

Серная кислота является стратегическим химическим продуктом, объемы производства которого определяют состояние химической промышленности и развитие экономики государства в целом.

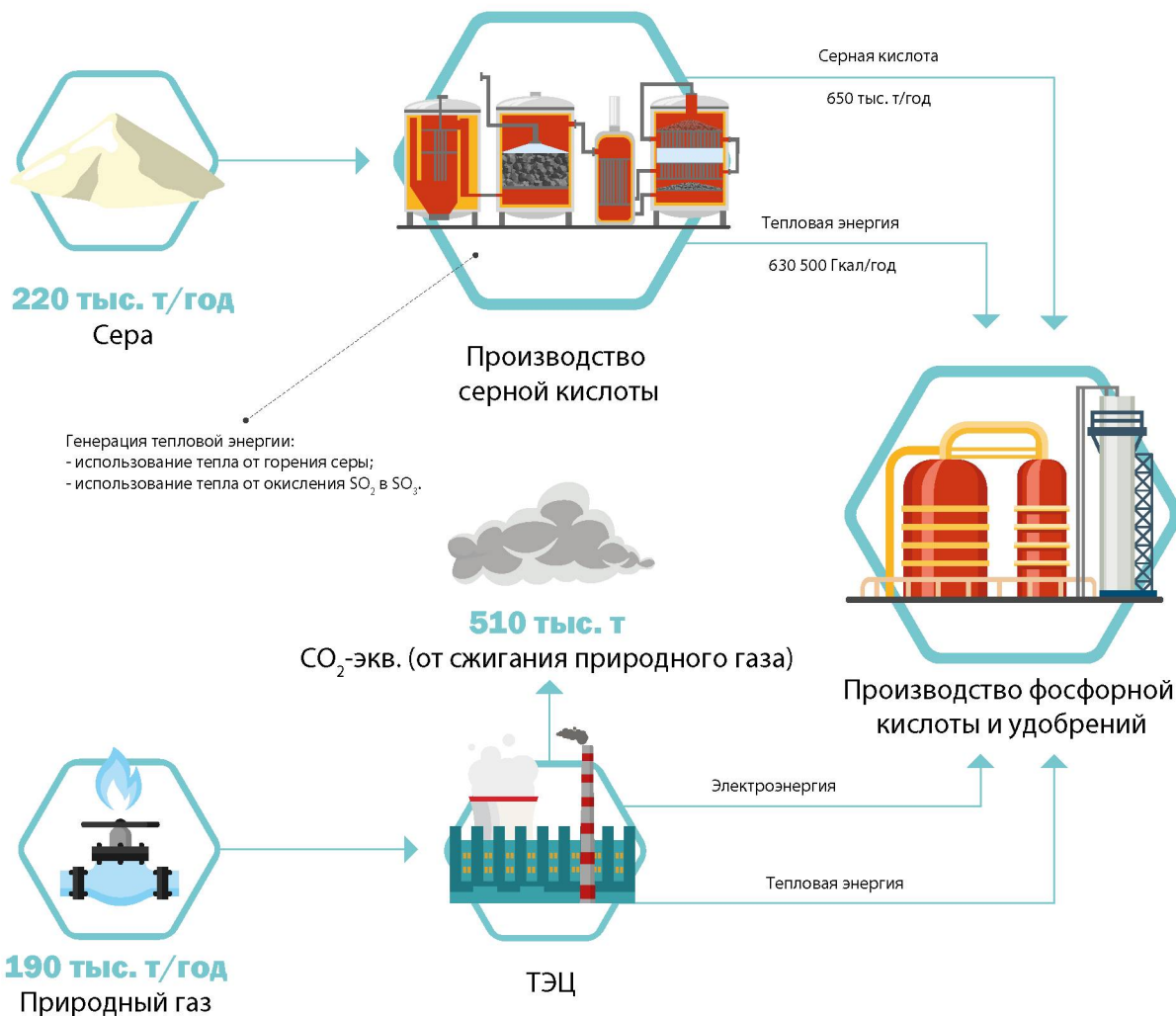
Основное количество серной кислоты в РФ используется в производстве минеральных удобрений (порядка 80%). При этом следует отметить, что серная кислота выступает и как химический агент (при производстве фосфорной кислоты путем сернокислого разложения фосфатных руд), и как

непосредственно компонент удобрений (источник серы в сульфатной форме).

Различия используемых технологий состоят в организации процесса каталитического окисления SO_2 в SO_3 и в степени утилизации тепла химических реакций.

