2

ПРОИЗВОДСТВО СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Николай Викторович Левин
независимый эксперт, кандидат технических наук

Константин Васильевич Аксенчик
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Череповецкий государственный университет»,
кандидат технических наук

Андрей Станиславович Малявин
Федеральное государственное автономное учреждение
«Научно-исследовательский институт
«Центр экологической промышленной политики»,
кандидат технических наук

ВВЕДЕНИЕ. ЗНАЧЕНИЕ ДЛЯ ЭКОНОМИКИ

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 (рис. 1): 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 фосфорных, является основным рынком конечного потребления кислоты данного типа, 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 сернокислого разложения фосфатных руд), и как непосредственно компонент удобрений (источник серы в сульфатной форме).

За 2014–2018 гг. продажи серной кислоты в мире выросли на 15,2 %: с 264,0 до 304,2 млн т. Ежегодно наблюдался рост показателя относительно предыдущих лет. Наибольший прирост был зафиксирован в 2016 г. — на 4,6 %. По прогнозам BusinesStat, в 2019–2023 гг. продажи серной кислоты в мире продолжат расти в среднем на 3,0 % в год. В 2023 г. они достигнут 352,7 млн т, что превысит значение 2018 г. на 15,9 %.

Рост потребления связан в первую очередь с увеличением численности населения Земли, которая, по прогнозам, достигнет к 2050 г. 9,8 млрд человек. При этом, чтобы накормить растущее население, потребуется увеличить производство сельхозпродукции примерно на 60 % относительно современных показателей, чего невозможно будет достичь без применения высококачественных минеральных удобрений. Помимо роста населения, высокий спрос на сельхозпродукцию определяется и другими факторами, такими как изменение рациона питания и альтернативные варианты применения выращиваемых культур (например, производство биоэтанола).

Как уже было сказано выше, основными факторами, определяющими динамику производства серной кислоты в России, является выпуск минеральных удобрений и рост промышленного производства в целом.

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 сернокислотные системы в максимальной степени похожи (табл. 2). Отличия состоят только в организации процесса каталитического окисления и в степени утилизации тепла химических реакций. На всех сернокислотных системах тепло утилизируется с выработкой энергетического пара давлением 4,0 МПа и температурой 450°С. Данный 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	Техническая сера
4	ООО «ПГ Фосфорит»	Ленинградская область	1100	Техническая сера

Таблица 1 (окончание)

№ п/п	Предприятие	Регион	Номинальная мощность, тыс. т/год	Сырье
5	АО «Апатит» Волховский филиал	Ленинградская область	1030	Техническая сера
6	ООО «Титановые инвестиции» Армянский филиал	Республика Крым	960	Техническая сера
7	АО «Щекиноазот»	Тульская область	700	Техническая сера
8	АО «Воскресенские минеральные удобрения»	Московская область	500	Техническая сера
9	ПАО «КуйбышевАзот»	Самарская область	500	Техническая сера
10	АО «Азот» (г. Кемерово)	Кемеровская область	240	Техническая сера

Таблица 2. Способы производства серной кислоты на предприятиях Российской Федерации в отрасли минеральных удобрений

Технология	Предприятие
Сернокислотные системы одинарного контактирования с системой очистки хвостовых газов	Армянский филиал ООО «Титановые инвестиции»; АО «Азот» (г. Кемерово)
Сернокислотные системы двойного контактирования с двойной абсорбцией (ДК-ДА) малой производительности (< 500 000 т мнг/год)	Волховский филиал АО «Апатит»; ЗАО «ГХК Бор»; АО «Щекиноазот»
Сернокислотные системы ДК-ДА большой производительности (500 000–1 000 000 т мнг/год)	Балаковский филиал АО «Апатит»; АО «Апатит» (Вологодская область); Ефремовский химический завод (филиал АО «Щекиноазот»); АО «Воскресенские минеральные удобрения»; Армянский филиал ООО «Титановые инвестиции»
Сернокислотные системы ДК-ДА с системой утилизации тепла абсорбции (500 000–1 000 000 т мнг/год)	ООО «ПГ Фосфорит»; ООО «ЕвроХим — Белореченские минеральные удобрения»

ИСТОРИЯ ЗАРОЖДЕНИЯ ОТРАСЛИ

Зарождение и история развития сернокислотной промышленности в мире

Серную кислоту получают уже более тысячи лет. Первое упоминание о кислых газах, получаемых при прокаливании квасцов или купороса, встречается в сочинениях, приписываемых арабскому алхимику Джафар аль-Суфи (Гебер), жившему в VIII в. Некоторые ученые отдают честь открытия серной кислоты персидскому алхимику Абубекеру аль-Рази, жившему в X в. Более определенно говорит о серной кислоте алхимик Альберт Великий.

