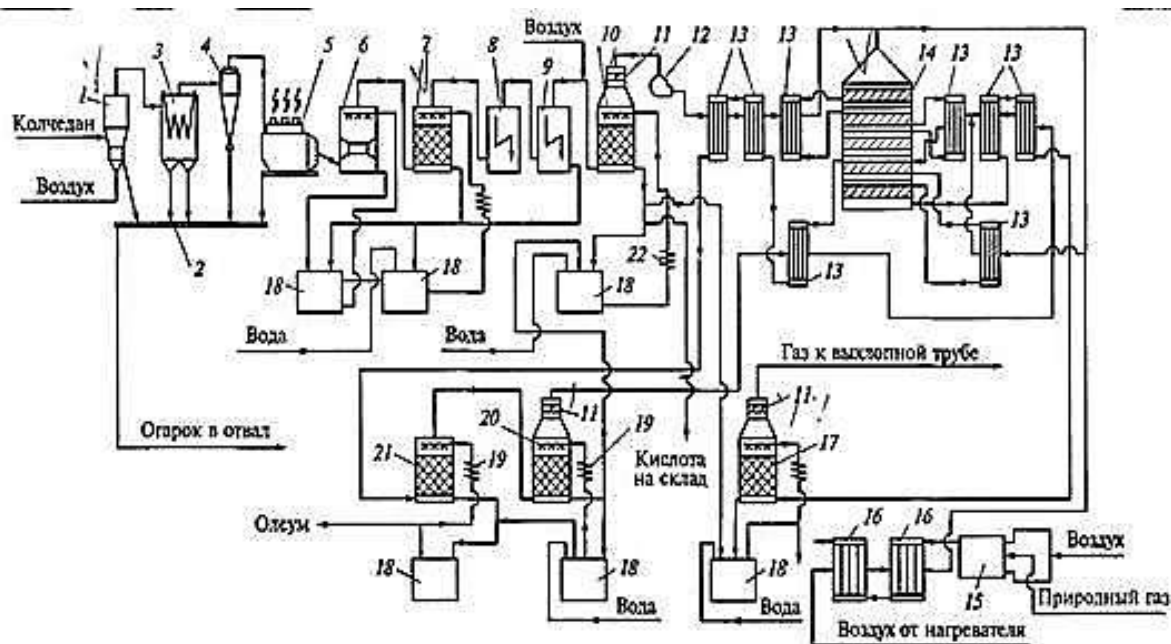
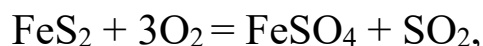


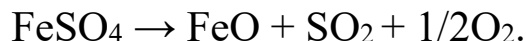
Рис. 1.18. Технологическая схема получения серной кислоты контактным способом из колчедана: 1 – печь; 2 – система гидроудаления огарка; 3 – котел-утилизатор; 4 – циклон с пересыпным устройством; 5 – сухой электрофильтр; 6 – полая промывная башня; 7 – насадочная промывная башня; 8, 9 – мокрые электрофильтры; 10 – сушильная башня; 11 – фильтр-брызгоуловитель; 12 – турбогазоудувка; 13 – теплообменники контактного узла; 14 – контактный аппарат; 15 – пусковой подогреватель; 16 – теплообменник; 17 – второй моногидратный абсорбер; 18 – сборник кислоты; 19 – холодильник; 20 – первый моногидратный абсорбер; 21 – олеумный абсорбер; 22 – холодильник воздушного охлаждения кислоты

Исследованиями установлено, что при  $680^{\circ}\text{C}$  происходит окончательное разрушение кристаллической решетки исходного пирита, а при  $800^{\circ}\text{C}$  он имеет формулу  $\text{FeS}_{1,08}$ .

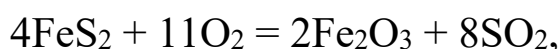
В процессе низких температур ( $250\text{--}300^{\circ}\text{C}$ ) допускают возможность окисления исходного пирита с образованием сульфата железа:



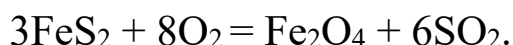
а выше 300 °С происходит разложение  $\text{FeSO}_4$ :



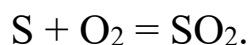
При температуре выше 300–400 °С и достаточном количестве кислорода реакция горения колчедана выражается суммарным уравнением



а при недостатке кислорода, в слабо окислительной среде уравнением



$\text{FeS}_2$  разлагается при 647 °С и, не плавясь, переходит в  $\text{FeS}$ , который разлагается при 800 °С, значительно ниже, чем температура плавления (1195 °С). Медленное окисление колчедана начинается при 170–260 °С. Нижний предел температуры воспламенения определяется началом отщепления первого атома серы и воспламенением:

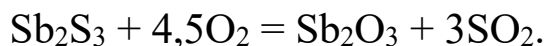
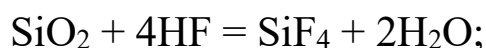
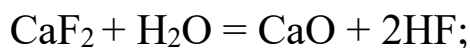
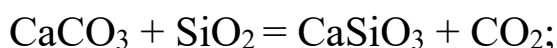


Температура воспламенения зависит также от минералогического состава исходного сырья, примесей, степени измельчения колчедана и концентрации кислорода в газовой фазе, влажности исходного воздуха и образующегося газа.

В процессе обжига пирита стадия отгонки первого атома серы и ее окисление образующимся  $\text{FeS}_n$  практически проходят одновременно. Это объясняется тем, что в результате отделения серы  $\text{FeS}_n$  остается пористым с высокоразвитой поверхностью контакта.



На ход процесса обжига оказывают влияние и примеси исходного пирита. К ним относятся: пороодообразующие примеси; сернистые соединения элементов подгрупп мышьяка; сульфиды цветных металлов; селениды и теллуриды и соединения других рассеянных элементов. Примеси в процессе обжига вступают в соответствующие реакции:



В реакции входят также сульфиды висмута, меди, цинка, свинца и др.

При низких температурах сульфиды в начале процесса окисляются до сульфидов, которые при повышенной температуре разлагаются с выделением оксидов и диоксидов серы. В результате эти металлы выходят из печи в виде сульфатов или соответствующих оксидов.

Из рассеянных элементов, содержащихся в колчеданах, главными являются селен и теллур. Они из зоны обжига уносятся как в виде элементов, так и в виде их оксидов. Образующийся в печи КС огарок направляется в огаркохранилище, а газы в котел-утилизатор 3, в котором за счет теплоты газов вырабатывается пар. Далее газ, проходя циклон 4, очищается от пыли, направляется в сухие



электрофилтры 5 (рис. 1.18), после которых в промывное отделение. Мокрую очистку газа от остатков пыли и вредных для ванадиевых катализаторов примесей проводят в промывных башнях первой ступени 6 и мокрых электрофилтров 8.

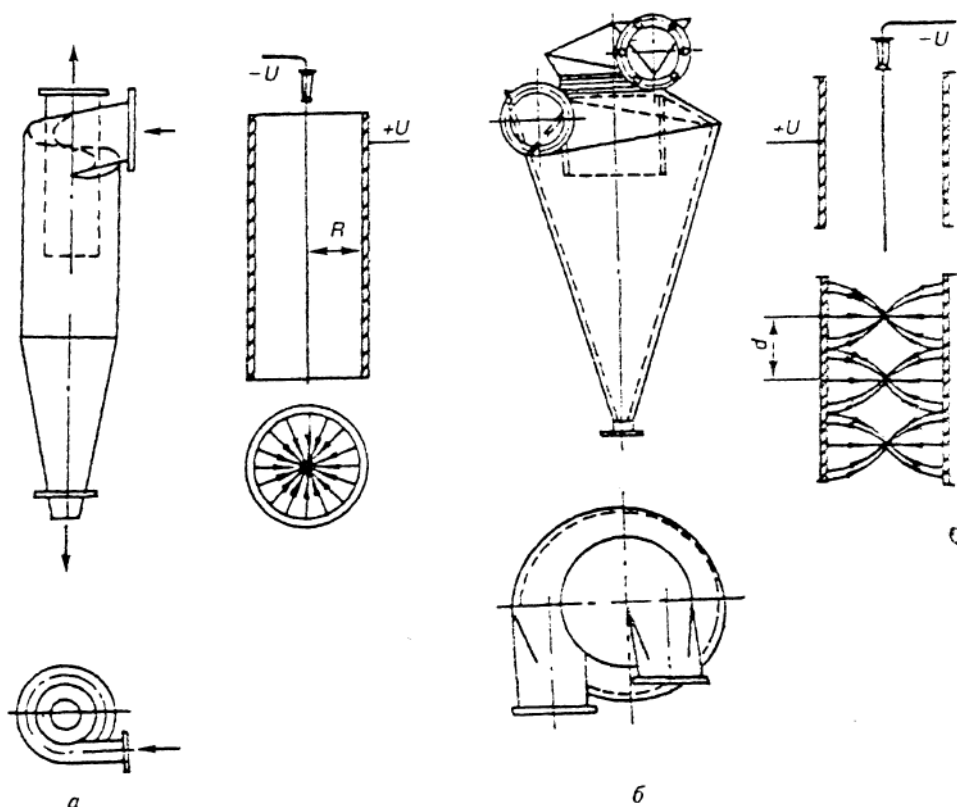
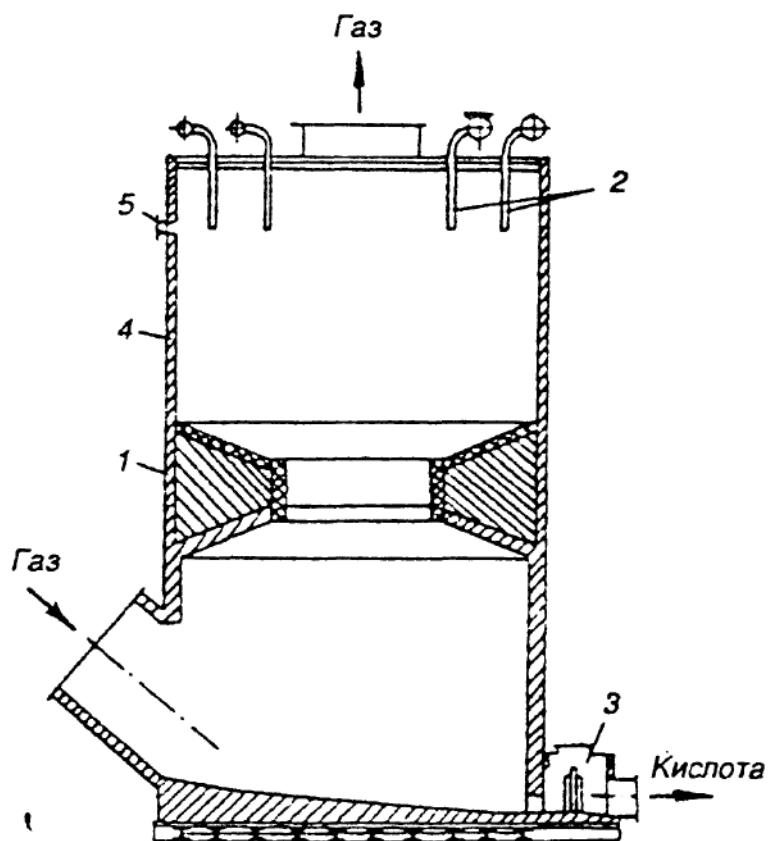


Рис. 1.19. Схема основных систем сухих электрофилтров:  
 а – трубчатый электрофилтр; б – пластинчатый электрофилтр;  $U$  – напряжение, приложенное к электродам;  
 $R$  – радиус трубчатого осадительного электрода;  
 $d$  – расстояние между коронирующими электродами

Промывная башня первой ступени (рис. 1.20) представляет собой полую стальную колонну, внутри выложенную рольным свинцом, кислотостойкими материалами – полиизобутиленом, фаолитом и футерованную кислотоупорным кирпичом. При повышенном содержании фтора ее футеруют углеграфитовыми блоками.

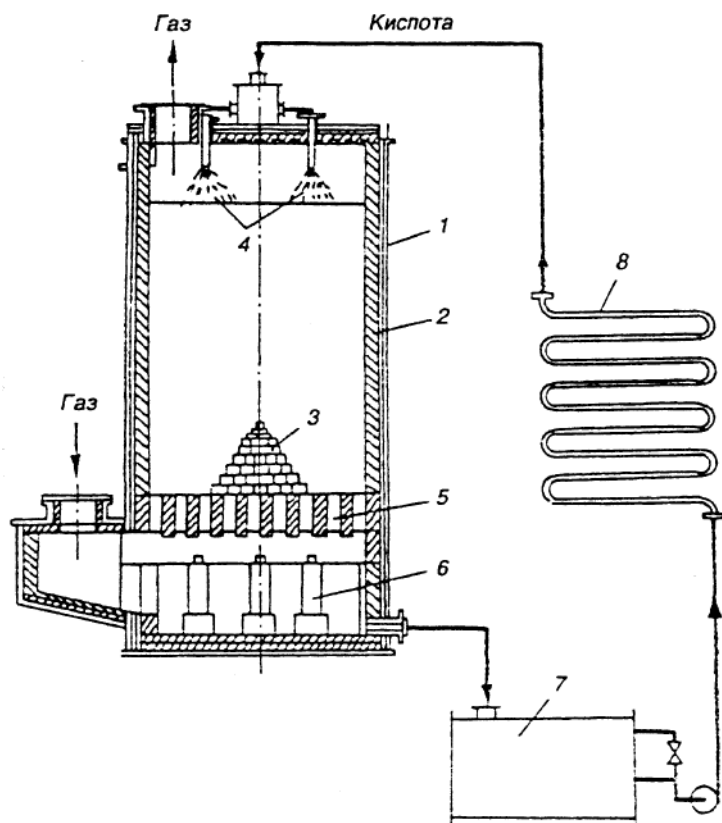


*Рис. 1.20. Первая промывная башня: 1 – корпус; 2 – распылители кислоты; 3 – коробка со штуцером для отвода кислоты; 4 – футеровка; 5 – смотровое окно*

Для повышения равномерного распределения газа внутри башни из кислотоупорного кирпича выкладывают сужающееся устройство – пережим.

Кислоту для орошения подают центробежным насосом из сборника в коллекторы 2, расположенные на крышке башни, откуда она поступает в 10–20 распылителей. В некоторых системах, при необходимости, дополнительно устанавливают распылители на боковой поверхности башни или располагают из 2–3 яруса по высоте. Обычно применяют центробежные, ударные, щелевые и другие типы распылителей.

Вторая промывная башня (рис. 1.21) заключена в стальной корпус, выложенный кислотостойкими или фарфоровыми кольцами Рашига для увеличения поверхности контакта газа и жидкости.



*Рис. 1.21. Вторая промывная башня: 1 – корпус; 2 – футеровка; 3 – насадка (кольцо Рашига); 4 – распылители; 5 – решетка; 6 – столбики; 7 – сборник кислоты; 8 – холодильник*

При этом снизу укладывают несколько рядов крупных колец 80–120 мм, а затем на весь объем загружают более мелкие кольца – размером 50 мм. Незаполненное пространство над насадкой имеет высоту около 1 м, в котором размещены распылители кислоты. Насадка располагается на колосниковой решетке, опирающейся на столбики из кирпича. На входе имеется газовая коробка, а на входе кислоты для ее равномерного поступления и распределения установлен напорный сборник. Кислота вытекает из башни через нижний штуцер в сборник центробежным насосом через холодильники подается на орошение. Обычно устанавливают два насоса с самостоятельными кислотопроводами.

Увлажнительная башня имеется на ряде действующих заводов, а для вновь проектируемых установок ее не предусматривают,

поскольку работу промывных отделений перевели на испарительный режим.

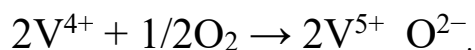
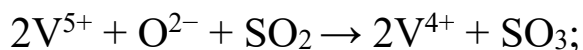
Затем газ освобождают от влаги в сушильной башне, а от брызг и тумана серной кислоты – в брызгоуловителе. Очищенный и осушенный сернистый газ вентилятором 12 (рис. 1.18) подают в контактное отделение. При этом все оборудование до нагнетателя работает под разряжением, а после нагнетателя – под давлением.

В контактном отделении диоксид серы нагревается в теплообменнике 13 до температуры зажигания катализатора и поступает на окисление в контактный аппарат 14. Процесс окисления диоксида серы в триоксид обратимый, и степень окисления газа любого состава определяется температурой и парциальными давлениями компонентов реакции:



Окисление диоксида серы проводят гетерогенно на ванадиевых катализаторах, которые вытеснили ранее применяемые платиновые.

Чистый пятиоксид ванадия обладает слабой каталитической активностью. Активность его резко возрастает в присутствии солей щелочных металлов в результате образования низкоплавких пиросульфованадатов. Активный компонент в условиях катализатора находится в расплавленном состоянии. Исследования системы  $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{K}_2\text{SO}_4$  и  $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  показали, что катализаторы близки к составу  $1,2 \text{ V}_2\text{O}_5 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3$  или  $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{SO}_3$ . Схема процесса окисления может быть представлена следующим образом:



В первой стадии достигается равновесие, а вторая стадия является медленной и определяет скорость процесса.



В процессе контактирования, т. е. окисления на слоях катализатора, температура его повышается, поэтому газ охлаждают между слоями в промежуточных теплообменниках, а из последнего слоя образующийся триоксид серы направляют во внешний теплообменник и ангидридный холодильник 15 (рис. 1.18) и далее на абсорбцию  $\text{SO}_3$  в олеумный 16 и моногидратный 17 абсорберы. Далее, после очистки от брызг и тумана серной кислоты в брызгоуловителе 11, выхлопные газы выбрасывают в атмосферу с содержанием 0,15–0,3 %  $\text{SO}_2$ .

По аналогичной технологии получают серную кислоту из серы. Однако технологический процесс производства серной кислоты из элементарной серы контактным способом отличается от процесса производства из колчедана рядом особенностей: особая конструкция печей для получения печного газа; повышенное содержание оксида серы (IV) в печном газе; отсутствие стадии предварительной очистки печного газа.

Согласно схеме (рис. 1.22), серу расплавляют в плавилке 1 и отфильтровывают на фильтре 2 со слоем диатомита для очистки от механических и органических примесей.

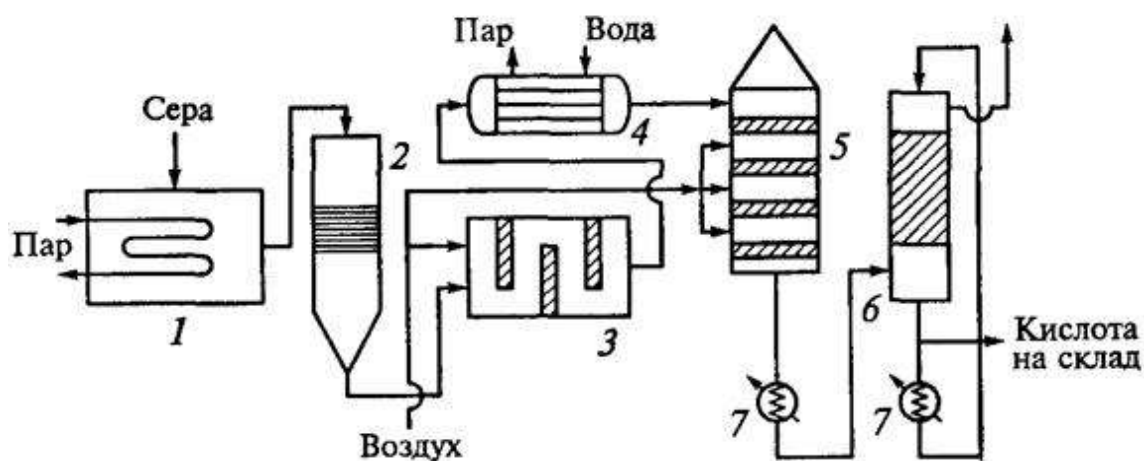


Рис 1.22. Производство серной кислоты из серы (короткая схема): 1 – плавильная камера для серы; 2 – фильтр жидкой серы; 3 – печь для сжигания серы; 4 – котел-утилизатор; 5 – контактный аппарат; 6 – система абсорбции оксида серы (VI); 7 – холодильники серной кислоты



Расплавленную серу подают на сжигание в печь 3, куда поступает осушенный воздух. Для сжигания серы используется два типа печей – форсуночные и циклонные.

Форсуночная печь представляет собой горизонтальный стальной футерованный огнеупорным кирпичом цилиндр 1 (рис. 1.23). Сера подают в торцевую часть печи форсунки 6. Сюда же вводится воздух для горения. Дополнительный (вторичный) воздух поступает через отверстие в корпусе печи. Сера сгорает во всем объеме печи, а для лучшего перемешивания газа внутри печи установлены перегородки 4 из огнеупорного кирпича.