Повышение энергоэффективности сернокислотных систем состоит в максимальном использовании тепла химических реакций, протекающих в процессе производства серной кислоты, в частности тепла абсорбции, на долю которого

2021



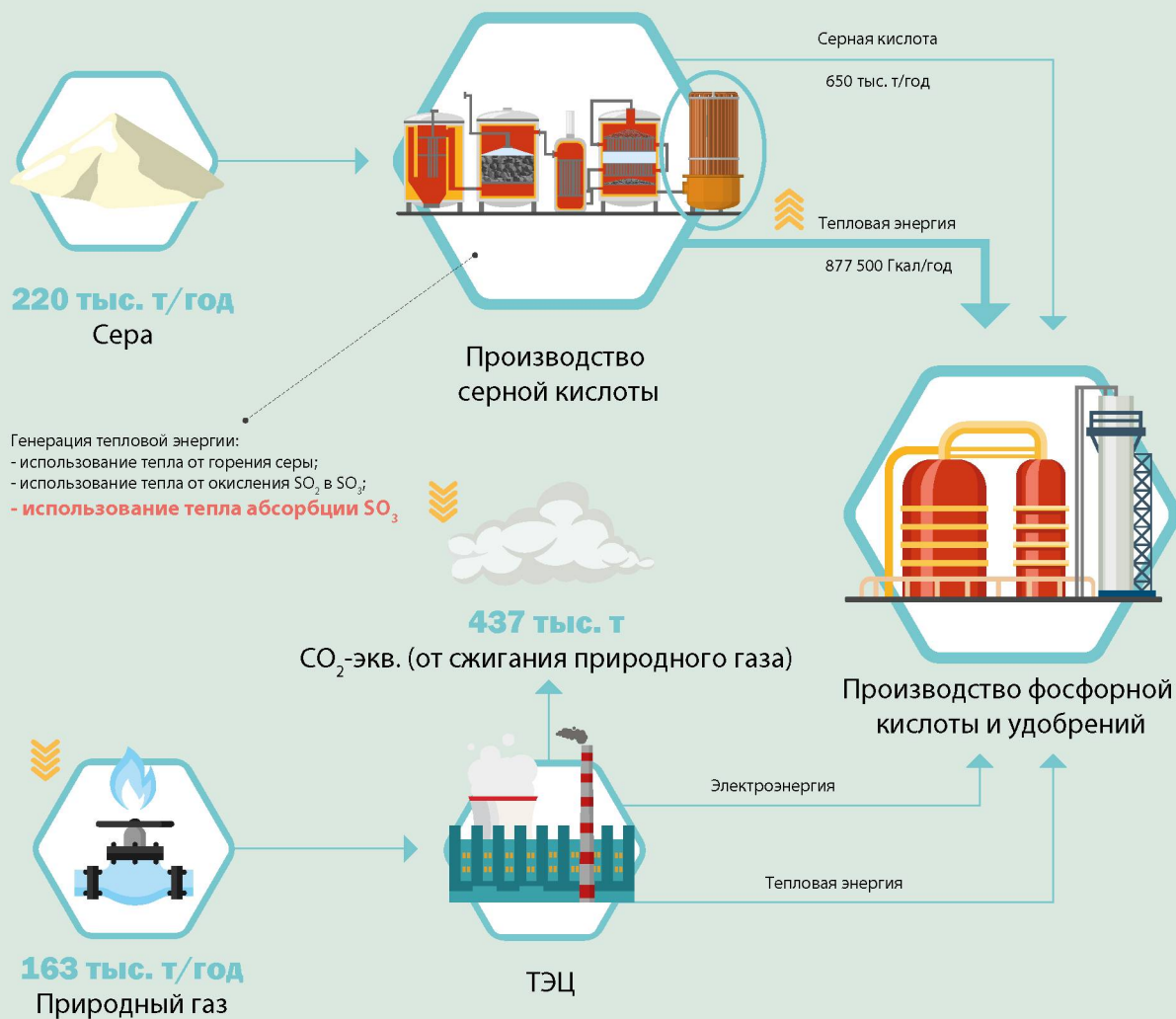
приходится 30–40% от общего количества тепла, получаемого в системе. Утилизацию тепла абсорбции осуществляют в цикле первого моногидратного абсорбера, где выделяется основная доля тепла абсорбции и есть возможность поднять температуру кислоты.

Использование тепла абсорбции на производстве позволит снизить расход электроэнергии на технологию за счет снижения расхода оборотной воды; использовать тепло на отопление и другие нужды без выброса парникового газа (CO_2). Тепло абсорбции

можно использовать как на подогрев теплофикационной воды до температуры 90–95 °С, так и на получение пара давлением 0,6–0,8 МПа.

Таким образом, внедрение системы утилизации тепла абсорбции способствует увеличению выработки пара, снижению расхода электроэнергии на водооборотный цикл, снижению удельной нормы по оборотной воде, снижению объемов покупаемой электроэнергии и потребляемого природного газа и соответственно снижению выбросов парниковых газов.

2025



удк 661.257-952

ПРОИЗВОДСТВО СЕРНОЙ КИСЛОТЫ



Н. В. Левин

независимый эксперт, к. т. н.

А. С. Малявин

заместитель начальника отдела химической и нефтехимической промышленности ФГАУ «НИИ «ЦЭПП», к. т. н.

ВВЕДЕНИЕ

Серная кислота является стратегическим химическим продуктом, объемы производства которого определяют состояние химической промышленности и развитие экономики государства в целом.