Для получения серной кислоты в значительных количествах в рамках ремесленного производства и аптечного дела до середины XV в. использовалась сухая перегонка железного купороса, с поглощением выделяющегося SO_3 водой.

В середине XV в. осваивается известный с XIII столетия метод производства кислоты сжиганием серы в присутствии селитры в стеклянных сосудах, стенки которых смачивались водой.

В XVIII в. формируются первые промышленные производства серной кислоты. Первый сернокислотный завод основан в Англии в 1740 г. С переходом к заводскому способу сжигать серу и селитру стали в освинцованной камере, а выделяющийся SO_3 поглощали в стеклянном сосуде, объем которого (около $^1/_3$ м^3) представляется достаточно большим даже для современной техники. Таким образом, начал формироваться нитрозный метод производства серной кислоты, остававшийся основой ее производства до середины XX в.

В связи с заменой поглотительных стеклянных сосудов на свинцовые или освинцованные камеры, в 1746 г. этот процесс получил название камерного процесса. В исходном варианте камерный процесс обладал рядом недостатков. Производство кислоты оставалось периодическим. В камере сжигали несколько последовательно загружаемых порций серы, образовавшийся триоксид серы поглощали неменявшейся порцией раствора серной кислоты, пока он не достигал требуемой или максимально возможной концентрации. Большую часть оксидов азота, выделившихся при прокаливании селитры, выбрасывали в атмосферу с отходящими газами, создавая невыносимо тяжелые условия труда. Меньшая часть оксидов азота растворялась в полученной кислоте, что затрудняло ее хранение и заметно меняло свойства продукта. Во всяком случае селитра расходовалась полностью пропорционально массе полученной кислоты, что удорожало процесс. Оксиды азота, служившие переносчиком кислорода, использовали лишь однократно. Процесс удалось усовершенствовать только в следующем столетии.

Производство серной кислоты получило быстрое развитие в начале XIX в. Этот рост был вызван развитием производства соды и других продуктов, для которых была необходима серная кислота. В это время химики Н. Клеман и Ш.-Б. Дезорм подробно изучили химизм процесса. Они показали, что диоксид азота играет роль окислителя диоксида серы, и предложили питать камеры непрерывным током сернистого газа SO_2, а вместо селитры употребляли азотную кислоту. Производство стало непрерывным, однако кислота обходилась дорого

до тех пор, пока единственным сырьем для него была самородная сера, а расход азотной кислоты был велик, так как оксиды азота безвозвратно терялись с отходящими газами.

Усовершенствование процесса получения серной кислоты связано с осуществлением в 40-х гг. XIX в. предложений французского физика Ж. Л. Гей-Люссака и английского инженера Дж. Гловера. На пути газов перед первой камерой и после последней камеры были поставлены насадочные башни. Первую из них орошали продукционной кислотой, из которой горячим газом отдували растворенные оксиды азота. Во второй башне холодной серной кислотой, поступавшей затем в первую камеру, поглощали оксиды азота из отходящих газов. Эти усовершенствования обеспечили уменьшение расхода селитры до уровня неизбежных производственных потерь и повышение качества продукционной кислоты, в которой существенно сократилось содержание растворенных оксидов азота. В таком варианте камерные установки проработали до начала XX в. наряду с более совершенными системами, внедренными позднее. Продукт системы представлял собой водный раствор, содержащий 67 мас. % серной кислоты. В конце столетия все камеры на вновь строящихся заводах начали заменять насадочными башнями, что позволило интенсифицировать процесс и увеличить концентрацию продукционной кислоты до 75 %. Так сформировался башенный вариант нитрозного процесса, который эксплуатировался до 60-х гг. XX в. Однако данный способ имел и ряд существенных недостатков, основным из них являлась невозможность получения серной кислоты с концентрацией более 75–77 мас. %, что существенно ограничивало ее применение в народном хозяйстве.