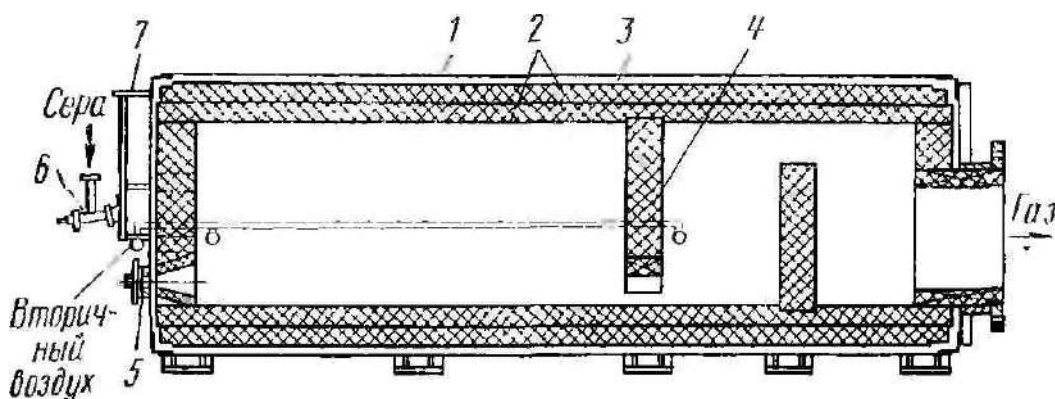


Рис. 1.23. Форсуночная печь для сжигания жидкой серы:

1 – стальной цилиндр, 2 – футеровка. 3 – асбест,  
4 – перегородки, 5 – форсунка для распыления топлива,  
6 – форсунки для распыления серы, 7 – короб для подвода воздуха  
в печь

В настоящее время для сжигания расплавленной серы широко применяются также циклонные печи.

Циклонная печь для сжигания серы состоит из двух горизонтальных цилиндров – форкамеры и двух камер дожигания. Печь имеет воздушный короб для снижения температуры наружной обшивки печи и предупреждения утечки сернистого ангидрида. В форкамеру через две группы сопел тангенциально подается воздух, через форсунку механического типа также тангенциально подается расплавленная сера. Поток воздуха и жидкая сера вводятся

в эти печи тангенциально со скоростью 100–120 м/с. Это способствует хорошим условиям массо- и теплообмена паров серы с воздухом. Скорость горения при этом повышается. Образующийся при сжигании жидкой серы обжиговый газ вместе с парами серы поступает через пережимное кольцо из форкамеры в первую камеру дожигания (диаметр 1,5 м), в которой также расположены воздушные сопла и форсунки для подачи серы. Из первой камеры дожигания газ через пережимные кольца поступает во вторую камеру дожигания, где сгорают остатки серы.

Из печи обжиговый газ поступает в котел-утилизатор и далее в последующую аппаратуру.

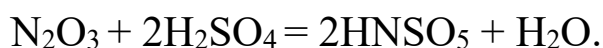
Достоинствами циклонных печей являются постоянство концентрации газа, простота регулирования процесса. Интенсивность таких печей в 30–40 раз выше, чем печей форсуночных.

Образующийся диоксид серы после печи охлаждают в котле-утилизаторе и пароперегревателе от 1000–1200 до 400–450 °С и направляют в контактное отделение. Окисление диоксида серы производят в пятислойном контактном аппарате. Реакционный газ охлаждают после I слоя в пароперегревателе, после II слоя – в теплообменнике, после III и IV слоев – поддувом воздуха. После V слоя охлаждают во внешнем теплообменнике и ангидридном холодильнике и направляют в абсорбционное отделение.

## **1.5. Технология серной кислоты нитрозным методом**

В нитрозном процессе окисление диоксида серы осуществляется оксидами азота, которые являются переносчиками кислорода. При этом высшие оксиды азота –  $\text{NO}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}_3$  восстанавливаются до оксида азота  $\text{NO}$ , который вновь окисляется до высших оксидов. Существенную роль при этом играет нитроза, представляющая собой раствор оксидов азота в водных растворах серной кислоты. В процессе растворения в водных растворах в зависимости от степени их окисления образуют нитрозилсерную кислоту:





Или нитрозилсерную и азотную кислоты

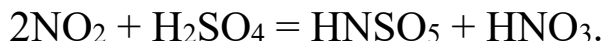
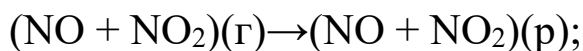
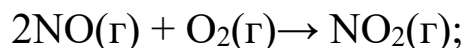
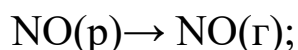
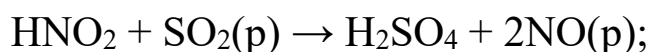
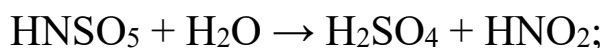
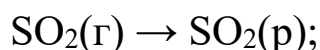


Схема кислотообразования в нитрозном процессе объясняют следующим образом:



Принципиальная схема производства серной кислоты нитрозным методом приведена на рис. 1.24, согласно которой исходный горячий диоксид серы поступает в первую башню, предназначенную для выделения оксидов азота из азотной кислоты, орошающей башню.

Процесс называется денитрацией серной кислоты, а башня 1 называется денитрационной. Около 35 % денитрованной кислоты, вытекающей из этой башни, передается на склад в качестве целевого продукта. Оставшаяся часть (2/3) кислоты направляется на орошение последней башни 4.



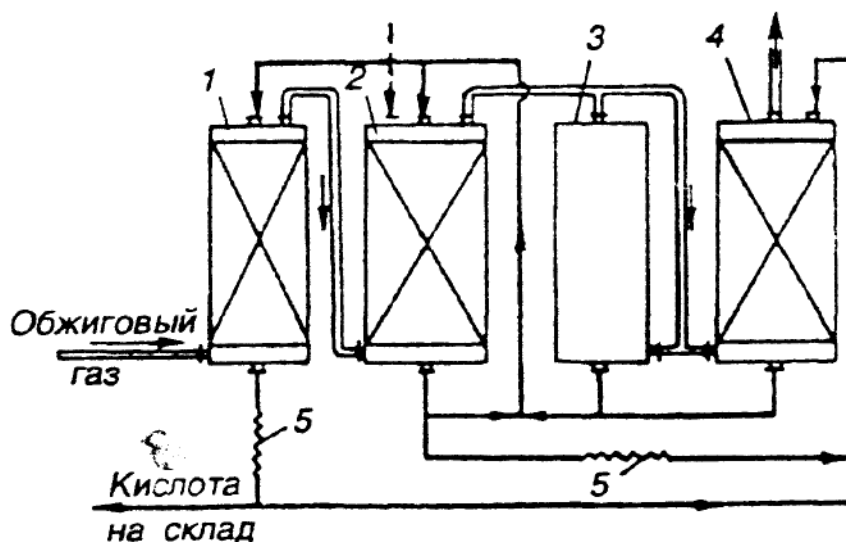


Рис. 1.24. Принципиальная схема производства серной кислоты нитрозным способом: 1 – денитрационная башня; 2 – продукционная башня; 3 – окислительная башня; 4 – абсорбционная башня; 5 – холодильники

Денитрационная башня орошается небольшим количеством серной кислоты. Последняя сильно нагревается, что ускоряет процесс выделения оксидов азота. Одновременно с денитрацией кислоты в башне 1 диоксид серы частично абсорбируется серной кислотой и окисляется оксидами азота. По характеру протекающих процессов первую башню схематически делят на три зоны. В нижней зоне башни происходит упаривание серной кислоты с выделением водяных паров в газовую фазу, в средней зоне в результате наибольшего ее разбавления из нитрозы выделяются оксиды азота, в верхней зоне конденсируются поступающие снизу пары воды.

Таким образом, происходит разбавление нитрозы и частичное окисление растворяющегося в ней диоксида серы. Перечисленные процессы трудно строго разделить по зонам, поскольку они частично совмещаются друг с другом. Кроме того, в первой башне из газа улавливаются остатки пыли, поглощаются диоксид селена и сесквиоксид мышьяка, конденсируются пары серной кислоты, образующихся из триоксида серы, присутствующего в обжиговом газе. При этом образуется сернокислотный туман, который

частично поглощается в первой башне, а большая часть его поступает в последующие башни, в которых вследствие значительной суммарной поверхности частиц тумана существенно влияет на протекающие в башнях процессы.

Целевой продукт в башенных системах отводят лишь из денитрационной башни, в которой улавливаются все примеси обжигового газа. Поэтому башенная кислота обычно загрязнена мышьяком, селеном, огарковой пылью и другими примесями.

Процесс абсорбции диоксида серы из обжигового газа серной кислотой и окисление диоксида серы нитрозой происходит в башне 2. В этой башне образуется около 70–80 % серной кислоты. Поэтому ее называют продукционной башней. Процесс кислотообразования происходит по всей высоте башни 2. Основное количество диоксида серы окисляется в нижней части. Оксиды азота, выделяющегося из нитрозы в процессе окисления диоксида серы, частично поглощаются в верхней части башни, орошающей ее нитрозой. Однако значительная часть оксидов поступает в смеси с газовым потоком в окислительную башню 3. Здесь орошается оксида азота столько, сколько требуется соотношение между оксидом и диоксидом азота, благоприятное для поглощения их абсорбционной башне.

В окислительной башне 3 оксид азота (II) окисляется кислородом, содержащимся в газе. Степень окисления оксидов азота в этой башне регулируют, пропуская часть газа по байпасу. Из окислительной башни газ поступает в абсорбционную башню 4, в которой оксиды азота поглощаются орошающей ее серной кислотой.

В процессе охлаждения обжигового газа и образования серной кислоты выделяется значительное количество теплоты. Поэтому в денитрационной и продукционных башнях орошающая кислота нагревается и до возврата на орошение ее охлаждают в холодильнике 5. В процессе производства кислоты имеют место потери оксидов азота с отходящими газами, с продукционной кислотой и др. Для восполнения этих потерь в продукционную башню 2 вводят азотную кислоту. Вода в систему вводится через денитрационную 1 и продукционную 2 башни.



В современных башенных системах достигнута высокая интенсивность, равная 220–250 кг/(м<sup>3</sup>·сут) 100%-й серной кислоты. Расход азотной кислоты составляет 15–18 кг/т. Целевой продукт выпускается с минимальным содержанием оксидов азота (0,03 %). Плотность орошения башен составляет 10–15 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·ч).

В НИУИФе разработан безнитрозный цикл орошения, обеспечивающий практически полное окисление диоксида серы. Метод основан на контакте безнитрозных 12–50%-х растворов серной кислоты с нитрозным газами, выходящими из продукционной зоны. Скорость процесса окисления диоксида серы при использовании безнитрозного цикла в 2–3 раза выше, чем скорость процесса окисления нитрозами. Окислителями SO<sub>2</sub> являются оксиды азота нитрозных газов, вступающие в контакт с водными растворами серной кислоты, или азотная кислота, вводимая в эти растворы.

Разработан способ улавливания оксидов азота выхлопных газов башенного процесса, основанный на поглощении N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> серной кислотой, а NO<sub>2</sub> водой. Разработана также технология башенной серной кислоты с концентрацией 90,5–92,5%-й H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> путем использования теплоты 75%-й башенной кислоты.

Разработанный в НИУИФ способ применения кислорода вместо воздуха резко снизит удельные капиталовложения и себестоимость продукции. Несмотря на проработанность способа и модернизацию его отдельных стадий, в настоящее время он используется мало ввиду загрязнения окружающей среды оксидами азота.

## **1.6. Перспективные способы производства серной кислоты**

Перспективные способы производства серной кислоты основаны на принципах повышения производительности и качества продукции, понижения ее себестоимости и решении экологических задач. Поэтому основные направления развития производства серной кислоты: увеличение единичной мощности техноло-



гических линий, разработка новых прогрессивных технологических процессов и аппаратов; очистка отходящих газов.

В АО «НИУИФ» в 2001 г. разработана и запатентована перспективная технология производства серной кислоты из серы методом ДКДА, обладающая повышенной технологической надежностью при эксплуатации. Достоинство разработанной технологии заключается в том, что она может быть применима как для реконструкции действующих, морально и физически изношенных сернокислотных систем, так и для строительства новых. Технологическая схема с двойным контактированием и двойной абсорбцией (рис. 1.25) позволяет добиться снижения выбросов оксидов серы в атмосферу, повышения степени извлечения целевого продукта и снижения расходов исходного сырья и себестоимости серной кислоты разработана. При этом концентрацию  $\text{SO}_2$  в газе поддерживают в пределах 9–10 %.

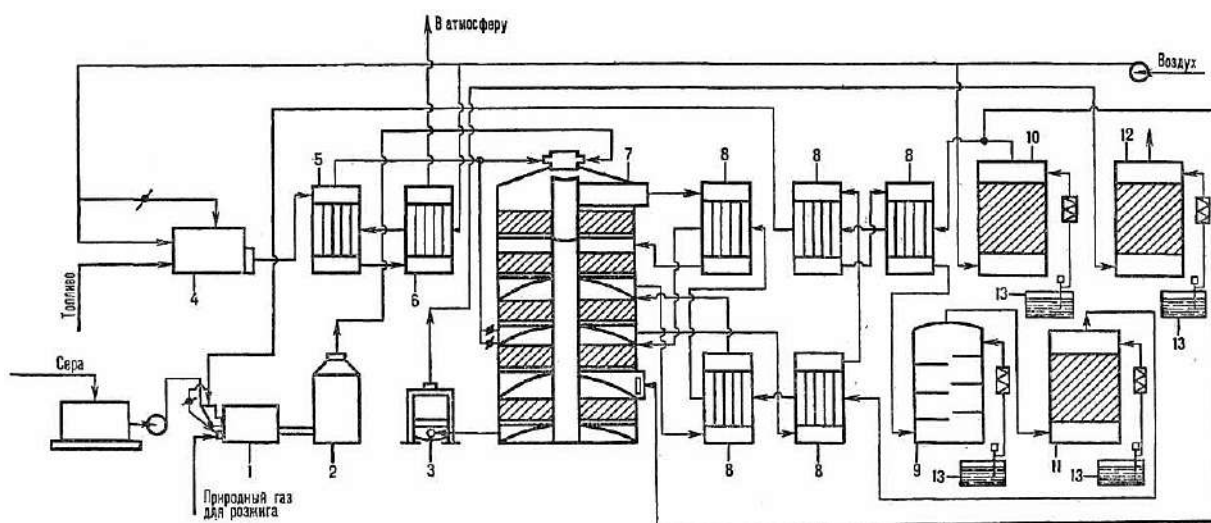


Рис. 1.25. Технологическая схема производства серной кислоты из серы по методу ДКДА: 1 – серная печь; 2 – котел-утилизатор; 3 – экономайзер; 4 – пусковая топка; 5, 6 – теплообменники пусковой топки; 7 – контактный аппарат; 8 – теплообменники; 9 – олеумный абсорбер; 10 – сушильная башня; 11 и 12 – первый и второй моногидратные абсорберы; 13 – сборники кислоты

Сущность метода заключается в проведении процесса окисления диоксида серы с выделением образовавшегося триоксида серы в дополнительном абсорбере. После первой ступени окисления  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  (степень конверсии примерно 92–95 %) газ поступает на первую ступень абсорбции триоксида серы. Неокисленный диоксид серы, пройдя фильтр, где отделяются брызги серной кислоты и туман, нагревается в теплообменниках до температуры зажигания катализатора первого слоя второй ступени контактного аппарата, возвращается в контактный аппарат и проходит два слоя контактной массы. При этом суммарная степень контактирования составляет 99,7–99,8 %. Затем газ вновь охлаждают и абсорбируют триоксид серы.

После второй ступени контактирования газ поступает на абсорбцию, после которой содержание  $\text{SO}_2$  в выхлопных газах составляет 0,03–0,04 % об., что соответствует ПДК.

К достоинствам системы ДКДА следует отнести высокую степень окисления  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  (при одинарном контактировании 97,5–98 %). Однако в связи с необходимостью дополнительного охлаждения и нагревания газа и исключения потерь тепла требуется высокоэффективная теплообменная аппаратура. К недостаткам следует отнести и большую металлоемкость системы, за счет увеличения габаритов аппаратуры, жесткости опор, перекрытий, увеличения числа смесителей и распределителей газовых потоков в контактных аппаратах полочного типа.

Метод ДКДА одновременно со снижением содержания диоксида серы в выхлопных газах позволяет перерабатывать более концентрированные газы. Большим преимуществом метода является его экологичность. Остаточное содержание диоксида серы в выхлопных газах составляет 0,02–0,05 %.

Увеличение производительности контактных систем требует нового оформления процесса в связи с тем, что при возрастании объемов газа, подлежащего переработке, значительно увеличиваются размеры аппаратов и системы становятся громоздкими. В этих условиях особое значение приобретают процессы производства серной кислоты с применением кислорода и под давлением. Частичная или полная замена воздуха кислородом в производстве



серной кислоты позволяет значительно интенсифицировать этот процесс, так как с уменьшением содержания азота в газе повышается содержание  $\text{SO}_2$  и пропорционально возрастает производительность основных аппаратов серноокислотного цеха. Технологический кислород, применяемый в производстве серной кислоты, получают из воздуха, что связано с большим расходом электроэнергии, поэтому стоимость кислорода зависит главным образом от стоимости электроэнергии.

В производстве серной кислоты возможны пять вариантов применения кислорода (рис. 1.26) с частичной или полной заменой воздуха и с вводом  $\text{O}_2$  в различные участки системы (в печное или контактное отделения).

Дополнительное обогащение технологического воздуха кислородом на серноокислотной установке может значительно повысить общую прибыль в случае высоких цен на эту продукцию.

Применение кислорода в серноокислотном производстве может быть приемлемым в следующих случаях: когда потребность в серной кислоте превышает ее производство, а рыночные цены на серную кислоты высокие, применение кислорода позволит снизить общие эксплуатационные расходы на ее производство; когда в работе используется несколько серноокислотных линий, экономично закрыть одну нитку и использовать применение кислорода с увеличением мощности на оставшихся линиях; когда экспортируется серная кислота по высоким ценам, можно увеличить ее производство и, соответственно, экспорт, путем применения кислорода; когда серная кислота используется в производстве другого продукта и ощущается недостаток в ее поставках, применение кислорода в серноокислотном производстве даст увеличение производства конечного продукта с повышением общей прибыли. При полной замене воздуха кислородом производительность основного оборудования контактной системы увеличивается в 4–5 раз.

Еще одним фактором, значительно интенсифицирующим процесс получения серной кислоты, является применение давления. Производительность основных аппаратов возрастает пропорционально давлению, но при этом неизбежно увеличение расхода электроэнергии и затрат на изготовление оборудования. Чем выше

давление, тем больше затраты на оборудование. Однако увеличение давления значительно увеличивает скорость процесса окисления  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$ . При этом окисление протекает при более низких температурах.

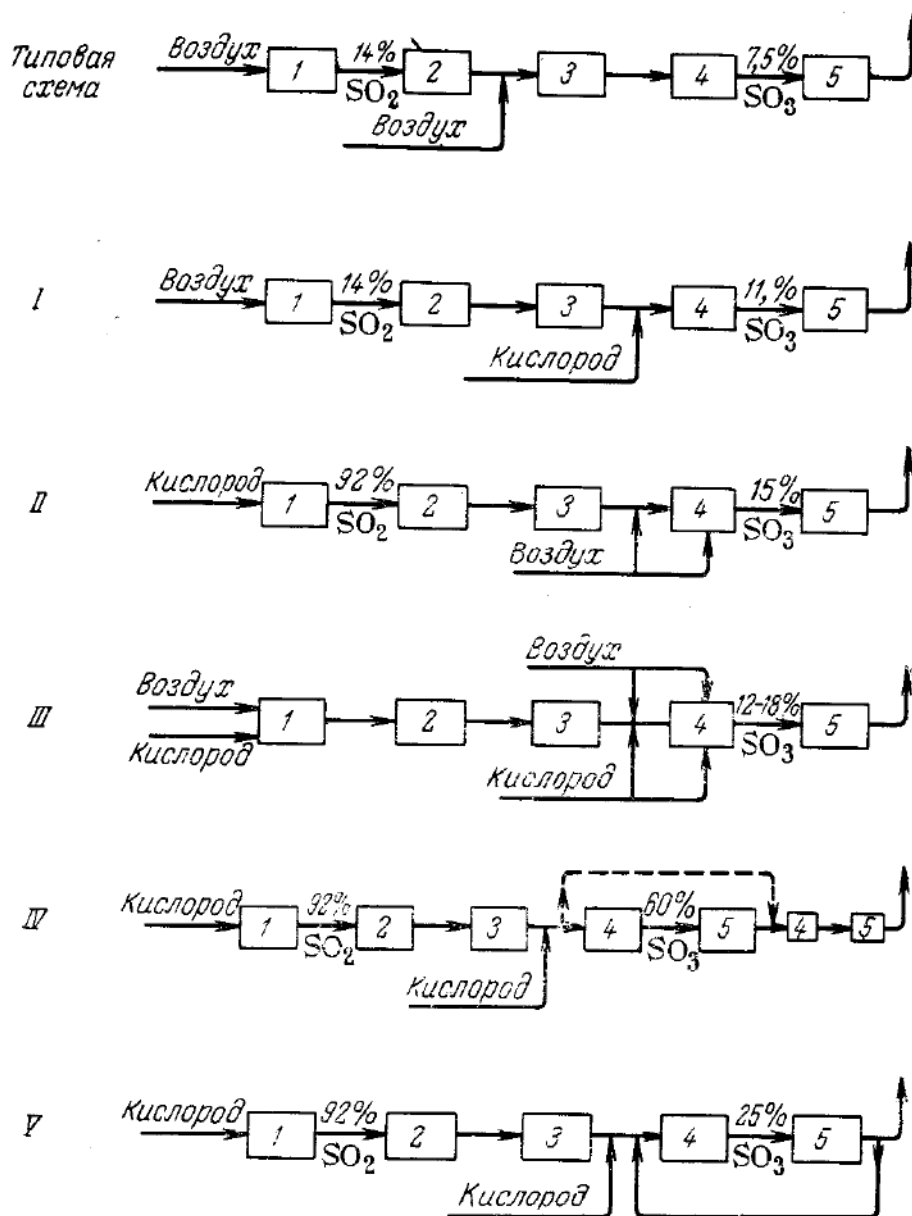


Рис. 1.26. Схемы применения кислорода в технологических линиях по производству серной кислоты: 1 – печное отделение; 2 – промывное отделение; 3 – сушильное отделение; 4 – контактное отделение; 5 – абсорбционное отделение

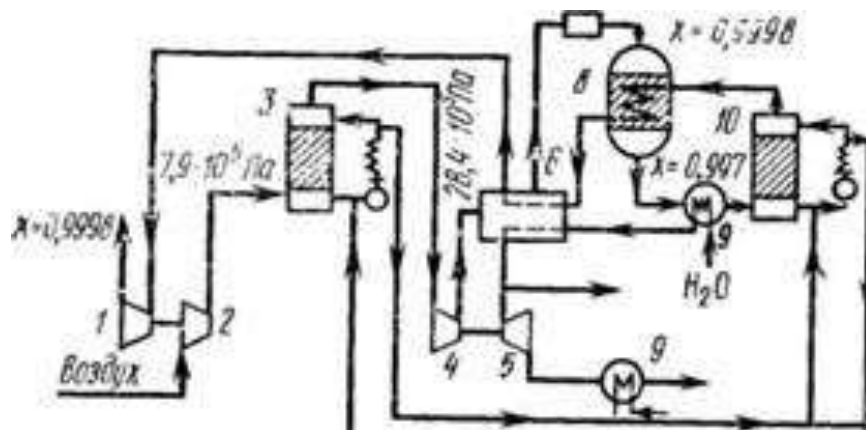


Рис. 1.27. Схема производства серной кислоты под давлением:  
 1, 5 – турбины; 2, 4 – компрессоры; 3 – сушильная башня;  
 6 – серная печь; 7 – газовый фильтр; 8 – контактный аппарат;  
 9 – теплообменники; 10 – абсорбер

Производительность аппаратов значительно повышается с одновременным применением давления, концентрированного  $\text{SO}_2$  и кислорода.