Популярность серной кислоты объясняется ее обширным применением: в производстве минеральных удобрений, в обработке руд, как электролит в свинцовых аккумуляторах, для получения различных минеральных кислот и солей, в производстве химических волокон, красителей, дымообразующих и взрывчатых веществ, в нефтяной, металлообрабатывающей, текстильной, кожевенной и других отраслях промышленности. Производство удобрений, особенно фосфорсодержащих, является основным рынком конечного потребления серной кислоты, на долю которого приходится порядка 60% мирового

спроса. В России доля серной кислоты, используемой при производстве минеральных удобрений, еще выше (порядка 80%). При этом следует отметить, что серная кислота выступает и как химический агент (при производстве фосфорной кислоты путем серноокислого разложения фосфатных руд), и как непосредственно компонент удобрений (источник серы в сульфатной форме).

В настоящее время все предприятия — производители серной кислоты в отрасли минеральных удобрений используют в качестве сырья элементную серу. Основные предприятия — производители серной кислоты являются одновременно производителями минеральных удобрений. В таблице 1 представлен перечень компаний — производителей серной кислоты, входящих в отрасль минеральных удобрений.



РИС. 1. Структура потребления серной кислоты на мировом рынке

Необходимо отметить, что с точки зрения технологии практически все эксплуатируемые в России серноокислотные системы в максимальной степени похожи (табл. 2). Отличия состоят только в организации процесса каталитического окисления и в степени утилизации тепла химических

реакций. На всех серноокислотных системах тепло утилизируется с выработкой энергетического пара давлением 4,0 МПа и температурой 450 °С. Этот пар в дальнейшем используется в соответствии с потребностями конкретных предприятий.

Таблица 1. Перечень предприятий — производителей серной кислоты (отрасль минеральных удобрений)

№ п/п	Предприятие	Регион	Номинальная мощность, тыс. т/год	Сырье
1	АО «Апатит», Череповецкий филиал	Вологодская область	4460	Техническая сера
2	АО «Апатит», Балаковский филиал	Саратовская область	2300	Техническая сера
3	ООО «ЕвроХим — Белореченские минеральные удобрения»	Краснодарский край	1100,0	Техническая сера
4	ООО «ПГ Фосфорит»	Ленинградская область	1100,0	Техническая сера
5	Волховский филиал АО «Апатит»	Ленинградская область	1030,0	Техническая сера
6	Армянский филиал ООО «Титановые инвестиции»	Республика Крым	960,0	Техническая сера
7	АО «Щекиноазот»	Тульская область	700,0	Техническая сера
8	АО «Воскресенские минеральные удобрения»	Московская область	500,0	Техническая сера
9	ПАО «КуйбышевАзот»	Самарская область	500,0	Техническая сера
10	АО «Азот» (г. Кемерово)	Кемеровская область	240,0	Техническая сера

Принципиальное описание технологических процессов, используемых на данном этапе развития технологии

Производство серной кислоты состоит из нескольких основных стадий:

1. Прием и хранение жидкой/твердой серы.
2. Подготовка сырья (плавление и фильтрация твердой серы, фильтрация жидкой серы).
3. Сжигание серы с получением SO_2 -содержащего газа и утилизацией тепла реакций с получением энергетического пара.
4. Каталитическое окисление SO_2 в одну или две стадии.
5. Абсорбция SO_3 с получением серной кислоты или олеума.
6. Хранение серной кислоты.
7. Очистка хвостовых газов от SO_2 (в случае систем одинарного контактирования).

На современном этапе развития сернокислотного производства существует два варианта организации процесса каталитического окисления сернистого ангидрида.

Одинарное контактирование (ОК). Типовая схема представлена на рис. 2.

Двойное контактирование с двойной абсорбцией (ДК-ДА). Типовая схема представлена на рис. 3.