В XIX в. также изменилась сырьевая база сернокислотной промышленности. Вместо серы, ресурсы которой в то время были ограничены настолько, что крупным экспортером серы являлась Италия, где серу добывали небольшими партиями в кратере Этны, начали использовать серный колчедан.

Параллельно с интенсификацией камерного и башенного процесса производства серной кислоты развивалось и другое направление получения серного ангидрида, а следовательно, и серной кислоты — окисление сернистого ангидрида кислородом воздуха.

В 1836 г. голландский физико-химик Р. Филипс открыл возможность окисления SO_2 в SO_3 при применении губчатой платины в качестве катализатора; это позволило отказаться от использования оксидов азота в качестве переносчиков кислорода при окислении серы до триоксида. Отпадала необходимость в отдувке этих оксидов из продукционной кислоты, не позволявшей получать безводную кислоту по нитрозному методу, так как из безводной кислоты невозможна десорбция оксидов азота. По методу Филипса можно было получать и безводную кислоту, и олеум (раствор SO_3 в безводной серной кислоте). Открытие Филипса не использовали до 70-х гг. XIX в. из-за дороговизны платины и отсутствия существенной потребности в олеуме.

Положение изменилось в последней трети XIX в., когда потребность в олеуме и крепкой кислоте резко возросла в связи с их применением для проведения в заводском масштабе реакции нитрования для производства новых типов

взрывчатых веществ. С этого времени начинается формирование контактного метода производства серной кислоты.

К. А. Винклер разработал промышленный способ получения серного ангидрида взаимодействием сернистого газа и кислорода при нагревании в присутствии платинированного асбеста.

Энергия активации гомогенного окисления сернистого ангидрида составляет более 50 ккал/моль. Поэтому в отсутствии катализаторов взаимодействие SO_2 с кислородом не протекает с заметной скоростью. В присутствии катализаторов возможно протекание этой реакции с меньшей энергией активации. В ходе изучения данного процесса было установлено, что многие вещества обладают каталитической активностью в отношении рассматриваемой реакции, однако большая часть из них увеличивает скорость реакции лишь при высоких температурах, при которых высокая степень превращения сернистого ангидрида недостижима из-за смещения равновесия экзотермической реакции в сторону исходных веществ.

Из всех возможных вариантов каталитических смесей промышленное значение получили лишь платиновые, оксидножелезные и ванадиевые катализаторы. И только последние действительно позволили организовать процесс контактного окисления в том виде, в котором он известен и по сей день.

В производстве серной кислоты наиболее заметными событиями второй половины XX в. стали окончательный отказ в развитых индустриальных странах от нитрозного способа производства, очередное изменение сырьевой базы с резким сокращением доли колчедана в сырьевом балансе отрасли и внедрение системы двойного контактирования — двойной абсорбции (система ДК-ДА).

Одной из важнейших вех в развитии технологии производства серной кислоты, напрямую следовавшей из повсеместного перехода сернокислотных производств на контактный метод окисления сернистого ангидрида, стала возможность использования тепла данной экзотермической реакции на нужды процесса, то есть начало построения принципов энерготехнологичности в отношении производства серной кислоты, что было практически невозможным при башенном способе производства.

Зарождение и история развития сернокислотной промышленности в России

История сернокислотной промышленности в России ведется с 1805 г., когда был построен в Звенигородском уезде Московской губернии первый завод по производству камерной нитрозной серной кислоты с мощностью 5 т/год. В XIX в. продолжается развитие производства камерной серной кислоты в России. В начале века три четверти заводов применяют в качестве сырья импортную серу. В середине XIX в. серную кислоту в России вырабатывали на 40 химических заводах. К 1897 г. произведено 74,9 тыс. т серной кислоты в пересчете на моногидрат при средней мощности установки 1,45 тыс. т/год.