Большой практический интерес представляет производство серной кислоты контактным методом, освоенное в Канаде и проводимое при более высоком давлении, чем это осуществляется в процессе, разработанном французской фирмой Кюльман (рис. 1.27). Атмосферный воздух сжимается компрессором 2 до  $7,9 \cdot 10^6$  Па и направляется в сушильную башню 3, орошаемую серной кислотой с добавлением моногидрата, поступающего из абсорбера 10. В процессе сушки воздуха, серной кислотой происходит десорбция  $\text{SO}_2$  из этой кислоты. Кислота, освобожденная от  $\text{SO}_2$ , поступает в цикл орошения абсорбера 10.

После сушильной башни воздух сжимается компрессором 4 до  $28,4 \cdot 10^5$  Па и направляется в серную печь 6, в которой распыляется жидкая сера.

Из печи газ, содержащий 10 %  $\text{SO}_2$ , проходит фильтр 7 и поступает в контактный аппарат 8, где идет процесс окисления сернистого ангидрида на ванадиевом катализаторе.

По выходе из контактного аппарата газ охлаждается в теплообменнике 9 и направляется в абсорбер 10, орошаемый

моногидратом, к которому добавляется часть кислоты, вытекающей из сушильной башни. Орошающая кислота абсорбирует не только  $\text{SO}_3$ , но и остатки  $\text{SO}_2$ , не проконтактировавшего в контактном аппарате; благодаря этому уменьшаются потери  $\text{SO}_2$  с отходящими газами и повышается общая степень превращения.

Еще одним важным перспективным направлением развития сернокислотного производства является совершенствование катализаторов окисления диоксида серы.

Требования, предъявляемые к ванадиевым катализаторам, определяются технологией производства серной кислоты и зависят от типа серосодержащего сырья (сера, колчедан, газы металлургического производства, сжигание сероводорода), от схемы переработки (одинарное или двойное контактирование), от очистки газа (по полной или по короткой схеме), от концентрации диоксида серы и содержания примесей (мышьяка, фтора, золы, влаги).

Качество катализаторов зависит от совокупности их характеристик, включающих каталитическую активность, механическую прочность, форму и размер зерен, определяющих гидравлическое сопротивление слоя, и стабильность исходных характеристик в процессе эксплуатации. Влияние характеристик катализаторов на технологические показатели процесса окисления диоксида серы проявляются следующим образом:

- активность определяет количество загружаемого в аппарат катализатора, минимальную температуру на входе в контактный аппарат, обеспечивающую его устойчивую работу, концентрацию перерабатываемого газа, степень конверсии контактного аппарата;
- механическая прочность определяет потери при транспортировке, загрузке, выгрузке и просеивании катализатора, влияет на рост гидравлического сопротивления;
- форма и размер зерен катализатора определяет гидравлическое сопротивление потоку газа, затраты на электроэнергию;
- стабильность влияет на продолжительность эксплуатации катализатора, на величину запаса, компенсирующего дезактивацию катализатора.

Проведенными исследованиями отечественных и зарубежных катализаторов по методикам, принятым в России, установлено,



что высокотемпературная активность катализаторов составляет от 80 до 87 %, низкотемпературная активность – от 33 до 55 %, механическая прочность от 0,7 до 1,17 МПа для энергосберегающих форм и до 1,3 МПа для гранулированных форм. Все характеристики, определяющие производственную ценность катализаторов, важны для эффективной работы сернокислотной системы, но в зависимости от условий эксплуатации, первостепенное значение приобретает то или другое свойство катализатора. Низкотемпературная активность в последних слоях контактного аппарата обеспечивает высокую степень конверсии и низкий выхлоп диоксида серы. Высокотемпературная активность и термостабильность в первом и втором слоях увеличивают срок службы катализатора при высоких температурах. Механическая прочность позволяет отсеивать пыль и повторно использовать катализатор, что имеет особое значение в верхних слоях контактного аппарата. Устойчивость к воздействию влаги приобретает особое значение при утилизации сероводорода по методу «мокрого» катализа, когда содержание влаги в газе может достигать 8–10 %.

Инновационный катализатор для производства серной кислоты характеризуется:

- геометрически оптимизированной формой
- увеличенной площадью контакта
- повышенной активностью
- меньшим перепадом давления.

Катализаторы, промотированные цезием, в форме гофрированной трубки позволяют обеспечить снижение выбросов из заводских труб и снижение температур зажигания катализатора, что позволяет быстрее выполнять пуск установки.

Большие масштабы производства серной кислоты особенно остро ставят проблему его совершенствования, которые продолжаются и по следующим основным направлениям:

1. Расширение сырьевой базы за счет использования отходящих газов котельных теплоэлектроцентралей и различных производств.



2. Повышение единичной мощности установок. Увеличение мощности в два-три раза снижает себестоимость продукции на 25–30 %.

3. Повышение концентрации оксида серы (IV) в печном газе, подаваемом на контактирование.

4. Внедрение реакторов кипящего слоя на стадиях обжига сырья и контактирования.

5. Использование тепловых эффектов химических реакций на всех стадиях производства, в том числе для выработки энергетического пара.



## 2. ФТОРИД ВОДОРОДА И ФТОРОВОДОРОДНАЯ КИСЛОТА

### 2.1. Физико-химические свойства фторида водорода и фтороводородной кислоты

Фторид водорода HF, бесцветный газ или подвижная жидкость, дымящая на воздухе. Температура плавления  $-83,36\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; температура кипения  $19,52\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; температура критическая  $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; плотность критическая  $0,29\text{ г/см}^3$ , критическое давление  $6,49\text{ МПа}$ ;  $C_p^{\circ} = 29,14\text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}$ ;  $\Delta H_{обр}^{\circ} = -273,3\text{ кДж/моль}$ ;  $S_{298}^{\circ} = 173,675\text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}$ ;  $\Delta H_{исп}^{\circ} = 7,489 - 43,9(T - 292,69)\text{ кДж/моль}$  ( $250 \leq T \leq 390\text{ K}$ ); уравнение температурной зависимости давления пара над фторидом водорода  $\lg p(\text{Па}) = 0,21317 - 918,24/T + 3,215421 \lg T$ , где  $193 \leq T \leq 378\text{ K}$ . Плотность жидкого HF близка к плотности воды:  $d = 1,0020 - 2,2625 \cdot 10^{-3}t + 3,125 \cdot 10^{-6}t^2\text{ г/см}^3$ , где  $-74 \leq t \leq 42\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $d^{1/2}_4 = 0,98$ . Чистый жидкий HF практически не ионизирован,  $\rho = 10^{-6}\text{ Ом}\cdot\text{см}$  ( $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

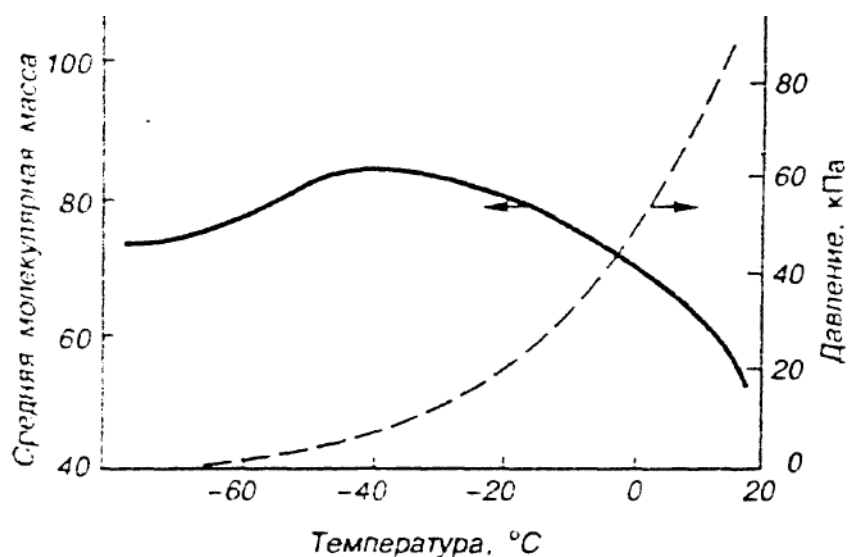
Характерное свойство HF – склонность к ассоциации. Средняя степень ассоциации в жидкости  $n = 6$ . В газовой фазе могут присутствовать линейные и циклические олигомеры с  $n = 4, 6 - 12$ . Наиболее устойчив циклический  $(\text{HF})_6$ . В газообразном, жидком состоянии, а также в водных растворах фторид водорода ассоциирован.

Фторид водорода хорошо растворим в воде. Водные растворы его называют фтороводородной кислотой. Равновесные концентрации фторида водорода в газовой фазе над фтороводородной кислотой приведены на рис. 2.1.

Температуры кипения в системе HF–H<sub>2</sub>O и равновесные составы пара при атмосферном давлении приведены на рис. 2.2–2.3. Как видно из диаграммы, в системе HF–H<sub>2</sub>O имеется азеотропная смесь, содержащая ~38 % HF и кипящая при  $109\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $0,101\text{ МПа}$ ). Фторид водорода является хорошим растворителем для многих



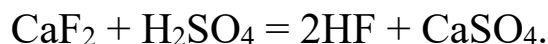
веществ. Наибольшая растворимость характерна для пентафторида сурьмы (смешивается неограниченно), фторида таллия (580 г в 100 г HF при 12 °С) и фторида цезия (199 г в 100 г при 10° С). Растворимость фторидов щелочных металлов (кроме LiF) в HF в 2–4 раза ниже, чем в воде, BaF<sub>2</sub>, PbF<sub>2</sub> и CoF<sub>2</sub> – в сотни, BeF<sub>2</sub> – в тысячи, а AgF – в сотни тысяч раз больше, чем в воде. Это связано с сильной сольватацией фторид-иона в HF.



*Рис. 2.1. Зависимость средней молекулярной массы и давления насыщенного пара фторида водорода от температуры*

Фторид водорода реагирует со многими простыми веществами с образованием фторидов, с оксидами – оксифторидов и фторидов, замещает галоген в галогенидах металлов, с фторидами щелочных и других одновалентных металлов образует гидрофториды металлов, с фторидами и оксидфторидами многих элементов в присутствии воды – фторосодержащие кислоты, например H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, HBF<sub>4</sub> и др.

Фторид водорода получают реакцией флюорита с серной кислотой:



Реакцию проводят при 120–180 °С. Образующиеся реакционные газы очищают от пыли, конденсируют из них HF и подвергают двухступенчатой ректификации. Применяется также способ получения HF сернокислотным или термическим разложением  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ :

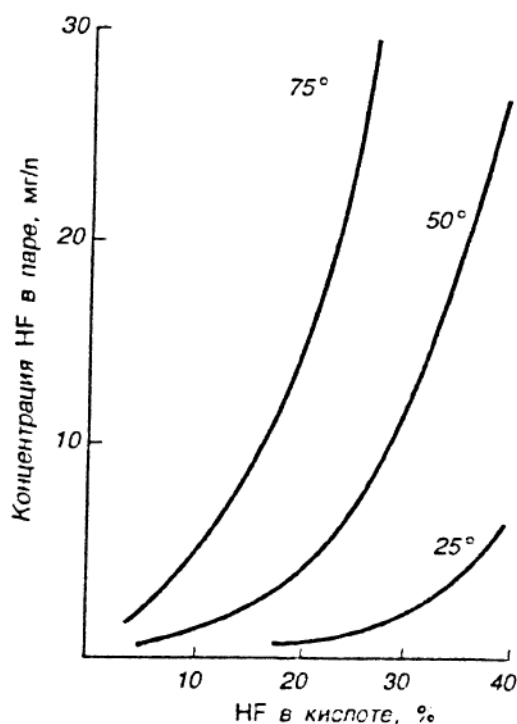
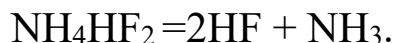
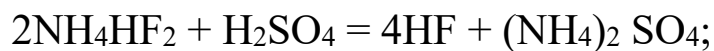


Рис. 2.2. Концентрация HF в газовой фазе над фтороводородной кислотой

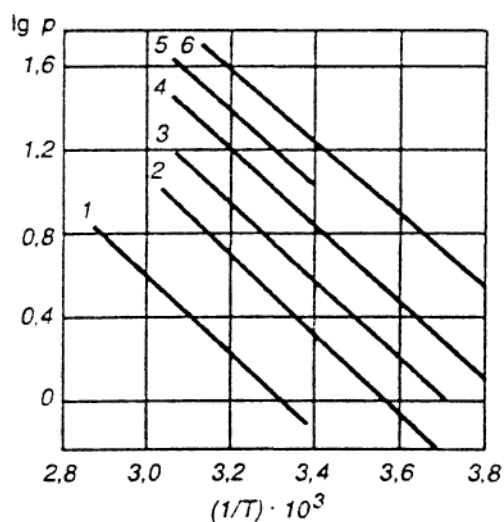


Рис. 2.3. Зависимость давления пара HF (P, кПа) над фтороводородной кислотой от температуры

Фторид водорода применяют в качестве катализатора гидрирования, дегидрирования, алкилирования в органической химической технологии, реагента в производстве хладонов фторопластов, тетрафторида урана, трифторида алюминия и др. Фторид водорода

является исходным сырьем для получения фтора фторсульфоновой кислоты.

Фтороводородная кислота – водный раствор фторида водорода. В системе  $\text{HF}-\text{H}_2\text{O}$  (рис. 2.4 и 2.5) могут существовать три соединения:  $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{HF}(\text{H}_3\text{O}^+\text{F}^-)$ ,  $\text{H}_2\text{O}\cdot 2\text{HF}(\text{H}_3\text{O}^+\text{HF}_2^-)$  и  $\text{H}_2\text{O}\cdot 4\text{HF}$ , температура плавления которых соответственно  $-36$ ,  $-78$  (с разложением) и  $-100$  °C.

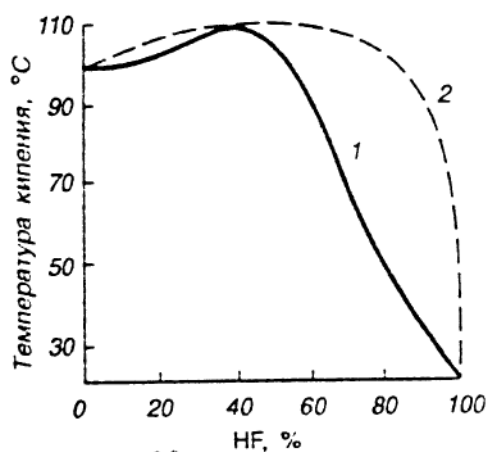


Рис. 2.4. Температура кипения и состав пара в системе  $\text{HF}-\text{H}_2\text{O}$  при 0,101 МПа:  
1 – состав жидкости;  
2 – состав пара

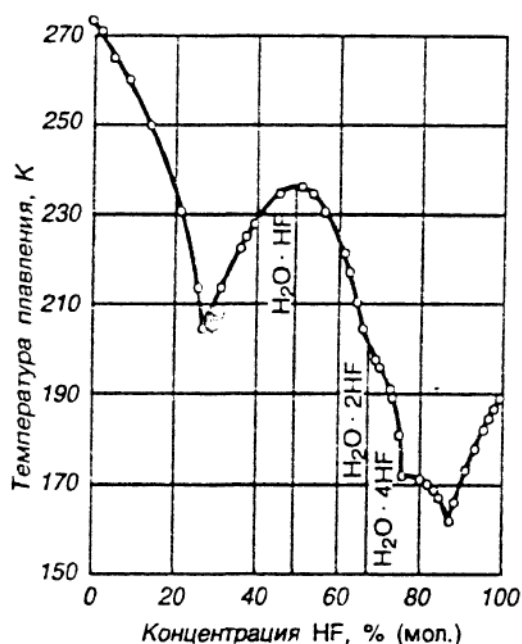


Рис. 2.5. Диаграмма плавкости системы  $\text{HF}-\text{H}_2\text{O}$

Температура плавления эвтектической смеси  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}\cdot\text{HF}$   $-72$  °C; для азеотропной смеси [38,2 % (масс) HF] температура кипения 114,5 °C. При всех составах, отличных от азеотропного, фтороводородная кислота испаряется инконгруэнтно. Равновесное давление паров HF и  $\text{H}_2\text{O}$  над фтороводородной кислотой описывается уравнением  $\lg p(\text{Па}) = A - B/T$ . Значения коэффициентов

приведены в табл. 2.1. Для растворов  $\text{HF} + n\text{H}_2\text{O}$   $\Delta H^\circ_{\text{обр}} = -317,74$  кДж/моль ( $n = 1$ ),  $-322,03$  кДж/моль ( $n = 10$ ),  $-322,36$  кДж/моль ( $n = 100$ ) и  $-335,65$  кДж/моль ( $n = \infty$ ).

Фтороводородная кислота содержит ионы  $\text{H}^+$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{HF}_2^-$ ,  $(\text{HF})_n\text{F}^-$  и молекулы  $\text{H}_2\text{O}(\text{HF})_n\text{F}^-$  с  $n = -4$ . Плотность фтороводородной кислоты при 25 °С меняется от 1,00132 г/см<sup>3</sup> (20 моль/дм<sup>3</sup>) до 1,07099 г/см<sup>3</sup> (11,40 моль/дм<sup>3</sup>).

Фтороводородная кислота – сильная кислота,  $\text{pK}_a$  3,14; образует соли – фториды, реагирует со многими веществами, в том числе с такими оксидами, как  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Te}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$  и силикатами.

Таблица 2.1

**Значения коэффициентов А и В при различных концентрациях фтороводородной кислоты**

Концентрация $\text{HF}\%$ (мас.)	$P_{\text{HF}}$		$P_{\text{H}_2\text{O}}$	
	$A$	$B$	$A$	$B$
10	10,168	2610	10,919	2225
20	10,621	2605	10,867	2235
30	10,759	2500	10,768	2247
50	10,449	2120	10,738	2386
70	10,437	1830	—	—

На рис. 2.6 приведены данные по изменению плотности фтороводородной кислоты в зависимости от ее концентрации, а на рис. 2.7 – номограмма для определения парциального давления  $\text{HF}$  над фтороводородной кислотой.

Фтороводородную кислоту получают растворением  $\text{HF}$  в воде, водной абсорбцией газообразных продуктов сернокислотного разложения  $\text{CaF}_2$ , пиролизом  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{UF}_3$  и фторидов других металлов, флюоритовых руд и фторосодержащих отходов.

Фтороводородная кислота является сырьем в производстве  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{UF}_3$  и других неорганических фторидов, компонентом растворов травления стекол, кварца, материалов и некоторых сплавов.