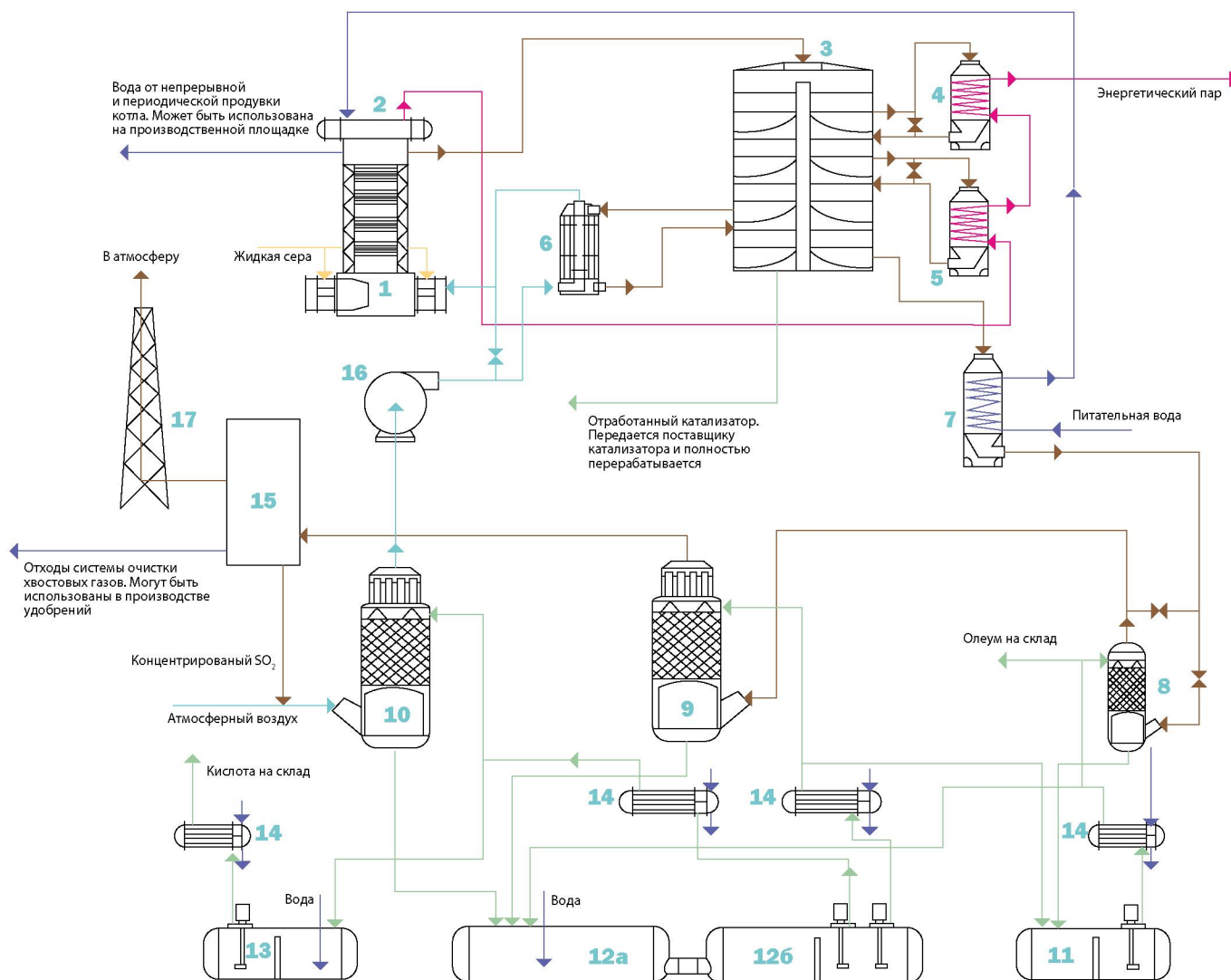


РИС. 2. Вариант реализации технологической схемы производства серной кислоты методом ОК с олеумным абсорбером и хвостовой очисткой отходящих газов:

1 — серная печь; 2 — котел-утилизатор; 3 — контактный аппарат; 4 — пароперегреватель 2-й ступени; 5 — пароперегреватель 1-й ступени; 6 — подогреватель воздуха; 7 — экономайзер; 8 — олеумный абсорбер; 9 — моногидратный абсорбер; 10 — сушильная башня; 11 — циркуляционный сборник олеумного абсорбера; 12 а, б — объединенный циркуляционный сборник сушильной башни и моногидратного абсорбера; 13 — сборник производственной кислоты; 14 — кислотные холодильники; 15 — установка очистки хвостовых газов; 16 — нагнетатель; 17 — выхлопная труба