К 1900 г. работали 52 завода. Самая крупная установка была пущена в 1873 г. на Тентелевском заводе в Петербурге. Впервые на опытной контактной

системе в качестве серосодержащего сырья для получения олеума здесь был применен колчедан. Первая промышленная установка введена в эксплуатацию в 1903 г. В 1912 г. в Петербурге введена в строй Тентелевская система очистки газов сжигания колчедана от контактных ядов в производстве кислоты. К 1913 г. запущено уже шесть таких установок. В 1913 г. произведено 121 тыс. т серной кислоты в пересчете на моногидрат. Тентелевская система, разработанная в России, получила широкое распространение не только на родине, но и в США, Англии, Японии, Германии, Румынии, Швеции, Франции, Италии, Норвегии.

В 1913 г. было выпущено 284 тыс. т серной кислоты. Россия занимала 8-е место в мире. В 1914–1917 гг. велось строительство 28 новых контактных и камерных установок для обеспечения производства взрывчатых веществ. Выпуск серной кислоты достиг 132 тыс. т/год при средней мощности установки 3,7 тыс. т/год.

В годы Гражданской войны наблюдается падение производства серной кислоты по ориентировочной оценке до 40 тыс. т/год.

С 1922 г. начинается послевоенное восстановление химических производств, и к 1925–1926 гг. был достигнут довоенный уровень производства серной кислоты. Пущена в работу первая новая контактная система на Бондюжском заводе (теперь город Менделеевск).

В 1927 г. вводится в действие первая в нашей стране башенная нитрозная система на печных газах выплавки меди (Урал, Полевской завод) и прекращается импорт колчедана. К 1928 г. производство серной кислоты в СССР составило 0,24 млн т/год. Годы первой пятилетки явились годами становления советской сернокислотной промышленности. В 1928–1932 гг. ведется строительство крупных башенных цехов в Ленинграде, Воскресенске, Донбассе, Приуралье, осуществляется замена устаревших контактных систем системами Герресгофа-Байера мощностью 10 тыс. т/год. К 1932 г. производство серной кислоты в СССР достигает 0,54 млн т/год (по другим данным — 0,8 млн т/год).

В 1932–1933 гг. внедряются в сернокислотное производство разработанные профессором МХТИ Н. Ф. Юшкевичем ванадиевые катализаторы вместо платиновых. Исследования советских ученых А. Е. Ададурова, Г. К. Борескова, Ф. Н. Юшкевича сыграли особенно большую роль в изучении действия ванадиевых катализаторов и их подборе.

В 1928–1936 гг. осуществляется переход от уральского рядового колчедана в качестве сернокислотного сырья к флотационному колчедану — отходу выплавки меди.

В 1938 г. ведется сооружение первого отечественного контактного аппарата К-39 на химическом комбинате им. Куйбышева (г. Воскресенск) мощностью 40 т/сут. Завершено оснащение всех цинкоплавильных заводов установками по производству серной кислоты из отходящих газов.

В 1940 г. отечественная сернокислотная промышленность выходит на первое место в Европе и на второе место в мире при выпуске кислоты 1,65 млн т/год (70 % кислоты выпускается башенными системами, 6 % — камерными, около 25 % — контактными).

В 1941–1942 гг. прекращается производство серной кислоты на заводах в зоне военных действий, проводится частичная эвакуация кислотных заводов в Казахстан, Среднюю Азию, на Урал, что ведет к утрате 76 % довоенной мощности кислотных заводов.

В 1942–1944 гг. ведется интенсификация производства на заводах вне зоны военных действий (особенно на башенных системах), сооружение новых кислотных цехов, восстановление разрушенных цехов после освобождения временно оккупированных территорий. В 1944 г. выработка кислоты превысила довоенную.

В 1949 г. отечественная сернокислотная промышленность вновь выходит на второе место в мире при выпуске кислоты более 2 млн т/год.

В 1950 г. было выпущено 2,15 млн т кислоты, или 130 % от выработки 1940 г.

В 1955 г. осуществляется пуск первой печи кипящего слоя (КС) (100 т/сут колчедана) на Воскресенском химическом комбинате им. Куйбышева. Прекращено строительство шахтно-полочных печей сжигания колчедана и строительство башенных нитрозных цехов, с 1955 г. строятся только печи КС.

В 1961–1965 гг. колчедан утрачивает значение основного сырья для серной кислоты. В 1966 г. 54 % кислоты производят без использования колчедана. В 1960–1975 гг. проводится поэтапный переход производства серной кислоты на системы большой единичной мощности.