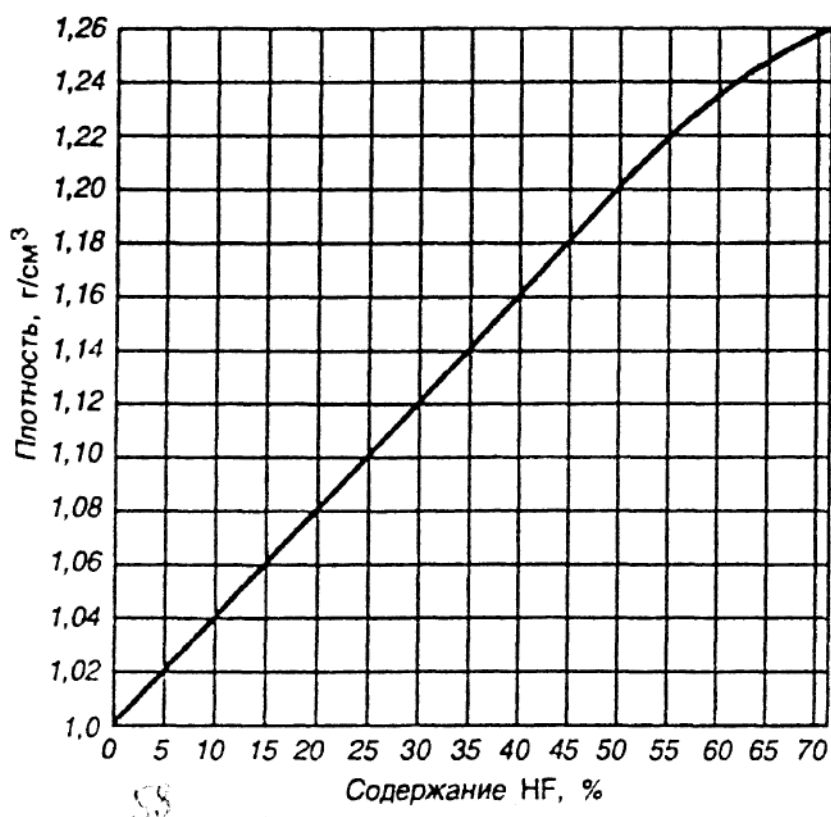


Рис. 2.6. Зависимость плотности фтороводородной кислоты в зависимости от ее концентрации

Фтороводородную кислоту (техническую), согласно действующему ГОСТ 2567-73, выпускают марок А и Б с содержанием не менее 70 и 40 % HF и не более 0,5 и 0,02 %  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ , 0,1 и 0,02 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Кислоту переводят в гуммированных железнодорожных цистернах и в полиэтиленовых сосудах. Тарой для жидкого фторида водорода, содержащего HF не менее 99,9 % (высший сорт), являются стальные баллоны, контейнеры и специальные железнодорожные цистерны, рассчитанные на эксплуатацию в условиях повышенного давления.

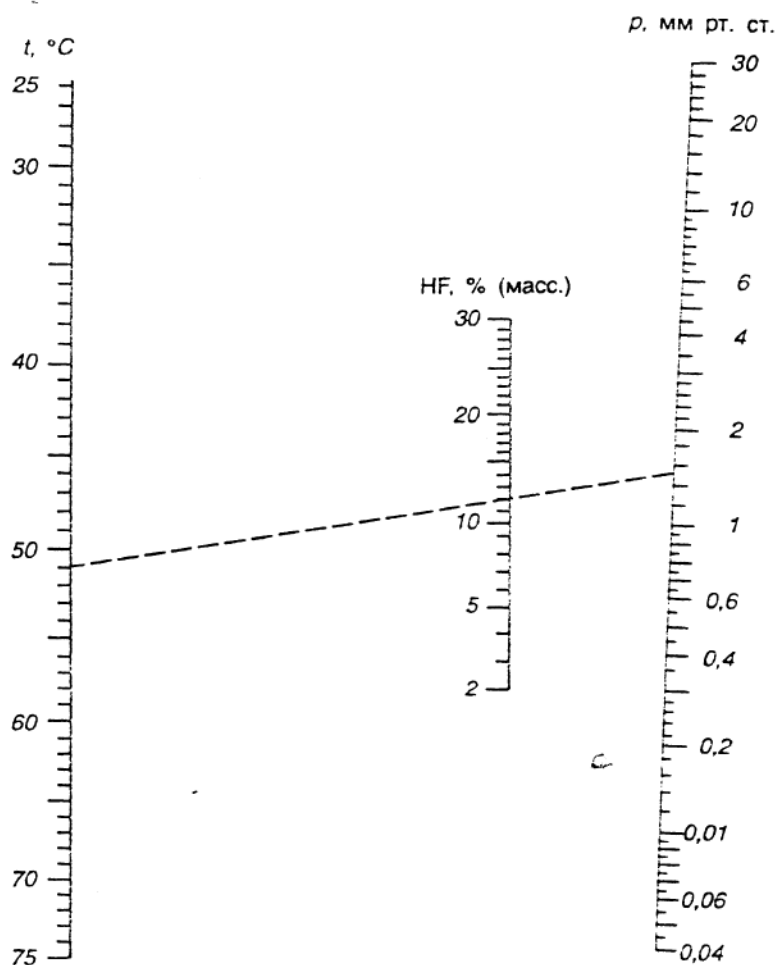
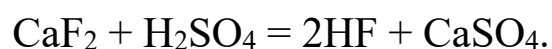


Рис. 2.7. Номограмма для определения парциального давления фтороводорода над фтороводородной кислотой

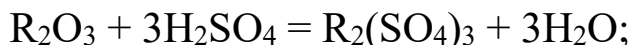
## 2.2. Технология фторида водорода и фтороводородной кислоты

Наиболее распространенным в промышленности способом получения фторида водорода является процесс разложения природного флюорита с 90–92%-й серной кислотой:



Процесс проводят при 120–180 °С в барабанных вращающихся печах непрерывного действия.

Параллельно с основным процессом протекают и побочные реакции, вызванные примесями исходного сырья:



В промышленности существуют три способа получения трех видов фтороводородной кислоты:

- 1) водные растворы HF;
- 2) 100%-й жидкий HF;
- 3) слабые водные растворы из отходов переработки выхлопных газов HF в процессах переработки флюорита.

Для получения жидкого фторида водорода необходимо иметь высококонцентрированный и не содержащий значительных количеств тетрафторида кремния газ. Поэтому в производстве в качестве исходного сырья применяют плавленый шпат (флюорит) или его концентрат с содержанием 96–97 %  $\text{CaF}_2$  и минимальное количество диоксида кремния.

На рис 2.8 приведены показатели выхода жидкого фторида водорода в зависимости от концентрации газа в процессе охлаждения его от +80 до –15 °С. Как видно из рисунка, выход жидкого фторида водорода резко снижается с понижением концентрации газа HF и при 54 % достигает нуля. Из газа, содержащего менее 54 % HF, можно конденсировать жидкий фторид водорода лишь при температурах ниже –15 °С, что в производстве нерационально.

Наличие в исходном газе незначительных количеств воды резко снижает степень выхода жидкого фторида водорода. Содержание воды в газе зависит от наличия примесей в исходном сырье, разлагающихся с выделением воды согласно уравнениям реакций, приведенным выше. Вследствие этого при получении жидкого



фторида водорода качество исходного сырья имеет особое значение. Поэтому в производстве наилучшим способом отделения воды является дробная конденсация фторида водорода из газа.

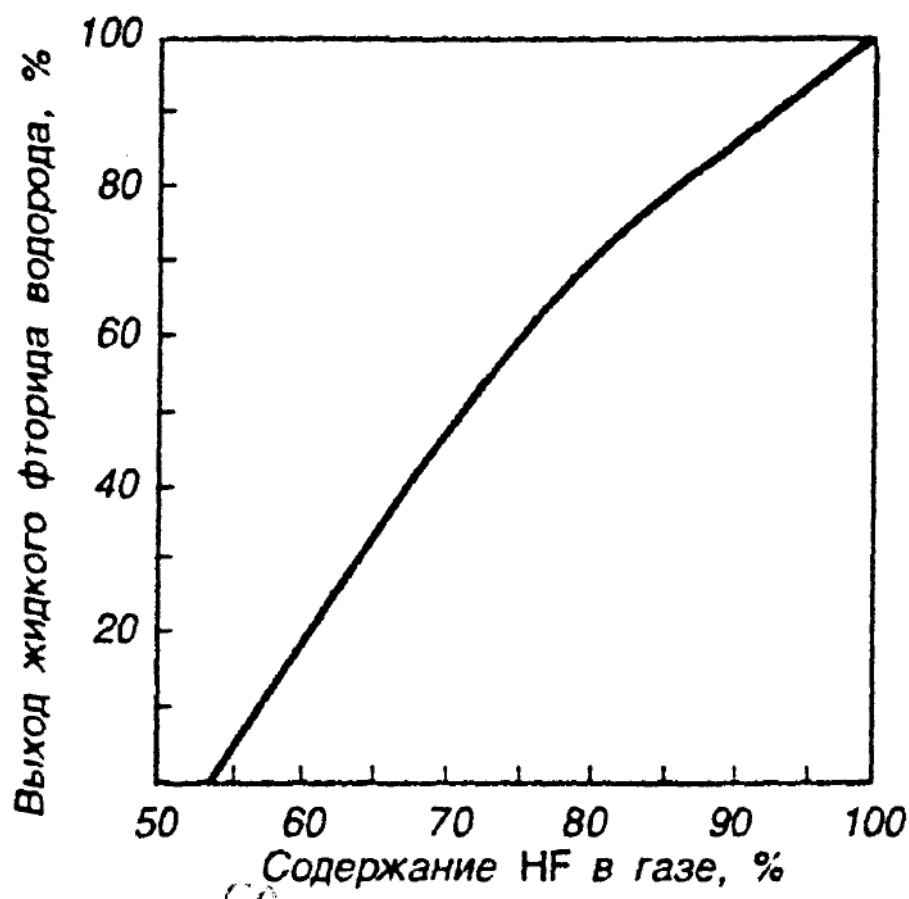


Рис. 2.8. Выход жидкого фторида водорода в зависимости от концентрации газа

Поскольку фторид водорода смешивается с водой в любых соотношениях, образуя так называемые высоконцентрированные фтороводородные кислоты, содержащие 80 % HF и более, то одним из способов получения жидкого фторида водорода может быть метод ректификации таких кислот. В этом случае в кубе ректификационной колонны остается постоянно кипящая смесь, а концентрированный фторид водорода, отходящий из колонны, может быть сконденсирован жидкий продукт.



Исходный плавиковый шпат, содержащий не менее 97 %  $\text{CaF}_2$  и не более 1 %  $\text{SiO}_2$  и 1 %  $\text{CaCO}_3$ , при необходимости сушат в барабанных сушилках. Сухой продукт дробят на щековых, конических и валковых дробилках и измельчают на шаровых мельницах до тонкости, при которой на сите с 3000 отв/см<sup>2</sup> остается не более 10 % материала.

Исходный порошкообразный флюорит из приемного бункера элеватором поднимается в верхний бункер, откуда шнековым транспортером загружается в бункер-питатель. Исходная серная кислота из оборудованного воздушным клапаном сборника центробежным насосом перекачивается в напорную емкость, откуда через ротаметр подается в смеситель-питатель. Одновременно в питатель непрерывно дозируется исходный флюорит. Из смесителя-питателя шнекового типа, в котором продолжительность пребывания массы составляет 5–6 мин, шихта (смесь флюорита с серной кислотой) поступает в печь.

Для получения HF применяют барабанные вращающиеся печи непрерывного действия. Барабан из стали 3 толщиной 12–16 мм заключен в кирпичную кладку и обогревается природным газом. Шихта из смесителя поступает в печь через отверстие в неподвижной загрузочной головке (снабженной также патрубком для отвода газа) и по мере протекания процесса превращается в сыпчатый сухой материал, который удаляют через наклонный желоб в задней крышке печи. Реакция протекает наиболее интенсивно в передней части печи. Эта часть барабана печи защищена вставленной внутрь антикоррозионной броней из малоуглеродистой стали толщиной 14 мм. Материал брони – сталь ЭИ-533(X23H23M3ДЗ) или ЭИ-643(X23H28M3ДЗТ).

Продолжительность пребывания реакционной массы в печи составляет 55–60 мин. При температуре в передней части печи 160–180 °С, а в задней 220–280 °С отходящий из печи газ имеет температуру 120–140 °С и содержит до 80 % HF. Выгружаемые из печей отходы производства состоят из ~ 80 %  $\text{CaSO}_4$ , 2–6 %  $\text{CaF}_2$  и 10–12 % серной кислоты. Отходы нейтрализуют карбонатом кальция.

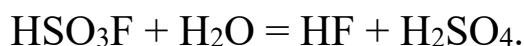
Газообразный HF, выходящий из печи, по газоходу проходит через пылеуловитель, промывается серной кислотой в скруббере, в котором при помощи центробежного насоса, через холодильник, циркулирует серная кислота и направляется в абсорбционную колонну, выпускающую 80%-й HF. Остаток газа направляется в абсорбционную колонну, выпускающую 60%-ю фтороводородную кислоту. После циркуляции насосом в системе холодильник–абсорбер выпускается 60%-я фтороводородная кислота. Далее газ из абсорбера направляется в абсорбционную установку, выпускающую 30%-ю фтороводородную кислоту по той же технологии, как и в абсорбционных установках.

Выхлопные газы перед выпуском в атмосферу промывают водными растворами гидроксида натрия в колонне с коксовой насадкой. 80%-я фтороводородная кислота подвергается ректификации в медной колпачковой колонне и через дефлегматор выходит в виде товарного продукта. 60%-я фтороводородная кислота возвращается на питание абсорбционных колонн, где концентрируется до 80% HF.

Для очистки жидкого фторида водорода от незначительных количеств воды его обрабатывают 90–100%-й серной кислотой в экстрактивно-дистилляционной колонне. В верхнюю часть колонны подают серную кислоту, а в среднюю часть колонны – жидкий фторид водорода. Давление в колонне поддерживают в пределах 0,35–0,7 атм., а температуру в верхней части – 27–50 °С, в нижней части – 150–180 °С. С верхней части колонны отводится безводный HF, а с нижней – 80%-я серная кислота.

Повышенная температура в нижней части колонны и разбавление серной кислоты обуславливают гидролиз образующейся в небольшом количестве фторсульфоновой кислоты.

Безводный фторид водорода можно получить ступенчатым гидролизом жидкой фторсульфоновой кислоты:



При этом количество воды, добавляемой на каждой ступени, должно быть меньше, чем необходимо для полного разложения  $\text{HSO}_3\text{F}$ .



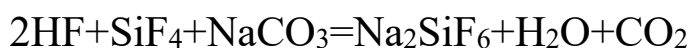
Получение фтороводородной кислоты отличается от способа получения жидкого фторида водорода в основном системой абсорбции фторида водорода. В этом случае процесс абсорбции фторида водорода проводят в системе, состоящей из нескольких абсорберов (7–8 абсорберов), заполненных коксом, угольными кольцами или деревянными рейками. Корпуса абсорберов гуммируют и футеруют в два слоя угольными блоками на бакелитовой замазке. В настоящее время абсорберы изготовляют из фторопласта. Абсорберы, работающие при температуре ниже 80 °С, изготавливают из органического стекла или полиэтилена. Их можно изготавливать также из графита.

Процесс абсорбции проводят следующим образом. Последний абсорбер орошается водой, и получаемая неконцентрированная кислота передается на орошение предыдущих абсорберов противотоком газу. Из первой по ходу газа абсорбера вытекает товарная кислота. Для просасывания газов через систему за последним абсорбером устанавливают химзащищенный вентилятор.

Кислота циркулирует с помощью химзащищенных центробежных насосов. Для получения стандартной фтороводородной кислоты, содержащей 40 % HF, при 25 °С требуется, чтобы концентрация HF в поступающем на абсорбцию газе была выше 7 мг/л, а при 50 °С – выше 30 мг/л. Орошение абсорберов водой регулируют таким образом, чтобы в товарной кислоте содержалось 12–18 % HF. В абсорберах параллельно с процессом поглощения HF происходит конденсация SiF<sub>4</sub>.

Концентрация SiF<sub>4</sub> в технической фтороводородной кислоте из абсорберов зависит от содержания диоксида кремния в исходном плавиковом шпате и колеблется от 2 до 20 %. Очистку фтороводородной кислоты от SiF<sub>4</sub>, образующую гексафторосиликат натрия, производят обработкой ее карбонатом натрия в химзащищенных реакторах.

Образующийся по реакции



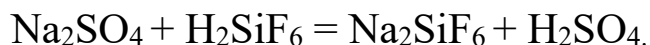
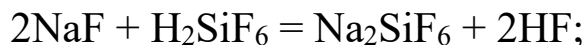
труднорастворимый гексафторосиликат натрия выделяется в осадок, который отделяют отстаиванием или отфильтровывают на



вакуум-филт্রে и промывают водой. Промывные воды смешивают с фтороводородной кислотой, направляют на получение фторидов. Применение избытка карбоната натрия для осаждения гексафторосиликата натрия не допускается, поскольку при этом нейтрализуется часть HF:



При расходе стехиометрического количества карбоната натрия, необходимого для очистки растворов от гексафторосиликата водорода, приведенные реакции не имеют решающего значения, поскольку растворимость гексафторосиликата натрия меньше, чем растворимость фторида и сульфата натрия. Поэтому содержащийся в растворе гексафторосиликат водорода осаждает  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  и из этих солей по схеме:



В очищенной кислоте содержится небольшое количество  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaF}$  и незначительное количество  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ , зависящее от концентрации HF и температуры. Содержание  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  несколько больше соответствующего его растворимости.

С целью получения не содержащую  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  и  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  фтороводородной кислоты печной газ очищают от тетрафторида кремния до процесса абсорбции HF путем поглощения  $\text{SiF}_4$  раствором  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

На получение 1т 100%-го HF расходуют: 2,55 т флюорита (100 %  $\text{CaF}_2$ ), 3,75 т серной кислоты (100 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).



### 2.3. Применение фторида водорода и фтороводородной кислоты

Жидкий фторид водорода применяется в качестве растворителя спиртов, альдегидов и эфиров и катализатора для процессов полимеризации, изомеризации и алкилирования, в частности в процессе получения высокооктановых моторных топлив. Значительные количества безводного газообразного и жидкого фторида водорода применяют в процессах получения фторзамещенных органических соединений – фторуглеродов, используемых в качестве теплоносителей, диэлектриков средств огнетушения, смазочных веществ, а также для изготовления термо- и химически стойких пластических масс (фторопласты), хлорсодержащие фторуглероды (фреоны). Кислоту применяют в производстве фторидов титана, циркония, ниобия, тантала, ванадия и др. Высшие фториды кобальта  $\text{CoF}_3$ , марганца  $\text{MnF}_3$ , церия  $\text{CeF}_4$ , свинца  $\text{PbF}_4$  и серебра  $\text{AgF}_2$  являются катализаторами в процессах фторирования углеводородов. В процессах получения каучуков, фармацевтических препаратов и других в качестве катализатора используют фторид бора. Катализаторами служат также фториды сурьмы, ртути и цинка. Фторид водорода применяют для извлечения урана из фосфатов и для получения фторидов урана. Значительное количество солей фтора используется в металлургии. Около 70 % добываемого дифторида кальция (флюорита) применяют в качестве флюса в мартеновских и электрических печах. Чистые сорта фторида кальция применяются в оптических приборах и т. д.

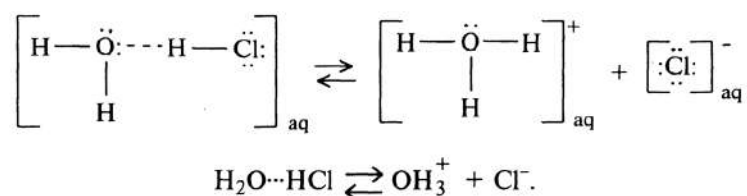


### 3. ХЛОРОВОДОРОД И ХЛОРОВОДОРОДНАЯ КИСЛОТА

#### 3.1. Свойства и применение хлороводорода и хлороводородной кислоты

В обычных условиях хлороводород – бесцветный газ. Плотность жидкого  $\text{HCl}$  –  $1,187 \text{ г/см}^3$ . Температура плавления хлороводорода равна  $114,6^\circ\text{C}$ , температура кипения составляет  $84,1^\circ\text{C}$ . Теплота плавления  $-476 \text{ ккал/моль}$ , теплота испарения  $-7230 \text{ ккал/моль}$ . Удельная электропроводность при  $-85^\circ\text{C}$  составляет  $0,0035 \text{ мкОм}^{-1} \text{ см}^{-1}$ , а вязкость –  $5,1 \cdot 10^{-4} \text{ Па}\cdot\text{с}$ .

В воде хлороводород распадается на ионы. Это связано с превращением водородной связи  $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HCl}$  в донорно-акцепторную  $[\text{H}_2\text{O}-\text{H}]^+\text{Cl}^-$



В результате этого же хлороводород хорошо ионизируется в этаноле и аммиаке. В других растворителях, не склонных к донорно-акцепторному взаимодействию, хлороводород на ионы не распадается. Частота валентных колебаний  $\text{H}-\text{Cl}$  в смешанных кристаллах ниже, чем в чистых кристаллах  $\text{HCl}$ .