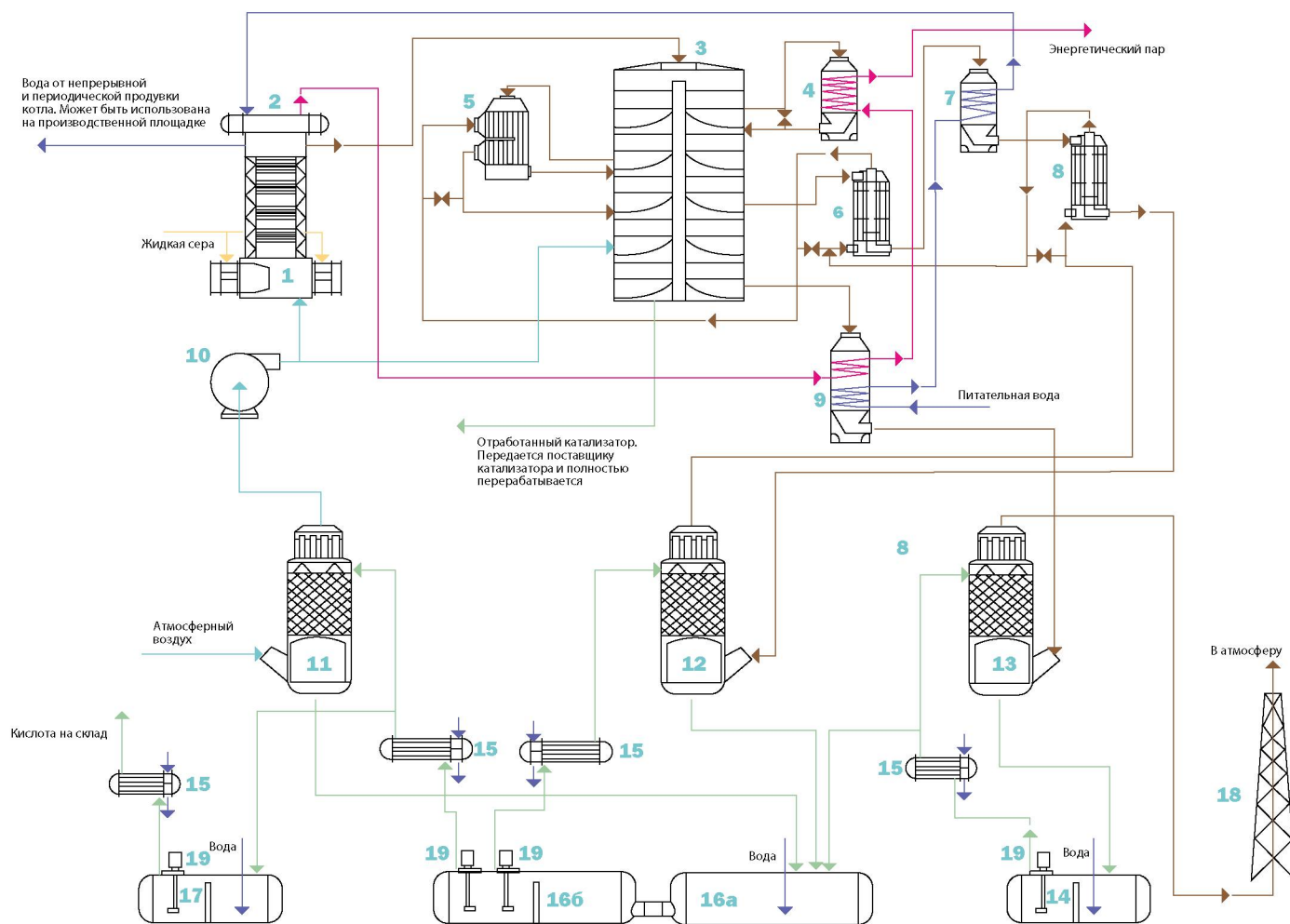


РИС. 3. Вариант реализации технологической схемы производства серной кислоты методом двойного контактирования:

1 — серная печь; 2 — котел-утилизатор; 3 — контактный аппарат; 4 — пароперегреватель 2-й ступени; 5 — газовый теплообменник; 6 — газовый теплообменник; 7 — экономайзер 2-й ступени; 8 — газовый теплообменник; 9 — пароперегреватель и экономайзер 1-й ступени в одном корпусе; 10 — нагнетатель; 11 — сушильная башня; 12 — первый моногидратный абсорбер; 13 — второй моногидратный абсорбер; 14 — циркуляционный сборник второго моногидратного абсорбера; 15 — кислотные холодильники; 16 а, б — объединенный циркуляционный сборник сушильной башни и первого моногидратного абсорбера; 17 — производственный сборник; 18 — выхлопная труба; 19 — кислотные насосы

Общей для обоих вариантов организации процесса является стадия сжигания серы. Сырье — жидкая или расплавленная гранулированная (комовая) сера — отфильтровывается от механических примесей и подается на сжигание в серную печь. При сжигании серы в качестве кислородсодержащего агента

используется атмосферный воздух, предварительно осушенный путем абсорбции влаги концентрированной серной кислотой в сушильной башне. В процессе горения серы в серной топке образуется технологический газ с температурой 1000–1200 °С и содержанием диоксида серы 9–12 об. %. Следует

отметить, что при производстве серной кислоты из серы исходную концентрацию SO_2 поддерживают на уровне, близком к максимальному, с целью увеличения энергоэффективности системы и снижения размеров технологического оборудования.

После стадии сжигания серы технологический газ направляется в котел-утилизатор, где происходит его охлаждение до температуры, необходимой для устойчивой работы катализатора окисления сернистого газа, — 390–420 °С. Тепло, выделяющееся при охлаждении технологического газа, используется для получения энергетического пара.

В обоих вариантах после сжигания серы охлажденный до требуемой температуры технологический газ направляется на стадию каталитического окисления SO_2 в SO_3 . Окисление проводится в аппаратах со стационарными слоями катализатора в адиабатическом режиме с промежуточным охлаждением газа между слоями.

Тепло, выделяющееся в процессе окисления сернистого газа, используется для получения энергетического пара; для этого в контактном отделении серноокислотной системы располагаются выносные элементы котла в отдельных корпусах (экономайзеры и пароперегреватели) (их расположение и количество определяется поставщиком технологии).