В 1960–1966 гг. ведется строительство цехов на колчедане с контактированием в одну стадию и печью КС-200; мощность 120 тыс. т/год (380 т/сут). 1966–1970 гг. — строительство аналогичных цехов мощностью 180 тыс. т/год (540 т/сут), а также цехов с печами КС-450 мощностью 360 тыс. т/год (1070 т/сут).

В 1971–1975 гг. вводятся в эксплуатацию сернокислотные цеха по системе ДК-ДА на колчедане мощностью 360 тыс. т/год; сернокислотные цеха на сере по системе ДК-ДА с печью СЭТ А-Ц-100 мощностью 200 тыс. т/год; аналогичные цеха на сере по системе ДК-ДА мощностью 450 тыс. т/год (1340 т/сут) на отечественном оборудовании и 0,5 млн т/год (1500 т/сут) на импортном польском оборудовании. В 1970-е гг. одновременно с сооружением новых цехов переводится с колчедана на серу ряд ранее построенных агрегатов мощностью 540 т/сут.

В 1975 г. завершается этап технического перевооружения сернокислотной промышленности.

За 15 лет в СССР выпуск серной кислоты возрос в 3,45 раза: с 5,4 млн т/год до 18,6 млн т/год. Доля контактной кислоты достигла 85 %. В 1976–1980 гг. прекращается строительство цехов с одинарным контактированием. Развертывается строительство ранее освоенных систем ДК-ДА мощностью 360 тыс. т/год на колчедане и 0,5 млн т/год на сере. Доля контактной кислоты достигла 95 %.

В 1985 г. сера становится в СССР основным видом сернокислотного сырья. Более половины кислоты производят из природной и газовой серы.