Фазовая диаграмма системы  $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$  свидетельствует о том, что образуются три соединения:  $\text{HCl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $T_{\text{пл}} = -24,4^\circ\text{C}$ ),  $\text{HCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $T_{\text{пл}} = -17,7^\circ\text{C}$ ) и  $\text{HCl}\cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $T_{\text{пл}} = -15,4^\circ\text{C}$ ). Последнее соединение нерастворимо и образуется, когда в жидком хлороводороде присутствует небольшое количество воды. У него ионная кристаллическая структура  $(\text{H}_3\text{O}^+\text{Cl}^-)$ , каждый атом водорода



соединен водородными связями с ближайшим атомом хлора. Фазовая диаграмма  $\text{HCl}-\text{Cl}_2$  показала, что образуются соединения типа  $2\text{HCl}\cdot\text{Cl}_2$  ( $T_{\text{пл}} = -121\text{ }^\circ\text{C}$ ) и  $\text{HCl}\cdot\text{Cl}_2$  ( $T_{\text{пл}} = -115\text{ }^\circ\text{C}$ ).

Хлороводород хорошо растворяется в воде, образуя хлороводородную кислоту. В одном объеме воды при  $20\text{ }^\circ\text{C}$  растворяется около 450 объемов хлороводорода.

Хлороводородная кислота является сильной кислотой. Как сильная кислота  $\text{HCl}$  растворяет большинство металлов (кроме  $\text{Au}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Ta}$ ,  $\text{Nb}$  и некоторых других) с образованием хлоридов соответствующих металлов с одновременным выделением водорода.

В производстве хлороводородной кислоты для изготовления оборудования применяют кварц, андезит, карборунд, диабаз, стекло, керамику, фторопласт, фаолит, а из сплавов металлов – нержавеющие стали, содержащие хром, никель, молибден, титан и др.

По данным Т. Г. Ахметова и А. З. Самиева, хлороводородная кислота при температуре  $101\text{ }^\circ\text{C}$  испаряется полностью. На рис. 3.1 приведены общее давление паров и давление  $\text{HCl}$  над хлороводородной кислотой, где пунктирной линией изображена изобара  $760\text{ мм рт. ст.}$

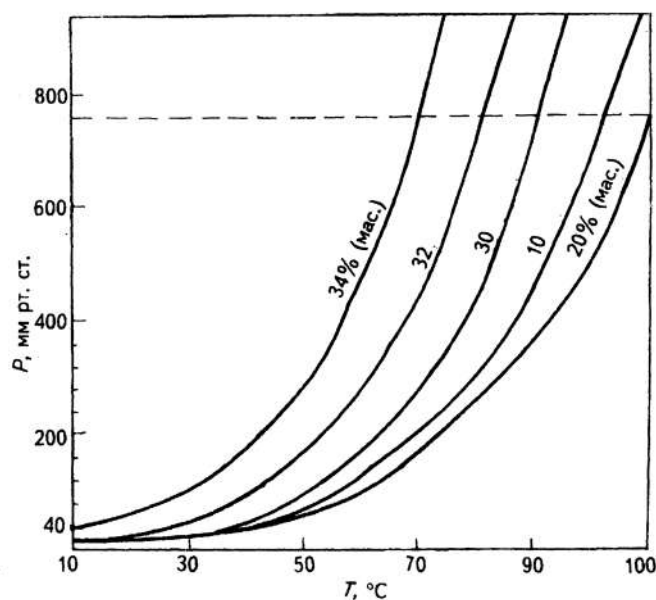
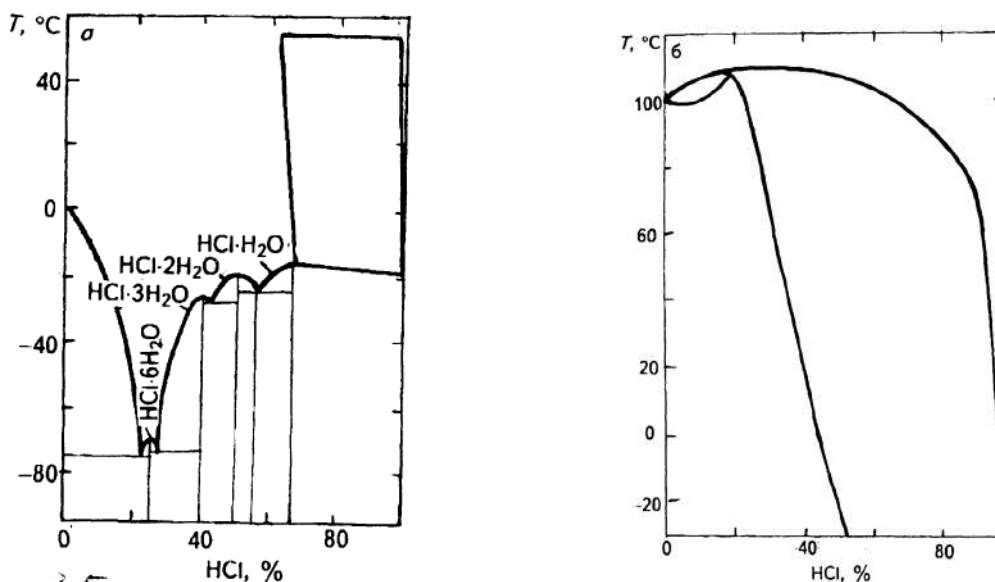


Рис. 3.1. Общее давление паров  $P$  над хлороводородной кислотой разных концентраций

Хлороводород применяют в химической промышленности для получения продуктов органической химии – винилхлорида из ацетилен, этилхлорида и этилцеллюлозы, хлоропренового каучука, уксусной кислоты и различных красителей.

На рис. 3.2 приведены данные о растворимости хлороводородной кислоты в воде при различных температурах.



*Рис. 3.2. Растворимость хлороводородной кислоты в воде при различных температурах*

Хлороводородная кислота применяется в производстве хлоридов металлов из их оксидов, сульфидов и карбонатов; в цветной металлургии; в гальванических производствах; для омыления жиров и масел; при дублении и окраске кож; в текстильной промышленности при крашении тканей; для пайки, лужения, очистки паровых котлов и трубопроводов; при оцинковке стали; в производстве сахара, гидролизного спирта и химических удобрений. Применяется также как консервант при силосовании зеленой массы.

Хлороводородную кислоту производят в больших количествах. Так, в США ее производят более 1,5 млн т в год.

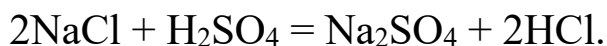
В соответствии с различным потребностями производят несколько видов хлороводородной кислоты: техническую

(содержание основного вещества – 27,5 %), синтетическую техническую (31 % HCl), реактивной и медицинской квалификации, а также по специальным техническим условиям для нужд цветной металлургии и гидролизной промышленности. В существующем ГОСТ на хлороводородную кислоту регламентируется содержание оксидов серы, железа и нелетучего остатка.

Промышленность выпускает также ингибированную хлороводородную кислоту. Ингибиторы тормозят процесс растворения металлов в хлороводородной кислоте. Ингибиторами обычно служат полимеры бутилимина, акридин, уротропин и др. Транспортные средства (железнодорожные цистерны и автоцистерны) должны быть окрашены изнутри химически стойким лаком или химически стойкой эмалью в несколько слоев. Неингибированная кислота перевозится в стальных гуммированных цистернах. Хранят такую кислоту в стальных гуммированных резервуарах. Антикоррозионными материалами при хранении и перевозке хлороводородной кислоты служат также фаолит, винипласт, органическое стекло, стекло. Особенно часто в последние годы используется покрытие хранилищ стеклом или резиной в несколько слоев.

### **3.2. Получение хлороводорода и хлороводородной кислоты**

Хлороводородную кислоту (соляную кислоту, водный раствор хлороводорода) долгое время производили путем термообработки поваренной соли с серной кислотой по реакции, открытой Глаубером (сульфатный способ):



С развитием электрохимических процессов, в результате которых выделяются элементные водород и хлор, было организовано

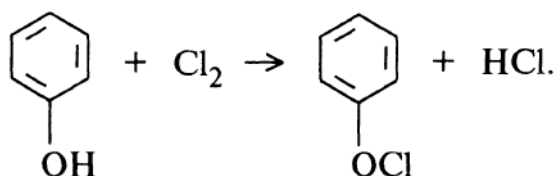


производство хлороводорода путем сжигания водорода в хлоре (получение хлороводорода из элементов):

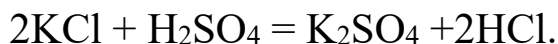


Из хлороводорода путем абсорбции его водой получают хлороводородную кислоту.

В последние годы хлороводородную кислоту получают также в качестве побочного продукта в производстве хлорорганических веществ, например:



В связи с бурным развитием производства минеральных удобрений в 60–70 гг. хлороводородную кислоту стали производить как побочный продукт при получении сульфата калия:



Сырьем для получения хлороводорода служат хлорид калия и серная кислота.

Хлорид калия в природе встречается в виде минерала сильвин кубической сингонии с твердостью 2 и плотностью 2 г/см<sup>3</sup>; окрашивает пламя в фиолетовый цвет, растворим в воде, диэлектрик. В усыхающих водоемах откладывается из растворов одним из последних, поэтому залегает в верхних слоях соленосных толщ. Встречается в природе совместно с карналлитом, гипсом, ангидритом и другими минералами.

Физико-химические свойства хлорида калия приведены в табл. 3.1.



Таблица 3.1

**Физико-химические свойства хлорида калия**

Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1990	Температура плавления, С	768
Теплота плавления, кДж/моль	26,8	Температура кипения, С	1417
Удельная теплоемкость при 25°С, Дж/(кг·К)	691,3	Стандартная теплота образования $H^{\circ}_{298}$ , кДж/моль	435,89
Теплота сублимации	223,6	Теплоемкость $C^{\circ}_p$ , Дж/(моль·К)	51,49

Растворимость KCl (концентрация насыщенного раствора с) в воде при различных температурах приведена в табл. 3.2.

Таблица 3.2

**Растворимость KCl в воде при различных температурах**

Т, °С	с, % мас.	Т, °С	с, % мас.	Т, °С	с, % мас.
-5	20,95	40	28,7	100	35,9
0	21,9	50	30,1	125	38,2
10	23,8	60	31,4	150	40,5
20	25,6	70	32,6	200	44,9
25	26,45	80	33,8	250	49,5
30	27,2	90	34,9	300	54,0

Ниже приведены значения плотности водных растворов KCl при 20 °С и различных концентрациях:

С, % мас.	2	10	20	24
Р, кг/м <sup>3</sup>	1011	1063	1323	1623

Значения температуры кипения водных растворов KCl при различных концентрациях следующие:

С, % мас.	91	20	33
Т, °С	101,1	103,3	107,7



Зависимость динамической вязкости водных растворов KCl от температуры и концентрации раствора приведена в табл. 3.3.

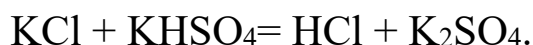
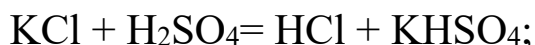
*Таблица 3.3*

**Динамическая вязкость водных растворов KCl**

Концентрация раствора, % мас.	Вязкость (мПа·с) при температуре, °С								
	0	10	20	30	40	50	60	70	80
5	1,70	1,27	0,99	0,80	0,66	0,56	0,48	0,42	0,38
10	1,63	1,25	0,99	0,81	0,67	0,57	0,49	0,44	0,40

**3.3. Физико-химические основы  
взаимодействия хлорида калия с серной  
кислотой**

Реакция взаимодействия хлорида калия с серной кислотой  $2KCl + H_2SO_4 \rightarrow 2HCl + K_2SO_4$  проходит в две стадии:



На самом деле процесс является более сложным вследствие протекания промежуточных реакций.

При 80, 170, 210 и 265 °С на дериватограмме исходной смеси  $2KCl + H_2SO_4$  имеет место эндотермические эффекты (рис. 3.3, а). Процесс заканчивается лишь при температуре 455 °С.

Смесь  $4KCl + H_2SO_4$  (рис 3.3, б) при нагревании плавится по достижении 100 °С. При дальнейшем нагревании на дериватограмме имеют место три эндотермических эффекта – при 190, 230 и 300 °С. Процесс заканчивается при температуре 330 °С.



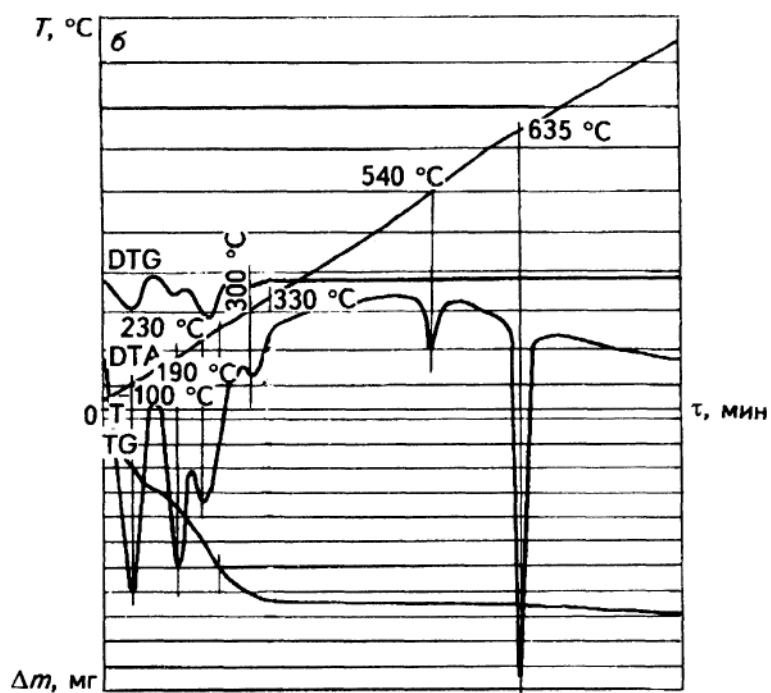
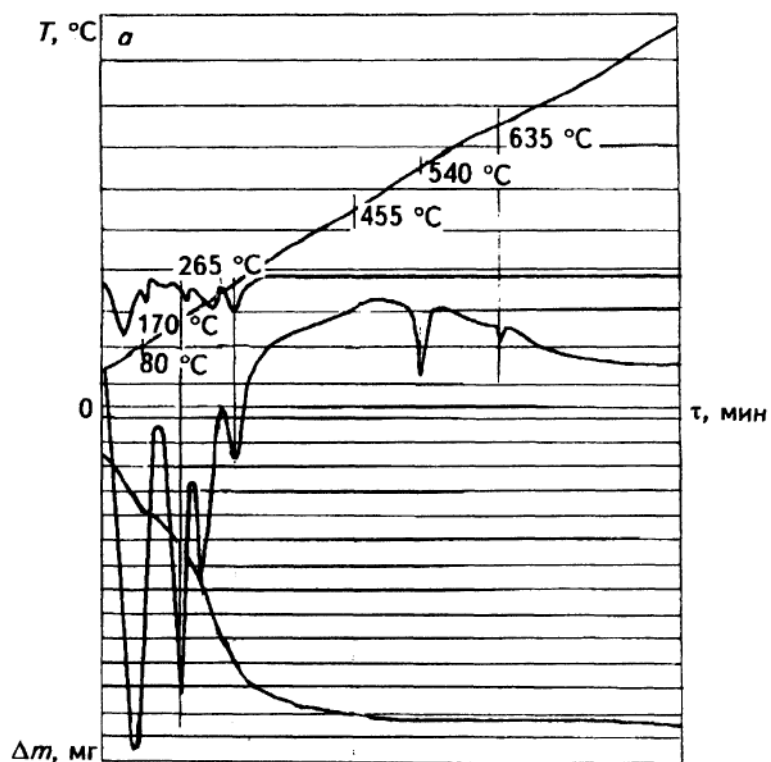


Рис. 3.3. Дериватограммы смесей  $H_2SO_4 + 2KCl$  (а) и  $H_2SO_4 + 4KCl$  (б) (по данным Т. Г. Ахметова, В. А. Хуснутдинова и В. В. Шестакова)



Приведенная на рис. 3.4 дериватограмма смеси  $\text{KCl} + \text{KHSO}_4$  поясняет сказанное.

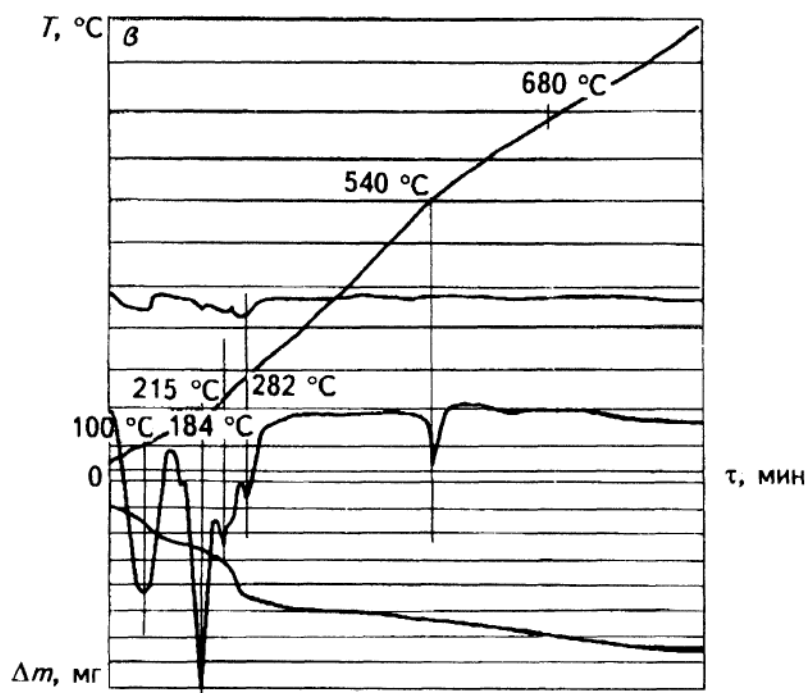


Рис. 3.4. Дериватограмма смеси  $\text{KHSO}_4 + \text{KCl}$   
(по данным Т. Г. Ахметова, В. А. Хуснутдинова  
и В. В. Шестакова)

Смесь плавится при 100, 184, 215 и 282 °С. Эти четыре эндотермических эффекта свидетельствуют о сложности протекающих в системе процессов, включающих и побочные, в которых происходит образование и видоизменение различных гидросульфатов калия. Процесс заканчивается лишь при 680 °С.

Исследования системы  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--K}_2\text{SO}_4$  показали следующее. При 18 °С обнаружены сульфаты  $\text{KH}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{K}_5\text{H}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{K}_8\text{H}(\text{SO}_4)_2$  и  $\text{KHSO}_4$ . Сульфаты калия  $\text{K}_8\text{H}(\text{SO}_4)_2$  и  $\text{K}_5\text{H}(\text{SO}_4)_2$  могут существовать лишь при низких температурах (первый – до 75, второй – до 30 °С).

Результаты экспериментов по растворимости в системе  $\text{K}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$  при 85 °С приведены на рис. 3.5. Осажденный

продукт представлял собой игольчатые кристаллы тригидропентакалийсульфата  $K_5H_3(SO_4)_4 \cdot 5H_2O$ . Исследования показали, что при 80–90 °С они теряют гигроскопическую влагу: при 120–130 °С – 4 молекулы, а при 180–185 °С – последнюю молекулу кристаллизационной воды.