В установках одинарного контактирования отсутствует стадия промежуточного извлечения SO_3 из технологического газа. После контактного аппарата технологический газ направляется в моногидратный абсорбер для извлечения SO_3 (в случае получения на установке олеума параллельно с моногидратным абсорбером устанавливается дополнительный

олеумный абсорбер). Абсорбция серного ангидрида в моногидратном абсорбере осуществляется серной кислотой с концентрацией 97–98,5 мас. %. При этих концентрациях равновесное давление паров SO_3 над серной кислотой минимально, что позволяет повысить эффективную степень абсорбции до 99,995%. В процессе абсорбции образуются туман и брызги серной кислоты, которые уносятся с газовым потоком и выбрасываются в атмосферу. Для их улавливания в верхней части моногидратного абсорбера устанавливаются брызготумановловители патронного типа. В качестве фильтрующих элементов в данном виде оборудования используется синтетическое кислотостойкое волокно.

Закрепленная серная кислота из моногидратного абсорбера самотеком направляется в кислотный сборник, туда же подается вода для регулирования концентрации кислоты.

Так как при реализации данного технологического процесса отсутствует стадия промежуточного извлечения SO_3 из технологического газа, то общая степень конверсии SO_2 в SO_3 достаточно низкая (97–98%) и требуется дополнительная доочистка отходящих газов установки перед выбросом их в атмосферу.

Для доочистки отходящих газов серноокислотного производства, как правило, применяются регенеративные технологии, позволяющие выделить SO_2 из газового потока и повторно его использовать в производстве серной кислоты. К таким технологиям относятся:

- ▶ поглощение SO_2 растворами сульфита/бисульфита аммония или натрия с последующей их регенерацией и выделением чистого SO_2 в газовую фазу;
- ▶ поглощение SO_2 аминными поглотителями с последующей их регенерацией и выделением чистого SO_2 в газовую фазу.

Отличием технологической схемы ДК-ДА от предыдущей является промежуточный вывод SO_3 из технологического газа и отсутствие необходимости в установках хвостовой очистки отходящих газов. В отличие от систем одинарного контактирования часть тепла, выделяющегося в процессе контактного окисления SO_2 , используется для нагрева технологического газа, возвращаемого с промежуточной абсорбции, остальное количество идет на получение технологического пара. На первой стадии конверсии (первые 3 слоя контактного аппарата) степень окисления SO_2 в SO_3 достигает 90–95%.

После третьего слоя катализатора частично конвертированный газ охлаждается до температуры 170–190 °С и направляется на промежуточную абсорбцию в первый моногидратный абсорбер. Абсорбция SO_3 значительно сдвигает равновесие реакции окисления диоксида серы в сторону образования SO_3 и увеличивает общую степень превращения серы в серную кислоту. Технологический

газ после первого моногидратного абсорбера нагревается до температуры 390–420 °С и возвращается в контактный аппарат на вторую ступень конверсии. После прохождения второй ступени конверсии технологический газ охлаждается до температуры 130–150 °С и направляется на конечную абсорбцию во второй моногидратный абсорбер. После второго моногидратного абсорбера технологический газ выбрасывается в атмосферу через выхлопную трубу. Суммарная степень контактирования, достигаемая в системах ДК-ДА, составляет 99,7–99,9%.

Проанализировав представленные данные, можно сделать выводы, что удельная выработка пара будет увеличиваться при переходе от систем ДК-ДА к системам с утилизацией тепла абсорбции, при этом маломощные системы одинарного контактирования дают лучшие показатели по эмиссии загрязняющих веществ и энергоэффективности по сравнению с системами ДК-ДА.

Таблица 2. Нормы расхода сырья и энергоресурсов, выработки энергетического пара, эмиссии загрязняющих веществ, нормы образования твердых отходов в производстве серной кислоты из жидкой и твердой серы

Показатель	Сернокислотные системы		
	одинарного контактирования с системой очистки хвостовых газов	ДК-ДА	ДК-ДА с системой утилизации тепла абсорбции
Вода питательная, м ³ /т	1,3–1,5	1,15–1,42	1,49–1,9
Электроэнергия, кВт·ч/т	87,0–93,5	46–72,1*	
Удельная выработка энергетического пара, Гкал/т	0,98–1,02	0,97–0,98	1,07–1,37**
Эмиссия, кг/т: SO_2	0,50–3,10	1,00–3,50	
SO_3 , туман и брызги серной кислоты в пересчете на H_2SO_4	0,05–0,26	0,02–0,15	

* При использовании парового привода нагнетателя удельный расход электроэнергии на тонну продукции для сернокислотных систем ДК-ДА будет составлять 21–22 кВт·ч/т мнг.

** Выработка пара 40 атм и 10 атм.

Повышение надежности и энергоэффективности работы сернокислотных установок

Основным направлением в плане повышения энергоэффективности сернокислотных систем является максимальное использование тепла химических реакций, протекающих в процессе производства серной кислоты, в частности тепла абсорбции, на долю которого приходится 30–40% от общего количества тепла, получаемого в системе. Утилизацию тепла абсорбции осуществляют в цикле первого мономерного абсорбера, где выделяется основная доля тепла абсорбции и есть возможность поднять температуру кислоты.