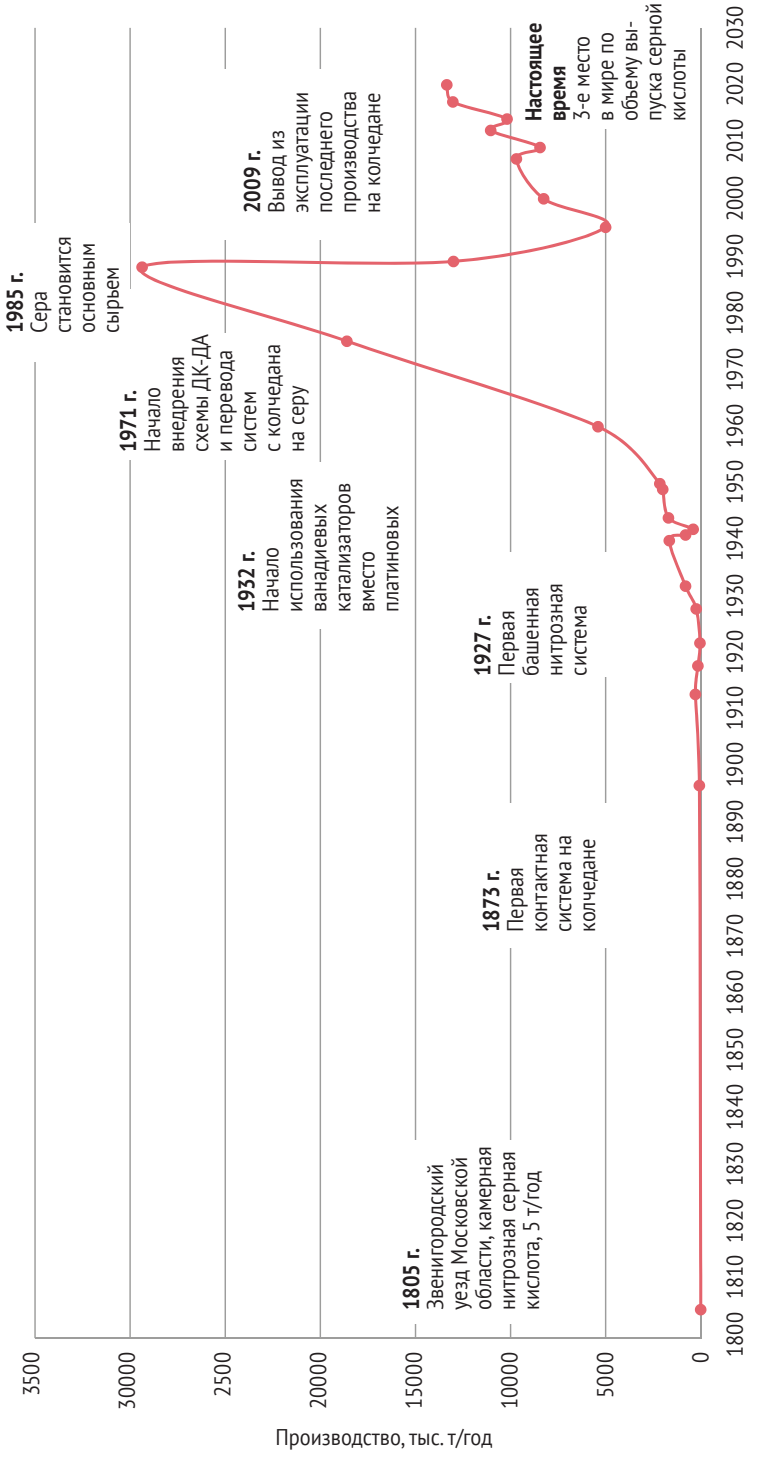


Рис. 2. Развитие производства серной кислоты в России

В 1988 г. достигнут максимальный выпуск серной кислоты в СССР, составивший 29,37 млн т/год, в том числе в РСФСР — около 13 млн т/год. Темпы роста снижаются: в 1960–1975 гг. прирост выпуска серной кислоты равен 0,88 млн т/год, в 1976–1988 гг. — 0,82 млн т/год.

В 1989–1995 гг. происходит падение производства кислоты в России до 5 млн т/год (оценка). Остановлено большинство цехов, работающих на колчедане.

В 1995–2005 гг. ведется частичное восстановление производства серной кислоты в России до уровня 9–9,5 млн т/год (70 % кислоты производят из серы, 20 % — из отходящих газов металлургии, 10 % — из колчедана).

В 2009 г. в России выводится из эксплуатации последняя установка производства серной кислоты из колчедана.

С 2009 г. — по настоящее время осуществляется планомерное наращивание мощности сернокислотных производств, вызванное в первую очередь ростом производства фосфорных удобрений. На сегодняшний день Россия занимает третье место в мире по объему выпускаемой серной кислоты с суммарной мощностью производств около 13 млн т/год.

ЭВОЛЮЦИЯ ТЕХНОЛОГИЙ

Как сообщалось ранее, серная кислота известна более тысячи лет и ее области применения весьма разнообразны. Д. И. Менделеев писал: «Едва ли найдется другое, искусственно добываемое, вещество, столь часто применяемое в технике, как серная кислота».

Характеристика циклов развития сернокислотной отрасли представлена в таблице 3 и на рисунке 3.

Таблица 3. Характеристика циклов развития сернокислотной отрасли

Период, годы	Цикл	Описание цикла	Технологические лидеры
VIII в. — сер. XV в.	Первый цикл	Получение серной кислоты в алхимических лабораториях в исследовательских целях путем сухой перегонки железного купороса и квасцов с поглощением выделившегося SO_3 водой	Ирак, Персия, средневековая Европа
Известен с XIII в., широкое освоение с сер. XV в. — XVIII в.	Второй цикл	Формируется метод получения серной кислоты путем сжигания серы в присутствии селитры в стеклянных сосудах, стенки которых смачивались водой. Кислота используется в ремесленном и аптечном деле	Средневековая Европа