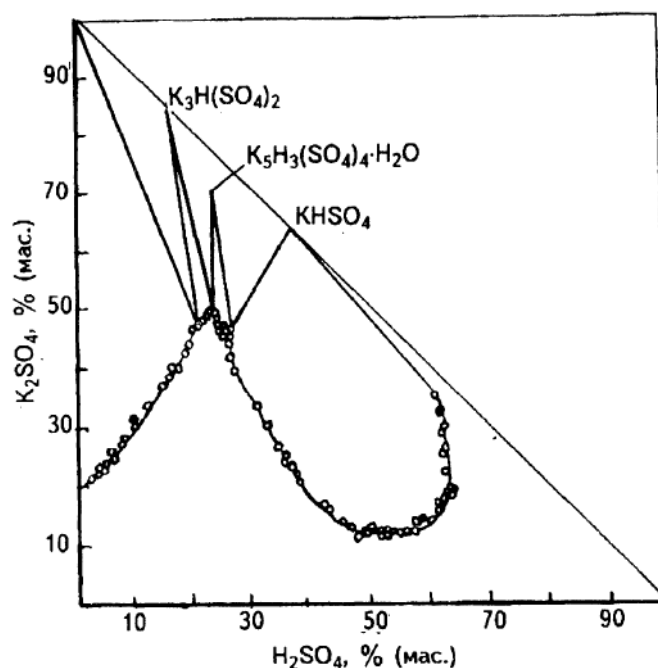
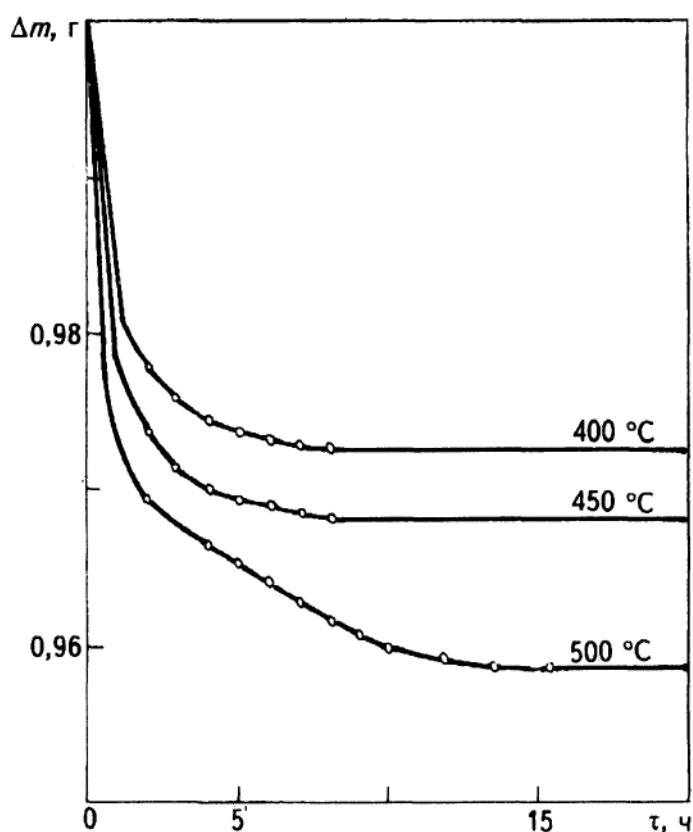


Рис. 3.5. Растворимость в системе  $K_2SO_4-H_2SO_4-H_2O$  при 85 °С  
(по данным Т. Г. Ахметова, В. А. Хуснутдинова  
и В. В. Шестакова)

При температуре 230 °С  $K_5H_3(SO_4)_4 \cdot 5H_2O$  переходит в  $K_3H(SO_4)_2$ . Трикалийгидросульфат  $K_3H(SO_4)_2$  был получен из горячих растворов гидросульфата калия. Позже был получен продукт в процессе упаривания эквимольной смеси  $H_2SO_4 : K_2SO_4$ . Трикалийсульфат при 268 °С инконгруэнтно плавится с образованием в твердой фазе сульфата калия и жидкой фазы, представляющей собой насыщенный раствор  $K_2SO_4$  в расплавленном  $KHSO_4$ . Диаграмма растворимости бинарной системы  $K_2SO_4-H_2SO_4$  изучена с 270 до 373 °С. В твердой фазе находится лишь сульфат калия, в связи с чем в этом температурном интервале с повышением

температуры в насыщенном растворе увеличивается содержание  $K_2SO_4$ . Полученные результаты исследований позволили установить состав жидкой фазы (в %), образующейся при плавлении  $K_3H(SO_4)_2$ .

Проведены исследования по определению потери массы расплава  $K_3H(SO_4)_2$  при 400, 450 и 500 °С (рис. 3.6). Из приведенных данных видно, что потеря массы при разложении расплава трикалийгидросульфата составила: при 400 °С – 2,75 %, при 450 °С – 3,2 % и при 500 °С – 4,25 % от первоначальной массы образца.



*Рис. 3.6. Потери массы образца трикалийгидросульфата в зависимости от продолжительности и температуры*

Термический анализ сульфата калия (рис. 3.7) показывает, что он при нагревании около 100 °С начинает разлагаться (терять массу). Процесс продолжается до 460 °С. Далее на дериватограмме четко выявлены два эндотермических пика — при 510 и 913 °С.



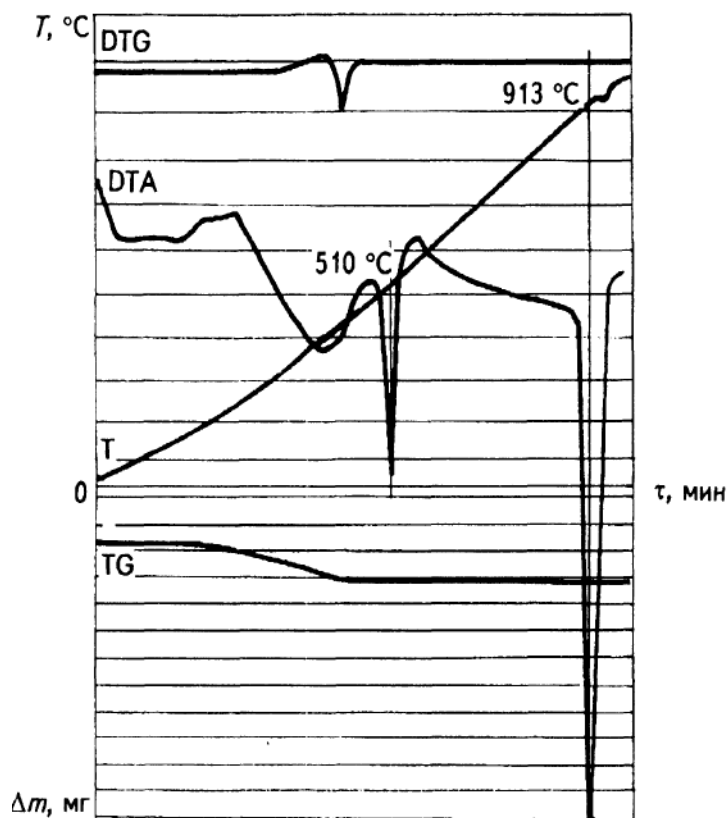


Рис. 3.7. Дериватограмма сульфата калия

Приведена диаграмма растворимости в системе  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--K}_2\text{SO}_4$  (рис. 3.8), из которой видно, что с повышением температуры растворимость  $\text{K}_2\text{SO}_4$  в серной кислоте возрастает.

Процесс растворения сульфата калия в серной кислоте сопровождается образованием кристаллогидратов, которые при понижении температуры переходят в кристаллическое состояние. Это свидетельствует об особом значении температурного режима в технологии получения хлороводородной кислоты из хлорида калия.

При анализе рентгенограмм продуктов взаимодействия хлорид калия с серной кислотой в течение 1 ч при различных температурах получены следующие данные: от 20 до 200 °C отчетливо выражены пики  $\text{KCl}$  и  $\text{KHSO}_4$  и незначительно –  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ ; от 300 до 400 °C четко прослеживаются пики  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KCl}$  и  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ ; при более высоких температурах наиболее четко просматриваются пики сульфата калия, слабее  $\text{KCl}$ , а пики гидросульфата калия отсутствуют.

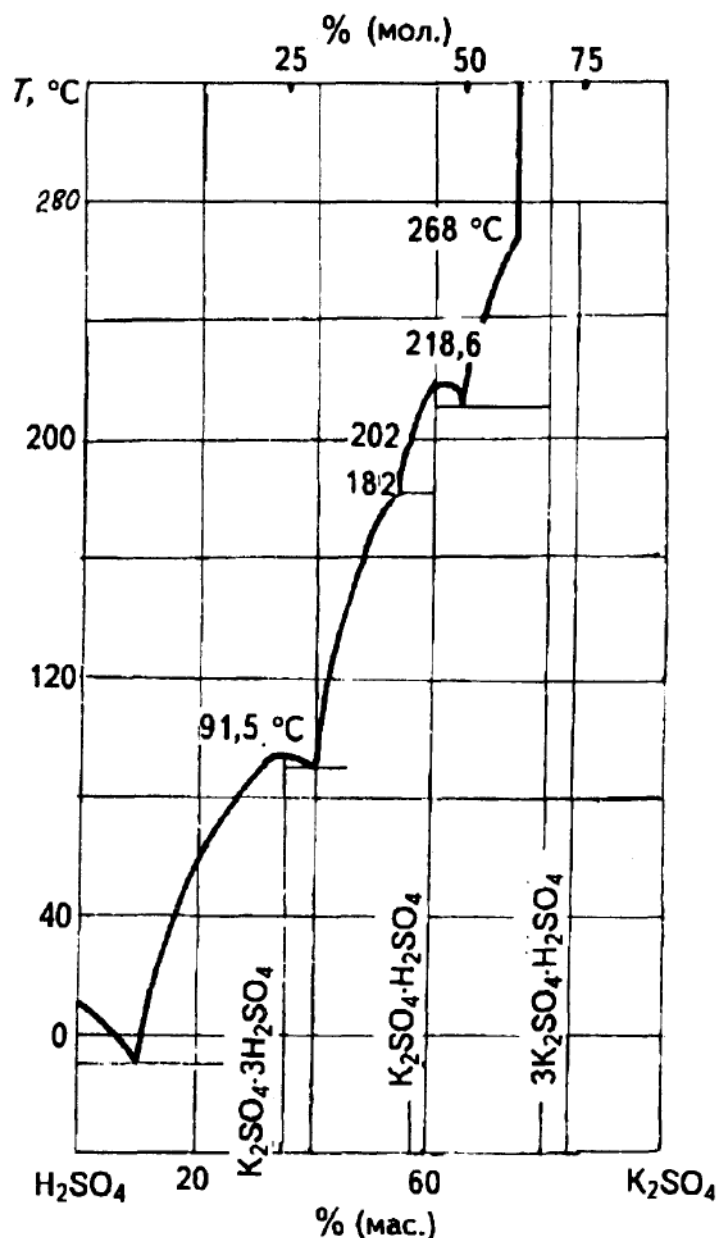


Рис. 3.8. Диаграмма растворимости в системе  $H_2SO_4$ - $K_2SO_4$

Кинетика реакции хлорида калия с серной кислотой при различных температурах показана на рис. 3.9. С наибольшей скоростью протекает в первые 20 мин. При более высоких температурах начальный период процесса протекает даже в течение 5 мин.

Анализ полученных кинетических зависимостей показывает, что процесс происходит во внешнEDIффузионной области; определяющим параметром процесса является температура.

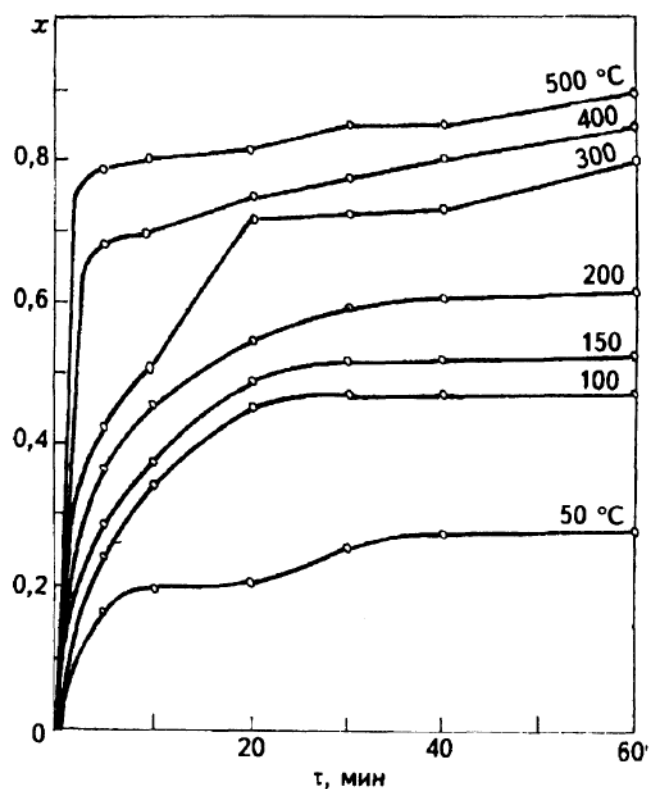
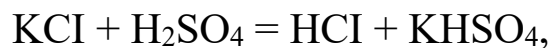


Рис. 3.9. Зависимость степени превращения хлорида калия в сульфат калия от продолжительности реакции

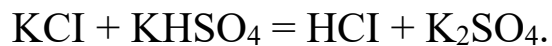
### 3.4. Двухстадийная схема получения хлороводорода

В научно-исследовательском институте галлургии разработана двухстадийная схема получения хлороводорода.

На первой стадии процесса в реакторе проводят реакцию



а на второй стадии гидросульфат калия реагирует с хлоридом калия:



Согласно технологической схеме (рис. 3.10), исходная серная кислота из напорного бака 1 подается в электропечь 5, куда из бункера 2 загружается также и сульфат калия. В результате смешения  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с  $\text{K}_2\text{SO}_4$  в соотношении 1:3 при температуре 150–200 °С образуется трикалийгидросульфат. Продолжительность процесса – 10 мин. Далее образующийся  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  направляется в шаровую мельницу 6, в которой смешивается с высушенным во вращающейся горизонтальной сушилке 4 хлоридом калия. Далее смесь  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2 + \text{KCl}$  направляется в электропечь 7, где происходит реакция с  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , поступающей из бункера 3. В результате образуется  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2 + \text{KCl} + \text{K}_2\text{SO}_4$ , которая направляется в барабанную вращающуюся печь 9. В печи 9 происходит реакция с  $\text{H}_2\text{O}$ , поступающей из бункера 2. В результате образуется  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , который направляется на склад. Газы, образующиеся в процессе, направляются в циклон 8, где происходит абсорбция  $\text{HCl}$  на абсорбцию. Газы, образующиеся в процессе, направляются в циклон 8, где происходит абсорбция  $\text{HCl}$  на абсорбцию.

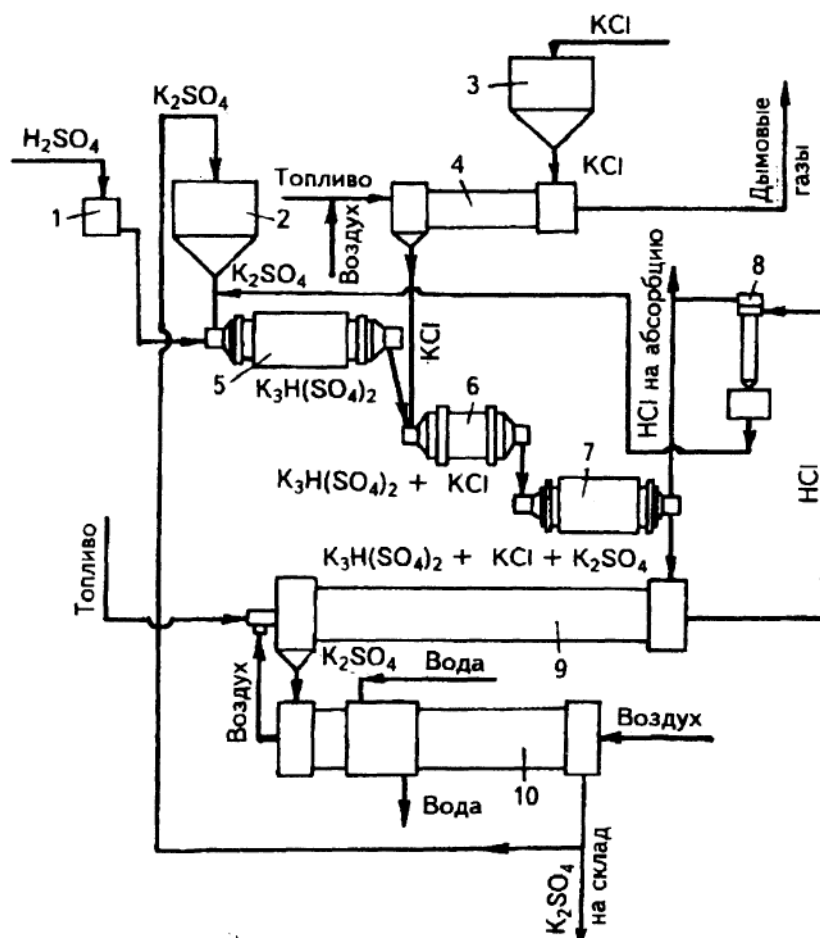


Рис. 3.10. Схема двухстадийного получения хлороводорода из серной кислоты и хлорида калия: 1 – сборник серной кислоты; 2 – бункер для сульфата калия; 3 – бункер для хлорида калия; 4 – барабан для сушки хлорида калия; 5, 7 – электропечи; 6 – шаровая мельница; 8 – циклон; 9 – барабанная вращающаяся печь; 10 – холодильник

Образующаяся при смешении исходных реагентов масса поступает в электропечь 7 на первую стадию конверсии хлороводорода. Процесс термообработки смеси продолжается 5–10 мин при температуре 350–400 °С. При этом степень превращения хлорида калия в его сульфат составляет 0,6. Образующийся при этом хлороводород направляется на абсорбцию, а твердая часть, представляющая собой смесь  $K_2H(SO_4)_2 + KCl + K_2SO_4 + H_2SO_4$ , – в барабанную вращающуюся печь 9. В печи 9 происходит нагревание полупродуктов до 450–500 °С топочными газами от сжигания природного газа. Продолжительность процесса термообработки массы составляет 1 ч. Образующийся при этом хлороводород, проходя через циклон 8, направляется на абсорбцию. Сульфат калия охлаждается в барабане 10 до 70 °С и направляется на склад готовой продукции, а часть его – в расходный бункер 2 для получения промежуточного продукта – трикалийгидросульфата.

Существует также другой двухстадийный способ получения хлороводорода (рис. 3.11).

Согласно этому способу, исходный хлорид калия сушится в барабанных сушилках 1 и далее поступает в бункер 2, откуда через дозатор подается в реактор 5 с мешалкой. Серная кислота из напорной емкости 3 через дозатор 4 также поступает в реактор 5. Взаимодействие между хлоридом калия и серной кислотой происходит при 90–95 °С. Образующийся при этом хлороводород вентилятором подается на абсорбцию, а гидросульфат калия дозируется в муфельную печь 6. В реакторе создают некоторое разрежение за счет хвостового вентилятора в абсорбционном отделении. Обычно устанавливают 2–3 реактора последовательно, каскадно с целью создания непрерывности процесса и автоматизации его работы. Густоту образующегося раствора гидросульфата калия регулируют путем разбавления исходной серной кислотой или добавлением воды в реактор.

Образующаяся в реакторе густая масса гидросульфата калия непрерывно поступает в муфельную печь 6, куда одновременно дозируется необходимое количество исходного сырья – хлорида калия.



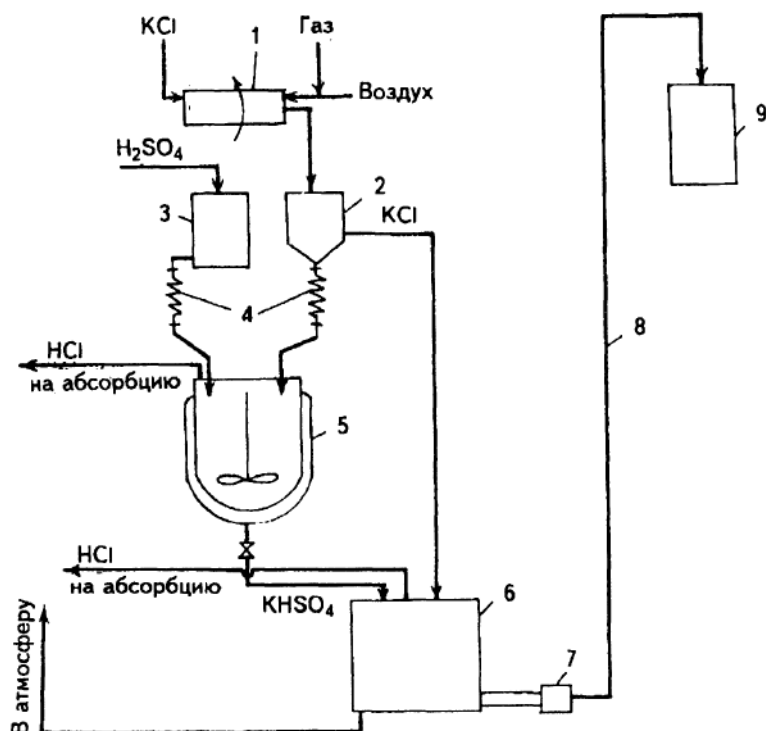


Рис. 3.11. Схема получения хлороводорода из серной кислоты и хлорида калия: 1 – барабанная сушилка для хлорида калия; 2 – бункер; 3 – расходная емкость серной кислоты; 4 – дозаторы; 5 – реактор; 6 – муфельная печь; 7 – размольный барабан; 8 – пневмотранспорт; 9 – силосная башня

Муфельная печь представляет собой муфель 8, чаша и свод которого изготовлены из чугуна и карборунда. Под муфелем и над ним проходят дымоходы, куда поступают дымовые газы с температурой 1000–1100 °С из специальной топки, примыкающей к муфельной печи. В муфеле поддерживают температуру 600–650 °С. Перемешивание гидросульфата калия и серной кислоты и перемещение смеси реакционной массы по ходу муфеля производится перемешивающим устройством 4, привод 14 которого расположен под печью. Перемешивающее устройство в муфеле имеет четыре плеча, на каждом из которых установлены несколько термосилидовых или чугунных гребков с карборундовыми наконечниками.

Образующийся в ходе реакции хлороводород направляется в абсорбционное отделение, а сульфат калия через холодильно-

размольное устройство 7 пневмотранспортом 8 направляется в силосные башни 9.

На производство одной тонны хлороводородной кислоты расходуется 2,21 т хлорида калия и 1,62 т 98%-й серной кислоты.