Использование тепла абсорбции на производстве позволит снизить расход электроэнергии на технологию за счет снижения расхода оборотной воды; использовать тепло на отопление и другие нужды без выброса парникового газа (CO_2). Тепло абсорбции можно использовать как на подогрев теплофикационной воды до температуры 90–95 °С, так и на получение пара давлением 0,6–0,8 МПа.

В промышленности реализован вариант использования утилизации теплоты абсорбции для получения пара давлением 0,6–0,8 МПа, причем варианты использования пара на предприятиях более разнообразны, чем подогретой теплофикационной воды. В условиях устойчивого роста стоимости энергоносителей вариант использования тепла абсорбции с получением пара в перспективе должен найти широкое применение в производстве серной кислоты, как из серы, так и на основе отходящих газов.

Принципиальная технологическая схема включения системы утилизации тепла абсорбции в сернокислотную установку представлена на рис. 4.

Основным отличием данного технологического решения от описанных выше является иная организация процесса абсорбции. В классических схемах ОК и ДК-ДА тепло экзотермических реакций абсорбции влаги атмосферного воздуха и серного ангидрида серной кислотой снимается путем охлаждения серной кислоты оборотной водой в кислотных холодильниках. Подогретая обратная вода затем охлаждается в градирнях путем частичного испарения. Таким образом, тепло процессов абсорбции в классических системах никак не используется.

В случае же технологической системы, показанной на рис. 4, тепло процессов абсорбции используется для получения насыщенного пара низкого давления. Системы утилизации тепла абсорбции устанавливаются на месте первого мономерного абсорбера в системах ДК-ДА или вместо мономерного абсорбера в системах ОК. Для получения пара с давлением 0,6–1,0 МПа температура серной кислоты в цикле установки утилизации тепла абсорбции должна быть повышена до 215–225 °С, что требует использования оборудования (сборник, котел, холодильник, кислотный насос и кислотопроводы), изготовленного из специальных коррозионностойких сталей, при этом необходимо точно выдерживать концентрацию серной кислоты с высокой температурой в очень узком диапазоне (99,1–99,6 мас. %).