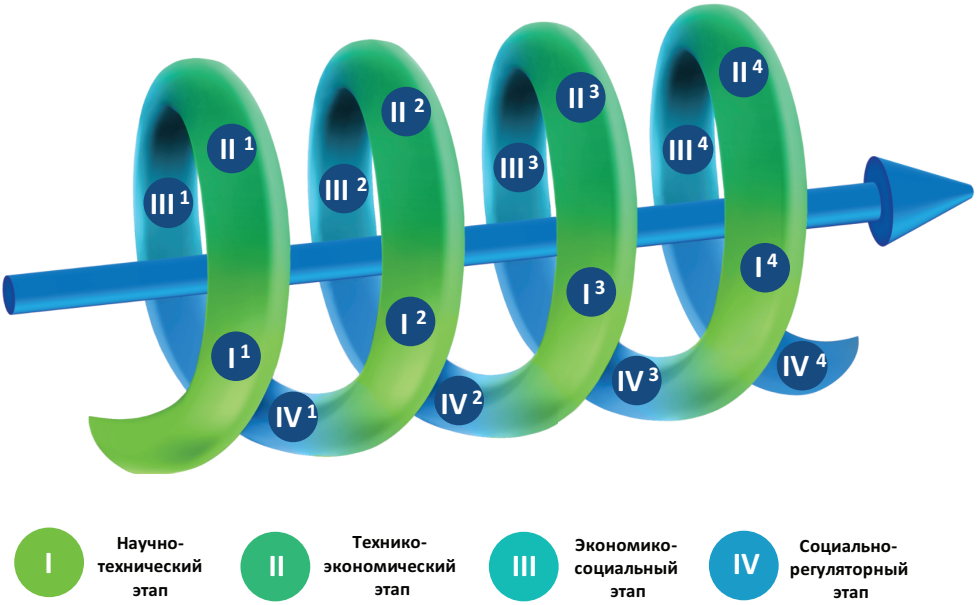
Таблица 3 (окончание)

Период, годы	Цикл	Описание цикла	Технологические лидеры
XVIII в., 1740 г. — сер. XX в.	Третий цикл (нитрозный метод)	Формируется промышленный способ получения серной кислоты путем сжигания серы в присутствии селитры в свинцовых или освинцованных камерах. Метод получает развитие в аппаратурном оформлении. Ведутся научные исследования по интенсификации метода. Растет концентрация получаемой серной кислоты	XVIII в. — Англия; XIX в. — Германия; XX в. — СССР
XIX в., с 1870-х гг. по наст. время	Четвертый цикл (контактный метод)	Ведутся поиски катализаторов для окисления SO_2. Вначале используется платина, далее переходят на ванадиевые катализаторы. Растет мощность технологических систем за счет укрупнения оборудования и интенсификации технологических процессов сжигания серосодержащего сырья, окисления SO_2, абсорбции SO_3, очистки выхлопных газов. Современный этап характеризуется строительством энерготехнологических сернокислотных установок, тенденция к росту доли утилизируемой теплоты химических реакций	XX в. — СССР, США, Китай; настоящее время — Китай, США, Марокко, Россия

Развитие сернокислотной промышленности происходило благодаря постоянно растущему спросу на серную кислоту и расширению сфер ее применения, обусловленных технологическим прогрессом и развитием промышленности, а также благодаря смене сырья для получения серной кислоты.

Первый цикл характеризуется накоплением знаний о серной кислоте и способах ее лабораторного получения. Большая роль в открытии, описании способов получения серной кислоты и исследования ее свойств принадлежит алхимикам. По мере накопления представлений о серной кислоте происходит расширение сфер ее применения, а рост в потребности серной кислоты способствует переходу к более эффективным способам ее получения. Так, был осуществлен отказ от неэффективного способа сухой перегонки железного купороса или квасцов вследствие того, что способ сопровождался образованием большой массы отходов и не имел перспектив из-за ограниченности запасов семиводного сульфата железа в природе.

Второй цикл связан с формированием и развитием прообраза нитрозного способа получения серной кислоты в малых масштабах для удовлетворения нужд ремесленного и аптечного дела. На данном этапе серную кислоту стали получать путем сжигания серы в присутствии селитры в стеклянных сосудах, стенки которых смачивались водой.