### 3.5. Другие схемы получения хлороводорода

Существует производство хлороводорода во вращающихся барабанных печах типа печи Лоури (США), работающих по принципу противотока. С одного конца печи поступает исходная шихта (смесь хлорида калия с серной кислотой), а с другого конца – горячие топочные газы от газовой топки. Реакционная печь разделена на две части перегородкой, имеющей в центре отверстие диаметром 0,6 м, служащее для прохода топочных газов. Перегородка имеет также прорезы (отверстия) по периферии для прохода реакционной массы. Поступая в первую зону печи (до перегородки), шихта смешивается и подогревается. В этой зоне печи происходит реакция с выделением около 25 % расчетного количества хлороводорода. В горячей части печи (после перегородки) образуются остальные 75 %  $\text{HCl}$ . Образующийся в обеих частях хлороводород, смешиваясь, по газопроводу через охлаждающие установки направляется на абсорбцию.

Во многих странах (России, Франции, Испании, Бельгии) применяют способ получения хлороводорода и сульфата калия в одну стадию в механических муфельных печах. На получение одной тонны сульфата калия (в пересчете на 1 т  $\text{K}_2\text{O}$ ) расходуется 1,81 т 95%-го  $\text{KCl}$  и 1,33 т 98%-й  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . При этом получается 0,82 т хлороводорода. Однако интенсивная коррозия перемешивающего устройства, низкие коэффициенты теплопроводности футеровочных материалов и низкая их устойчивость в режиме высоких температур в среде горячего хлороводорода резко снижают экономичность способа.

С целью уменьшения перечисленных недостатков проводят технологический процесс получения хлороводорода в две стадии



(способ Хиссо, Япония). При этом измельченный хлорид калия (90 % фракции 100 меш.) смешивают с серной кислотой в горизонтальном реакторе с перемешивающим устройством при 80 °С. Образующаяся в реакторе сложная смесь, состоящая из  $\text{KCl}$ ,  $\text{HCl} \cdot \text{SO}_3$ ,  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{K}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4$ ,  $\text{K}_8\text{H}_2(\text{SO}_4)_5$  и  $\text{KHSO}_4$ , направляется в механическую муфельную печь. Там при непрерывном перемешивании в течение 40 мин смесь подвергается термообработке при 550 °С. Образующийся при этом хлороводород направляется на абсорбцию, а сульфат калия выгружается из печи через размольное устройство и пневмотранспортом направляется на грануляцию. Перед грануляцией продукт обрабатывают гашеной известью или водными растворами аммиака.

Согласно способу Клаймекса, процесс взаимодействия серной кислоты с хлоридом калия проводят в реакторе с псевдоожиженным слоем. При этом производят предварительный нагрев исходной серной кислоты и в виде потока паров вместе с измельченным хлоридом калия вдувают в нижнюю часть реактора. Температура процесса 370–540 °С. Крупные частицы сульфата калия непрерывно выгружаются из нижней части реактора, а хлороводород поступает в верхнюю часть аппарата. Уносимые вместе с хлороводородом мелкие частицы хлорида и сульфата калия, содержащие также и гидросульфаты калия  $\text{KHSO}_4$ ,  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ , улавливают в циклонах, смешивают с исходным сырьем и возвращают в реактор.

Во ВНИИГ разработан способ получения хлороводорода и сульфата калия из серной кислоты и хлорида калия во вращающихся барабанных печах. С целью предотвращения обрастания внутренней стенки барабанной печи образующимися в процессе кислыми сульфатами на первой стадии процесса осуществляется взаимодействие серной кислоты с частью производного сульфата калия для получения трикалийгидросульфата. На второй стадии процесса  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  смешивается с необходимым количеством хлорида калия. Получаемая смесь  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2 + \text{KCl}$  подвергается термообработке в барабанной печи при температуре до 500 °С.

В Польше разработан метод получения  $\text{HCl}$  путем взаимодействия  $\text{KCl}$  с серной кислотой с образованием кислых сульфатов калия с одновременной отгонкой хлороводорода при 200 °С.



На второй стадии расплав кислых сульфатов калия смешивают с этиловым спиртом. При охлаждении суспензии (а далее и раствора) до 10–30 °С выпадает осадок  $K_2SO_4$ , а кислые маточные растворы возвращают в начало процесса.

В одном из патентов Японии предлагается смесь серной кислоты, гидросульфата и хлорида калия с мольным соотношением  $K_2SO_4 : KCl$ , равным  $1:(1,3\div 1,4)$ , подвергать термообработке при 290–350 °С до полного удаления хлороводорода и образования промежуточного продукта состава  $K_xH_{2x}(SO_4)_{1,5x}$  и  $K_2SO_4$ , где  $x = 1,3\div 1,4$ . Образующийся продукт смешивают с хлоридом калия в соотношении  $1:(1,0\div 1,5)$ . Полученную смесь разбавляют водой до концентрации 6–9 %  $HCl$ . Далее суспензию перемешивают при 60–90 °С до появления кристаллов сульфата калия, после чего смесь охлаждают до 20–50 °С. Выделившиеся при этом кристаллы  $K_2SO_4$  отфильтровывают, а из раствора отгоняют хлороводород.

В НИУИФе разработан способ получения хлороводорода и метафосфата калия по реакции



Согласно схеме получения (рис. 3.12), в реактор 1, снабженный мешалкой и паровой рубашкой, вводятся эквивалентные количества хлорида калия и фосфорной кислоты с концентрацией 23 %  $P_2O_5$ . Содержание воды в смеси должно быть 56 %. Продолжительность реакции между хлоридом калия и фосфорной кислотой при температуре 6–70 °С составляет 50–60 мин. С целью обеспечения непрерывности процесса необходимо создавать каскад из двух и более реакторов. Образующаяся реакционная масса насосом 2 непрерывно перекачивается в сборник 3, служащий буферной емкостью для непрерывной подачи суспензии на форсунки распылительной сушилки 4, которая представляет собой цилиндрическую башню, футерованную изнутри пеношамотным кирпичом и кислотоупорной плиткой.



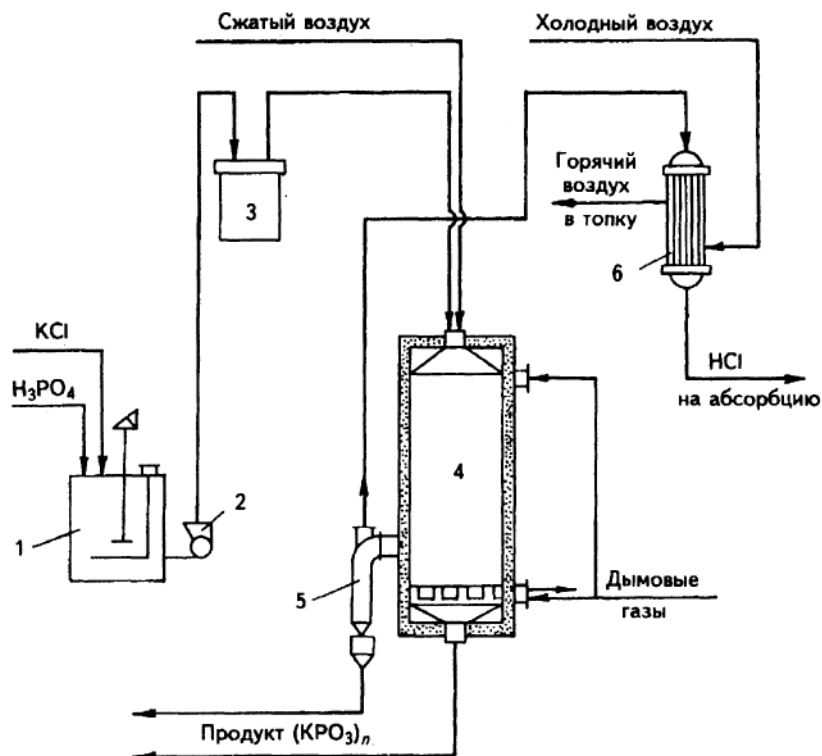


Рис. 3.12. Схема получения хлороводорода и метафосфата калия:

1 – реактор-смеситель; 2 – насос; 3 – сборник;

4 – распылительная сушилка; 5 – циклон; 6 – теплообменник

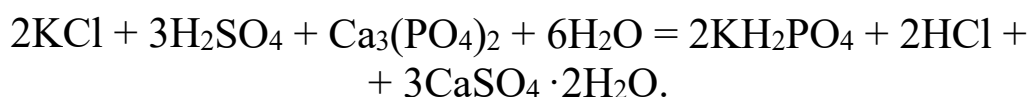
В нижней части башни установлена прокалочная тарелка с вращающимися гребками. Сушка и обезвоживание метафосфата калия осуществляется в прямоточном режиме топочными газами от сжигания природного газа в топке. Температура топочных газов, поступающих в реактор-сушилку, равна  $900^{\circ}\text{C}$ , а на выходе из нее –  $350^{\circ}\text{C}$ ; температура на прокалочной тарелке –  $350\text{--}370^{\circ}\text{C}$ . Выходящие из реактора-сушилки газы, содержащие выделяющийся в ходе реакции хлороводород и мелкие частицы метафосфата калия, после очистки от пыли в циклоне 5 охлаждаются в трубчатом теплообменнике 6 и направляют на абсорбцию. Метафосфат калия, выходящий из нижней части сушилки с температурой  $350^{\circ}\text{C}$ , охлаждается в холодильниках, охлаждаемых водой.

Хлороводород можно получать и по следующим реакциям:



Технология и аппаратное оформление идентичны описанным выше.

В Ирландии запатентован способ получения хлороводорода и фосфатов калия, согласно которому хлорид калия поступает в чугунный конвертор, где взаимодействует с избыточным количеством (против стехиометрических расчетов) серной кислоты при температуре 20 °С с выделением хлороводорода. Образовавшаяся суспензия гидросульфатов в серной кислоте передается в реактор, где смешивается с фосфатом кальция. При 70 °С в результате реакции образуется дигидрофосфат калия и дигидрат сульфата кальция. Суммарное уравнение реакции:



Отфильтровав дигидрат сульфата кальция, раствор упаривают. Дигидрофосфат калия осаждают из раствора метанолом. Осадок отжимают в центрифуге, промывают метанолом и сушат. Извлечение фосфора составляет около 92 %, а калия – 90–95 %. Из растворов, содержащих метанол, извлекают его известными способами. Маточные растворы возвращают в начало процесса. Хлороводород направляют на абсорбцию.

Во Франции хлороводород и метафосфат калия получают из фосфорной кислоты и хлорида калия по схеме:



Смесь исходных реагентов, постепенно нагреваясь, проходит два отдельных реактора с целью предотвращения спекания образующихся полупродуктов. Из второго реактора получают в

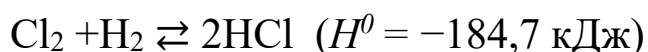


расплавленном виде метафосфат калия с температурой около 700 °С. Расплав охлаждают, дробят и гранулируют, а хлороводород из обоих аппаратов по газоходам направляют на охлаждение и абсорбцию.

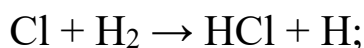
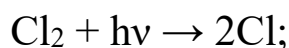
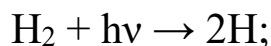
Разработаны также способы получения хлороводорода путем реакции хлорида калия с серной кислотой с дальнейшей нейтрализацией кислых сульфатов калия оксидом магния, аммиаком и аммиачной водой, а также фосфатами. При всех вариантах выделяющийся хлороводород направляют на абсорбцию с получением хлороводородной кислоты.

### 3.6. Получение хлороводорода из элементов

Реакция хлора с водородом протекает по схеме

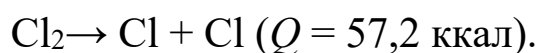
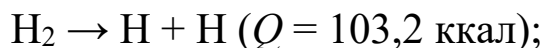


и является наиболее известным примером цепной реакции. Приближенная область длин волн – 400 нм, а приближенное значение  $\Phi$  (квантовый выход) равно  $10^5$ . При этом на каждый поглощенный квант энергии приходится около миллиона молекул реагирующих веществ. Молекулы хлора и водорода вступают в реакцию с образовавшимися атомами хлора и водорода по схеме



Реакция водорода с хлором инициируется светом. Она является фотохимической реакцией и протекает с взрывом.

Поскольку в реакции участвуют две молекулы, скорость реакции образования HCl зависит от энергии разрыва слабейшей связи в молекулах:



Как видно, разрыв молекулы хлора требует значительно меньше энергии, чем разрыв молекул водорода. Поэтому скорость второй реакции будет больше скорости первой. Атомы хлора будут определять число зарождающихся цепей, но и число гибнущих цепей. Число вновь зарождающихся цепей равно числу гибнущих цепей в неразветвленных цепных процессах. Следовательно, в реакции:  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$  цепи практически будут зарождаться и гибнуть за счет возникновения или исчезновения атомов хлора.

Константа равновесия реакции  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$  вычисляется по уравнению

$$\lg K = 9586/T - 0,440 \lg T + 2,16.$$

Равновесие реакции сильно сдвинуто вправо. Диссоциация образующегося хлороводорода протекает лишь при температуре выше 1700 °С. Теоретическая температура пламени хлороводорода при стехиометрическом соотношении хлора и водорода равна 2240 °С. Однако в производстве хлороводорода исходный избыток водорода и примеси других газов снижают эту температуру до 1000–1200 °С.

В производстве хлороводорода для проведения горения водорода в струе хлора в невзрывном режиме процесс ведут в 3–5%-м избытке водорода по сравнению со стехиометрическими расчетами. Необходимость этого обуславливается и тем, что образующийся на стенках печи хлорид железа  $\text{FeCl}_2$  может окисляться



в хлорид железа  $\text{FeCl}_3$  в присутствии исходного реакционного хлора и кислорода, содержащегося в исходном сырье (хлор и водород), результатом чего может быть коррозия стенок печи. Избыток водорода позволяет более полно использовать исходный хлор и получить хлороводород, не загрязненный хлором, очистка от которого целевого продукта является сложным процессом. Однако избыток водорода более 20 % в процессе производства  $\text{HCl}$  недопустим вследствие образования взрывоопасной смеси.

Состав исходного газа, % об.:  $\text{Cl}_2$  – 92,00;  $\text{O}_2$  – 0,63;  $\text{N}_2$  – 2,37;  $\text{H}_2$  – 3,50;  $\text{CO}_2$  – 1,5.

Технический водород содержит, % об.:  $\text{H}_2$  – 99,00;  $\text{O}_2$  – 0,63;  $\text{N}_2$  – 2,37.

Для синтеза хлороводорода из элементов применяют вертикальные двухконусные печи с естественным воздушным охлаждением (рис. 3.13). Форма печи близка к форме факела пламени. Это обеспечивает равномерную тепловую нагрузку на стенки печи, изготовленной из стали Ст.3. Нижняя коническая часть корпуса 3 печи и съемное днище футерованы огнеупорным кирпичом. Внизу устанавливается горелка для подвода водорода и хлора. Хлор подается по внутренней трубке, а водород – по наружной. В наружной трубке горелки укреплен жаростойкий динасовый наконечник.

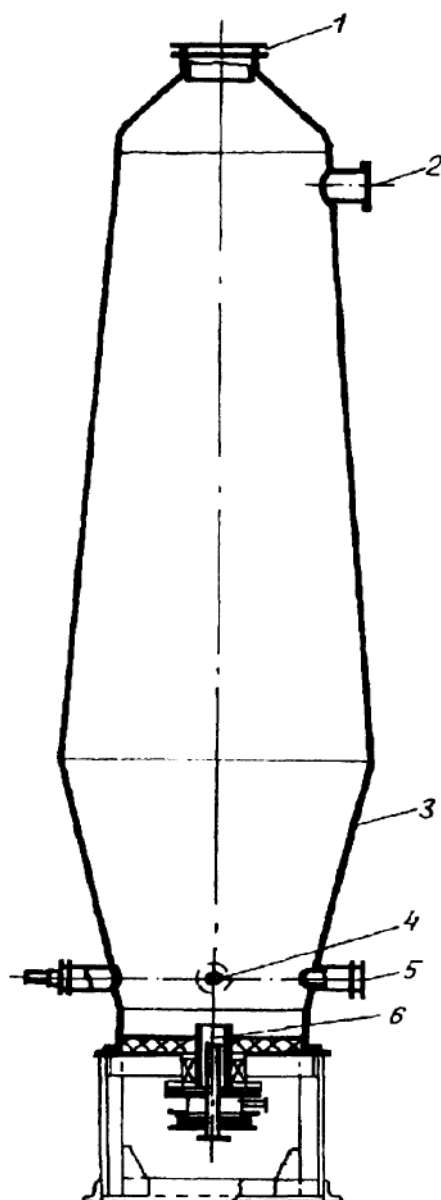
Газы, сгорая в динасовом наконечнике, образуют факел, температура которого понижается по высоте печи от 1800–2000 °С внизу до 800–1200 °С вверху.

Верхний конец печи является взрывным клапаном 1 (рис. 3.13). Из бокового патрубка 2 на верхней конической части печи отводится газообразный хлороводород.

Автоматическое регулирование подачи газов обеспечивает нужное соотношение между водородом и хлором, поступающим в горелку. Концентрация поступающего в горелку водорода должна быть не ниже 95 %, а концентрация хлора – не ниже 90 %.

Водород перед подачей в горелку печи освобождается от влаги охлаждением его до 25–30 °С, после чего он последовательно проходит графитный искрогаситель и обратный клапан. Давление подачи водорода – 180 кПа. В печи поддерживается давление около 6 кПа. Температура наружной стенки печи достигает 400 °С.





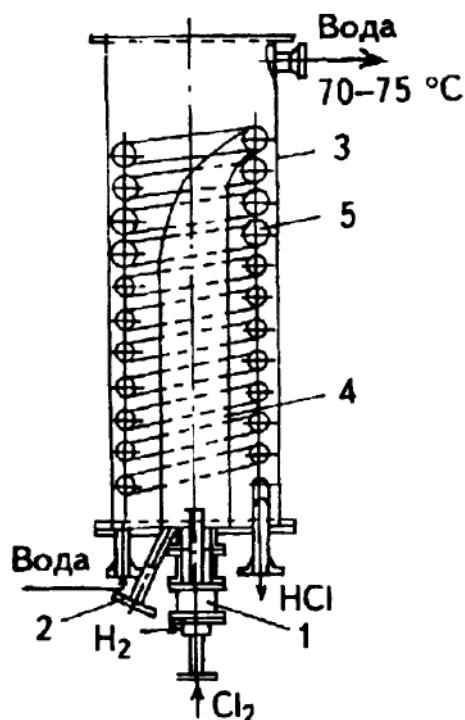
*Рис. 3.13. Печь для синтеза хлороводорода из элементов:  
 1 – взрывной клапан; 2 – штуцер для отвода хлороводорода;  
 3 – корпус печи; 4 – запальный люк; 5 – смотровое окно;  
 6 – горелка*

Помимо автоматического контроля процесса применяется также визуальный – по цвету пламени, который должен быть молочно-белым. В случае избытка хлора, что недопустимо, цвет пламени приобретает зеленоватый оттенок, при большом избытке водорода – голубой.



В получаемом газе содержание  $\text{HCl}$  должно быть не менее 80 %. Расход исходного сырья на 1 т 31%-й хлороводородной кислоты составляет: 100%-го хлора – 0,305–0,312 т; 100%-го водорода – 110–112 м<sup>3</sup>.

Значительный интерес представляет способ получения хлороводорода из элементов в реакторе, показанном на рис. 3.14.



*Рис. 3.14. Реактор для синтеза хлороводорода: 1 – горелка; 2 – смотровое окно; 3 – корпус реактора; 4 – камера горения; 5 – холодильник*

Реактор в отличие от рассмотренной двухконусной печи представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат, в нижней части которого вмонтирована горелка 1, а внутри реактора по всей высоте – трубчатый холодильник 5. Факел от горения водорода в среде хлора находится в камере горения 4, расположенной по центру реактора во внутреннем пространстве, образуемом трубчатым холодильником 5. В межтрубном пространстве и вокруг камеры горения в печи находится охлаждающая вода.

### 3.7. Абсорбция хлороводорода

Существуют два метода абсорбции – с отводом и без отвода тепла, выделяющегося в процессе абсорбции хлороводорода. Согласно первому методу, хлороводородную кислоту получают путем предварительного охлаждения хлороводорода (обычно холодной водой) до 38–40 °С, после чего газ направляют на абсорбцию. Второй метод (метод Гаспаряна) предусматривает введение исходного не охлажденного хлороводорода в воду. При этом за счет теплоты растворения хлороводорода температура образующейся хлороводородной кислоты повышается, что приводит к повышению температуры и увеличению давления ее паров. В момент, когда общее давление паров воды станет равным внешнему атмосферному давлению, жидкость закипает и начинается интенсивное испарение воды. Затрата тепла на испарение воды в адиабатических условиях приводит к снижению температуры кипящей кислоты, в результате чего концентрация ее, при дальнейшей подаче хлороводорода начинает возрастать. Согласно приведенной на рис. 3.15 схеме получения хлороводородной кислоты, исходный горячий газ – хлороводород – охлаждается в полых башнях 1, проходит антегмитовые или графитовые холодильники 2, промывается хлороводородной кислотой и очищается от оксидов серы хромпиком.