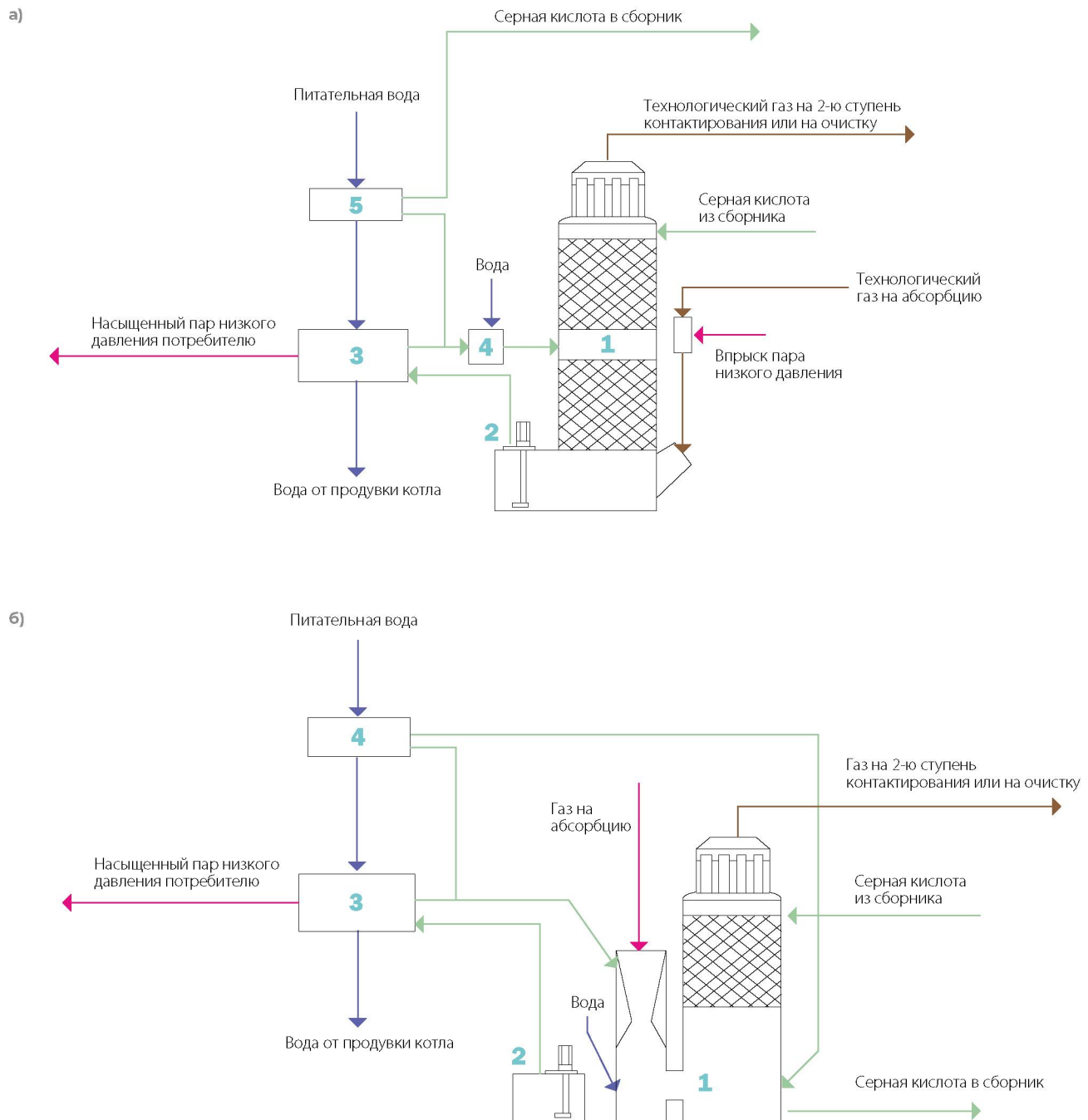


РИС. 4. Два варианта установок утилизации тепла абсорбции:

а) 1 — абсорбционная башня; 2 — насос для перекачки горячей кислоты; 3 — котел-утилизатор; 4 — устройство для разбавления кислоты; 5 — подогреватель питательной воды;

б) 1 — абсорбционная башня; 2 — сборник горячей серной кислоты с циркуляционным насосом; 3 — котел-утилизатор; 4 — подогреватель питательной воды

Для реализации данного процесса в сушильно-абсорбционном отделении устанавливается дополнительное теплообменное оборудование (котел-утилизатор и теплообменники) и абсорбер особой конструкции.

Низкопотенциальный пар, образующийся в данном технологическом процессе, может быть

использован на нужды предприятия. Использование систем утилизации тепла абсорбции накладывает ограничение на возможность выпуска части продукции серноокислотной системы в виде олеума. Реализация данной технологии позволяет увеличить общую энергоэффективность серноокислотного производства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. ИТС 2-2019. Производство аммиака, минеральных удобрений и неорганических кислот. — Введ. 2020-03-01. — М.: Бюро НДТ, 2019. — 836 с.
2. Кошель П. А. Серная кислота // Химия. — 2006. №18 (713). — С. 27–28.
3. Васильев Б. Т. Технология серной кислоты / Б. Т. Васильев, М. И. Отвагина. — М.: Химия, 1985. — 384 с.
4. Rasheva DA, Atanasova LG. Exergy efficiency evaluation of the production of sulfuric acid from liquid sulfur / *Exergy, an International Journal* 2002 (2) — P. 51–54.
5. Civetta W. R., Padilla R. V. Exergy Analysis of an Industrial Sulphuric Acid Plant / *International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering* — 2014. — Volume 4, Issue 3. — P. 730–735.
6. Magaeva S, Patronov G, Lenchev A, Grancharov I. Exergy analysis of processing SO₂ containing gases in metallurgy into sulphuric acid and sulphur / *Journal of Mining and Metallurgy* 2000; 36(1–2). — P. 77–92.
7. Амелин А. Г. Технология серной кислоты / А. Г. Амелин. — М.: Химия, 1971. — 496 с.
8. Орлов М. А. Абсорбция триоксида серы в прямом насадочном аппарате / М. А. Орлов // *Мир серы, N, P и K*. — 2005. — №2. — С. 18–20.
9. Игин В. В. Серная кислота, объемы производства и потребления, пути и перспективы развития. Сообщение 2 / В. В. Игин, Ю. В. Филатов // *Мир серы, N, P и K*. — 2010. — №6. — С. 3–13.
10. Игин В. В. Серная кислота, объемы производства и потребления, пути и перспективы развития / В. В. Игин, Ю. В. Филатов // *Труды НИУИФ 1919—2014: Сборник научных трудов / Сост. В. С. Суцев, В. И. Суходолова; НИУИФ*. — М., 2014. — С. 232–245.
11. Garcia-Labiano F., de Diego L. F., Cabello A., Gayan P., Abad A., Adanez J., Sprachmann G. Sulphuric acid production via Chemical Looping Combustion of elemental Sulphur. *Applied Energy*. 2016. N 178. P. 736–745. DOI: 10.1016/j.apenergy.2016.06.110.
12. Игин В. В., Долгов Д. В., Грабун Е. М. Перспективные направления развития технологии получения серной кислоты из серы методом ДК-ДА // *Труды НИУИФ: к 100-летию основания института*. — Вологда: Древности Севера, 2019. — Т.1. — С.148–154.
13. Игин В. В. Производство серной кислоты в Российской Федерации и перспективные направления его развития // *Труды НИУИФ: к 100-летию основания института*. — Вологда: Древности Севера, 2019. — Т. 1. — С. 148–154.