Далее газ после антегмитового холодильника 2, пройдя через брызгоуловитель 4, направляется в угольные колонны 5. После дополнительного охлаждения в холодильнике 2, пройдя через брызгоуловители 4, газ поступает в промыватель 6, в котором газ промывается хлороводородной кислотой. Полностью очищенный от примесей хлороводород в абсорбере 7 абсорбируется водой, образуя целевую хлороводородную кислоту. Концентрация кислоты находится в пределах 35–39% HCl.

Выхлопные газы, содержащие некоторое количество HCl и ее пары, в нейтрализаторе 9 нейтрализуют водными растворами карбоната натрия и через систему барометрический конденсатор 10 – вакуум-насос 11 удаляют в атмосферу. Пары и газы из абсорбера 7, пройдя через оросительный холодильник 8, направляются на станцию нейтрализации.





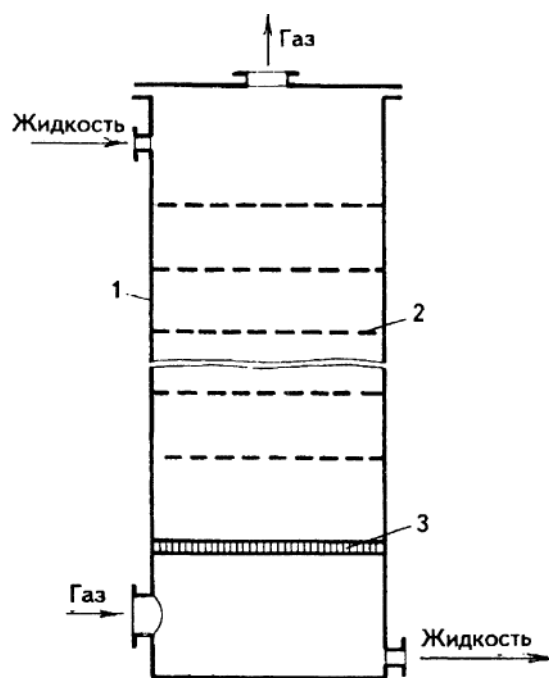


Рис. 3.16. Барботажный абсорбер с ситчатыми тарелками: 1 – корпус; 2 – тарелка; 3 – сетка

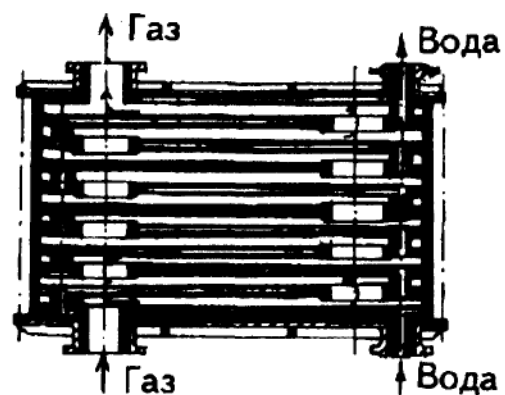


Рис. 3.17. Графитовый холодильник-абсорбер для охлаждения хлороводорода



## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Химическая и технологическая наука продолжают развиваться, а вместе с ней совершенствуется производство, появляются новые методы, материалы, оборудование и способы производства. А значит, в будущем будут совершенствоваться и представления об учебном предмете «Технология неорганических веществ», появятся новые разделы, информация о более современных веществах и материалах, а также способах их получения.



## Список рекомендуемой литературы

1. Васильев, В. Т. Технология серной кислоты / В. Т. Васильев, М. И. Отвагина. – М.: Химия, 1985. – 143 с.
2. Амелин, А. Г. Технология серной кислоты / А. Г. Амелин. – 2 изд. – М.: Высшая школа, 1983. – 471 с.
3. Химическая технология неорганических веществ / Т. Г. Ахметов [и др.]; под ред. Т. Г. Ахметова. – М.: Химия, 1998. – 386 с.
4. Химическая технология неорганических веществ. учебное пособие: в 2 кн. / Т. Г. Ахметов [и др.]; под ред. акад. Т. Г. Ахметова. – М.: Высшая школа, 2001. – 2362 с.
5. Ахметова, Р. Т. Химическая технология серы / Р. Т. Ахметова, Т. Г. Ахметов, А. И. Хацринов. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2009. – 125 с.



# ПРИЛОЖЕНИЕ

## КИСЛОТА СЕРНАЯ АККУМУЛЯТОРНАЯ ГОСТ 667-73

### Технические условия

Наименование показателя	Норма	
	Высший сорт	I сорт
	ОКП 21 2111 0720 00	ОКП 21 2111 0730 09
1. Массовая доля моногидрата ( $H_2SO_4$ ), %	92–94	92–94
2. Массовая доля железа (Fe), %, не более	0,005	0,010
3. Массовая доля остатка после прокаливания, %, не более	0,02	0,03
4. Массовая доля окислов азота ( $N_2O_3$ ), %, не более	0,00003	0,0001
5. Массовая доля мышьяка (As), %, не более	0,00005	0,00008
6. Массовая доля хлористых соединений (Cl), %, не более	0,0002	0,0003
7. Массовая доля марганца (Mn), %, не более	0,00005	0,0001
8. Массовая доля суммы тяжелых металлов в пересчете на свинец (Pb), %, не более	0,01	0,01
9. Массовая доля меди (Cu), %, не более	0,0005	0,0005
10. Массовая доля веществ, восстанавливающих $KMnO_4$ , $cm^3$ раствора с $KMnO_4 = 0,01$ моль/ $dm^3$ не более	4,5	7
11. Прозрачность	Должна выдерживать испытание по п. 3.13	



# КИСЛОТА СЕРНАЯ РЕАКТИВНАЯ ГОСТ 4204-77

## Технические условия

Наименование показателя	Норма		
	химически чистый (х.ч.) ОКП 26 1212 0023 02	чистый для анализа (ч.д.а.) ОКП 26 1212 0022 03	чистый (ч.) ОКП 26 1212 0021 04
1. Внешний вид	Анализ проводят по п. 3.2		
2. Массовая доля серной кислоты (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ), %, не менее	93,6–95,6	93,6–95,6	93,6–95,6
3. Массовая доля остатка после прокаливании, %, не более	0,0006 (0,001)	0,001 (0,002)	0,005
4. Массовая доля хлоридов (Cl), %, не более	0,00002	0,00005	0,00010
5. Массовая доля нитратов (NO <sub>3</sub> ), %, не более	0,00002 (0,00005)	0,00005	0,00050
6. Массовая доля аммонийных солей (NH <sub>4</sub> ), %, не более	0,0001	0,0002	0,0005
7. Массовая доля тяжелых металлов (Pb), %, не более	0,0001	0,0002	0,0005
8. Массовая доля железа (Fe), %, не более	0,00002 (0,00005)	0,00005 (0,00010)	0,00030
9. Массовая доля мышьяка (As), %, не более	0,000001	0,000003	0,000010
10. Массовая доля селена (Se), %, не более	0,0001	0,0001	0,0005
11. Массовая доля веществ, восстанавливающих KMnO <sub>4</sub> , % (в пересчете на SO <sub>2</sub> ), не более	0,0002 (0,0003)	0,0003 (0,0004)	0,0004



# КИСЛОТА СЕРНАЯ ТЕХНИЧЕСКАЯ ГОСТ 2184-77

## Технические условия

Наименование показателя	Норма						
	Контактная			Олеум		Ба-шен-ная	Реге-нери-рован-ная
	улучшен-ная	техническая		улуч-шенный	техни-ческий		
I сорт		II сорт					
1. Массовая доля моногидрата (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ),%	92,5–94,0	Не менее 92,5		Не нормируется		Не ме-нее 75	Не ме-нее 91
2 Массовая доля свободного серного ангидрида (SO <sub>3</sub> ), %, не менее	—	—	—	24	19	—	—
3. Массовая доля железа (Fe), %, не более	0,006	0,02	0,1	0,006	Не нормируется	0,05	0,2
4. Массовая доля остатка после прокаливания, %, не более	0,02	0,05	Не нормируется	0,02	То же	0,3	0,4
5. Массовая доля окислов азота (N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), %, не более	0,00005	Не нормируется		0,0002	Не нормируется	0,05	0,01
6. Массовая доля нитросоединений, %, не более	Не нормируется						0,2
7. Массовая доля мышьяка (As), %, не более	0,00008	Не нормируется		0,00008	Не нормируется		
8. Массовая доля хлористых соединений (Cl), %, не более	0,0001	Не нормируется					
9. Массовая доля свинца (Pb), %, не более	0,001	Не нормируется		0,0001	Не нормируется		
10. Прозрачность	Прозрачная без разбавления	Не нормируется					
11. Цвет, см <sup>3</sup> раствора сравнения, не более	1	6	Не нормируется				



# КИСЛОТА СОЛЯНАЯ РЕАКТИВНАЯ ГОСТ 3118-77

## Технические условия

Наименование показателя	Норма		
	Химически чистый (х.ч.) ОКП 26 1234 0013 04	Чистый для анализа (ч.д.а.) ОКП 26 1234 0012 05	Чистый (ч.) ОКП 26 1234 0011 06
1. Внешний вид	Должен выдерживать испытание по п. 3.2		
2. Массовая доля соляной кислоты (HCl), %	35–38	35–38	35–38
3. Массовая доля остатка после прокаливания (в виде сульфатов), %, не более	0,0005 (0,001)	0,001	0,002 (0,005)
4. Массовая доля сульфитов (SO <sub>3</sub> ), %, не более	0,0002 (0,0005)	0,0005 (0,0010)	0,0010
5. Массовая доля сульфатов (SO <sub>4</sub> ), %, не более	0,0002	0,0002 (0,0005)	0,0005 (0,0010)
6. Массовая доля свободного хлора (Cl), %, не более	0,00005	0,00005	0,00010
7. Массовая доля аммонийных солей (NH <sub>4</sub> ), %, не более	0,0003	0,0003	0,0003
8. Массовая доля железа (Fe), %, не более	0,00005	0,00010	0,00030 (0,00050)
9. Массовая доля мышьяка (As), %, не более	0,000005	0,000005 (0,000010)	0,000010 (0,000020)
10. Массовая доля тяжелых металлов (Pb), %, не более	0,00005 (0,00010)	0,00010	0,00020



# КИСЛОТА СОЛЯНАЯ СИНТЕТИЧЕСКАЯ

## ТЕХНИЧЕСКАЯ ГОСТ 857-95

### Технические условия

Наименование показателя	Норма для марки			Методы анализа
	А ОКП 21 2211 0100	Б ОКП 21 2211 0200		
		высшего сорта ОКП 21 2211 0220	первого сорта ОКП 21 2211 0230	
1. Внешний вид	Прозрачная бесцветная или желтоватая жидкость		Прозрачная желтая жидкость	По 6.4
2. Массовая доля хлористого водорода, %, не менее	35	33	31,5	По 6.5
3. Массовая доля железа (Fe), %, не более	0,001	0,002	0,015	По 6.6
4. Массовая доля остатка после прокаливания, %, не более	0,010	0,015	0,100	По 6.7
5. Массовая доля свободного хлора, %, не более	0,002	0,002	0,008	По 6.8
6. Массовая доля мышьяка (As), %, не более	0,0001	0,0001	0,0002	По 6.9
7. Массовая доля ртути (Hg), %, не более	0,0003	0,0004	0,0005	По 6.10



# КИСЛОТА ФТОРИСТОВОДОРОДНАЯ ЧИСТАЯ

## ТУ 2612-009-69886968-2012

### Технические условия

Показатели	Марка А	Марка Б	Марка В
Масс. доля кислоты (HF), %, в пределах	40–43	40–43	40–43
Масс. доля остатка после прокаливания в виде сульфатов, %, не более	0,005	0,02	0,02
Масс. доля сульфитов (SO <sub>3</sub> ), %, не более	0,005	Не нормируется	Не нормируется
Масс. доля сульфатов (SO <sub>4</sub> ), %, не более	0,01	0,01	Не нормируется
Масс. доля фосфатов (PO <sub>4</sub> ), %, не более	Не нормируется	Не нормируется	0,01
Масс. доля хлоридов (CL), %, не более	0,002	0,008	0,01
Масс. доля железа (Fe), %, не более	0,0005	0,005	0,005
Масс. доля кремния (Si), %, не более	0,005	0,009	—
Масс. доля тяжелых металлов (Pb), %, не более	0,0005	0,005	—
Масс. доля веществ, восстанавливающих KMnO <sub>4</sub> (O), %, не более	0,002	0,002	—
Масс. доля H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> , %, не более	—	—	0,02–0,03
Масс. доля серной кислоты (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ), %, не более	—	—	0,01–0,03



# КИСЛОТА СЕРНАЯ АККУМУЛЯТОРНАЯ ГОСТ 667-73

## Технические условия

Наименование показателя	Норма	
	Высший сорт	I сорт
	ОКП 21 2111 0720 00	ОКП 21 2111 0730 09
1. Массовая доля моногидрата ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), %	92–94	92–94
2. Массовая доля железа (Fe), %, не более	0,005	0,010
3. Массовая доля остатка после прокаливания, %, не более	0,02	0,03
4. Массовая доля окислов азота ( $\text{N}_2\text{O}_3$ ), %, не более	0,00003	0,0001
5. Массовая доля мышьяка (As), %, не более	0,00005	0,00008
6. Массовая доля хлористых соединений (Cl), %, не более	0,0002	0,0003
7. Массовая доля марганца (Mn), %, не более	0,00005	0,0001
8. Массовая доля суммы тяжелых металлов в пересчете на свинец (Pb), %, не более	0,01	0,01
9. Массовая доля меди (Cu), %, не более	0,0005	0,0005
10. Массовая доля веществ, восстанавливающих $\text{KMnO}_4$ , $\text{см}^3$ раствора с $(1/5 \text{ KMnO}_4) = 0,01 \text{ моль/дм}^3$ , не более	4,5	7
11. Прозрачность	Должна выдерживать испытание по п. 3.13	



# КИСЛОТА СЕРНАЯ РЕАКТИВНАЯ ГОСТ 4204-77

## Технические условия

Наименование показателя	Норма		
	химически чистый (х.ч.) ОКП 26 1212 0023 02	чистый для анализа (ч.д.а.) ОКП 26 1212 0022 03	чистый (ч.) ОКП 26 1212 0021 04
1. Внешний вид	Анализ проводят по п. 3.2		
2. Массовая доля серной кислоты (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ), %, не менее	93,6–95,6	93,6–95,6	93,6–95,6
3. Массовая доля остатка после прокаливания, %, не более	0,0006 (0,001)	0,001 (0,002)	0,005
4. Массовая доля хлоридов (Cl), %, не более	0,00002	0,00005	0,00010
5. Массовая доля нитратов (NO <sub>3</sub> ), %, не более	0,00002 (0,00005)	0,00005	0,00050
6. Массовая доля аммонийных солей (NH <sub>4</sub> ), %, не более	0,0001	0,0002	0,0005
7. Массовая доля тяжелых металлов (Pb), %, не более	0,0001	0,0002	0,0005
8. Массовая доля железа (Fe), %, не более	0,00002 (0,00005)	0,00005 (0,00010)	0,00030
9. Массовая доля мышьяка (As), %, не более	0,000001	0,000003	0,000010
10. Массовая доля селена (Se), %, не более	0,0001	0,0001	0,0005
11. Массовая доля веществ, восстанавливающих KMnO <sub>4</sub> , % (в пересчете на SO <sub>2</sub> ), не более	0,0002 (0,0003)	0,0003 (0,0004)	0,0004



# КИСЛОТА СЕРНАЯ ТЕХНИЧЕСКАЯ ГОСТ 2184-77

## Технические условия

Наименование показателя	Норма						
	Контактная			Олеум		Ба- шен- ная	Регене- риро- ванная
	улуч- шенная	техническая		улуч- шен- ный	техни- ческий		
		I сорт	II сорт				
1. Массовая доля моногидрата (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ), %	92,5–94,0	Не менее 92,5		Не нормируется		Не ме- нее 75	Не ме- нее 91
2. Массовая доля свободного серного ангидрида (SO <sub>3</sub> ), %, не менее	—	—	—	24	19	—	—
3. Массовая доля железа (Fe), %, не более	0,006	0,02	0,1	0,006	Не норми- руется	0,05	0,2
4. Массовая доля остатка после прокаливания, %, не более	0,02	0,05	Не норми- руется	0,02	То же	0,3	0,4
5 Массовая доля окислов азота (N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), %, не более	0,00005	Не нормируется		0,0002	Не норми- руется	0,05	0,01
6. Массовая доля нитросоединений, %, не более	Не нормируется						0,2
7. Массовая доля мышьяка (As), %, не более	0,00008	Не нормируется		0,00008	Не нормируется		
8. Массовая доля хлористых соединений (Cl), %, не более	0,0001	Не нормируется					
9. Массовая доля свинца (Pb), %, не более	0,001	Не нормируется		0,0001	Не нормируется		
10. Прозрачность	Про- зрачная без раз- бавле- ния	Не нормируется					
11. Цвет, см <sup>3</sup> раствора сравнения, не более	1	6	Не нормируется				



# КИСЛОТА ФТОРИСТОВОДОРОДНАЯ ТЕХНИЧЕСКАЯ

## ГОСТ 2567-89

### Технические условия

Наименование показателя	Норма для марки		
	А	Б	
	ОКП 21 2221 0100	первого сорта ОКП 21 2221 0230	второго сорта ОКП 21 2221 0240
1. Массовая доля фтористого водорода (HF), %, не менее	40,0	30,0	30,0
2. Массовая доля кремнефтористоводородной кислоты (H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> ), %, не более	0,02	0,05	8,0
3. Массовая доля серной кислоты (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ), %, не более	0,02	0,05	2,5



# СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	3
ВВЕДЕНИЕ .....	4
1. ТЕХНОЛОГИЯ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ .....	8
1.1. Сырье для производства серной кислоты .....	8
1.1.1. Сера.....	8
1.1.2. Серный колчедан.....	20
1.1.3. Серосодержащие газы.....	22
1.1.4. Сульфаты.....	24
1.1.5. Отработанные кислоты .....	24
1.2. Оксиды серы, способы получения и области применения.....	25
1.2.1. Получение $SO_2$ сжиганием серы .....	28
1.2.2. Получение диоксида серы из колчедана .....	30
1.2.3. Другие методы получения диоксида серы .....	37
1.3. Триоксид серы $SO_3$ .....	50
1.4. Технология серной кислоты контактным способом .....	54
1.5. Технология серной кислоты нитрозным методом .....	69
1.6. Перспективные способы производства серной кислоты .....	73
2. ФТОРИД ВОДОРОДА И ФТОРОВОДОРОДНАЯ КИСЛОТА.....	82
2.1. Физико-химические свойства фторида водорода и фтороводородной кислоты .....	82
2.2. Технология фторида водорода и фтороводородной кислоты .....	88
2.3. Применение фторида водорода и фтороводородной кислоты.....	95
3. ХЛОРОВОДОРОД И ХЛОРОВОДОРОДНАЯ КИСЛОТА .....	96
3.1. Свойства и применение хлороводорода и хлороводородной кислоты.....	96
3.2. Получение хлороводорода и хлороводородной кислоты .....	99
3.3. Физико-химические основы взаимодействия хлорида калия с серной кислотой.....	102
3.4. Двухстадийная схема получения хлороводорода .....	109
3.5. Другие схемы получения хлороводорода .....	113
3.6. Получение хлороводорода из элементов .....	118
3.7. Абсорбция хлороводорода .....	123
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	126
Список рекомендуемой литературы.....	127



ПРИЛОЖЕНИЕ .....	128
Кислота серная аккумуляторная ГОСТ 667-73 .....	128
Кислота серная реактивная ГОСТ 4204-77 .....	129
Кислота серная техническая ГОСТ 2184-77 .....	130
Кислота соляная реактивная ГОСТ 3118-77 .....	131
Кислота соляная синтетическая техническая ГОСТ 857-95 .....	132
Кислота фтористоводородная чистая ТУ 2612-009-69886968-2012.....	133
Кислота серная аккумуляторная ГОСТ 667-73 .....	134
Кислота серная реактивная ГОСТ 4204-77 .....	135
Кислота серная техническая ГОСТ 2184-77 .....	136
Кислота фтористоводородная техническая ГОСТ 2567-89.....	137



УЧЕБНОЕ ИЗДАНИЕ

*Резида Тимерхановна Ахметова  
Тимерхан Габдуллович Ахметов  
Алсу Ансаровна Юсупова  
Линара Рифатовна Бараева  
Алексей Ильич Хауринов*

# ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

*Ответственный за выпуск Р. З. Фахрутдинов  
Компьютерная верстка и макет – А. Н. Егоров*

Подписано в печать 16.08.2019

Бумага офсетная  
8,75 уч.-изд. л.

Печать ризографическая  
Тираж 200 экз.

Формат 60×84 1/16  
8,14 усл. печ. л.  
Заказ 87/19

Издательство Казанского национального исследовательского  
технологического университета

Отпечатано в офсетной лаборатории Казанского национального  
исследовательского технологического университета

420015, Казань, К. Маркса, 68