I¹ — первые упоминания о получении в научных и исследовательских целях

II¹ — получение серной кислоты в научных и исследовательских целях

III¹ — научные исследования и технические разработки в области аппаратуры и теории процессов

IV¹ — научные исследования, технологические и технические разработки в области сырья, аппаратуры, технологического оформления процессов по стадиям производства

I² — расширение областей применения, рост потребности в продукте

II² — необходимость промышленного производства

III² — усовершенствование конструкции и материалов для аппаратуры

IV² — смена сырьевой базы

I³ — образование большой массы отходов. Ограниченность запасов сырья

II³ — расширение сферы применения

III³ — расширение сферы применения

IV³ — необходимость увеличения производительности, максимизация утилизации энергии в процессе производства

I⁴ — необходимость расширения сырьевой базы

II⁴ — необходимость увеличения производительности

III⁴ — необходимость увеличения производительности и концентрации кислоты

IV⁴ — снижение эмиссий вредных веществ. Поиски новых способов усовершенствования сернокислотного производства

Рис. 3. Эволюция технологий сернокислотного производства

Третий цикл связан с переходом от кустарного производства к промышленному, с совершенствованием аппаратурного оформления процессов.

Совершенствование нитрозного процесса происходило в направлении вывода из эксплуатации камерных систем и замены их башенными системами. Несмотря на то что большая интенсивность процесса в насадочных башнях по сравнению с камерами была установлена еще в конце XIX в., камерные системы оказались весьма живучи. Вследствие примитивности оборудования их моральный износ далеко опережал износ физический, и последние камерные системы дожили до 1940-х гг.

В 1913 г. в России, например, на камерных системах получали в два с половиной раза больше кислоты, чем на башенных. В XX в. новые камерные системы не сооружались, и к концу его первой половины более 90 % нитрозной кислоты в мире производилось в башенных цехах.

Четвертый цикл связан с внедрением и развитием контактного метода получения серной кислоты. Предпосылками этому стало открытие способности платины окислять диоксид серы.

Переход от нитрозного метода к контактному. Вывод из эксплуатации башенных цехов имел ряд причин. Недостатки нитрозного процесса по сравнению с контактным давно известны. Нитрозный процесс не позволял получить безводную кислоту и тем более олеум, кислота эта неизбежно содержала примесь оксидов азота, параметры процесса труднее поддавались автоматическому регулированию из-за большой инерционности башенной системы. Условия труда в башенных цехах не соответствовали требованиям середины XX в. У нитрозного процесса имелось, тем не менее, большое достоинство — башенная кислота была гораздо дешевле контактной. Невозможность получить олеум для производства фосфорных удобрений, как одного из основных потребителей серной кислоты, не имела значение. Причиной отказа от нитрозного процесса явилась, скорее всего, невозможность многократного увеличения производства кислоты на его базе из-за того, что требуемый объем аппаратов по расчетам выходил за пределы реального. Рост кислотного производства неумолимо диктовался необходимостью увеличения производства фосфорных удобрений для решения мировых продовольственных проблем. Последний крупный башенный цех в нашей стране был закрыт в середине 1960-х гг.

Система ДК-ДА разработана и внедрена в конце 60–70-х годов прошлого века. Извлечение в промежуточном абсорбере части SO_3, полученного окислением диоксида серы в контактном аппарате, и возврат недоокисленного газа на контактирование смещают в полном соответствии с принципом Ле Шателье равновесие реакции окисления SO_2 в сторону продуктов реакции. Общая степень окисления возрастает с 98,5 %, что характерно для наиболее современных систем с однократным окислением SO_2 на пятислойных контактных аппаратах, до 99,6 %. Главное преимущество системы ДК-ДА лежит в сфере не экономики, а экологии. Рост производительности системы немногим более чем на 1 % при постоянном расходе сырья вряд ли является решающим аргументом в ее пользу. Решающим моментом становится снижение (более чем в три раза) затрат на санитарную очистку отходящих газов, пропорциональное уменьшению

остатка неокисленного SO_2 в газе после контактного аппарата — с 1,5 до 0,4%. При определенных условиях, обеспечивающих рассеивание газа при сохранении регламентированной величины предельно допустимого выброса (ПДВ), санитарная очистка не является необходимой. Недостаток системы ДК-ДА состоит в расходе тепла на нагрев охлажденного газа, направляемого после промежуточной абсорбции на контактирование, вновь до температуры зажигания. Поэтому эксплуатация агрегатов ДК-ДА наиболее рентабельна при переработке серы. В этом случае необходимость расходования тепла реакции окисления диоксида серы на нагрев газа перед первым слоем контактной массы отсутствует, так как печной газ до контактирования не подвергается мокрой очистке от контактных ядов и не охлаждается поэтому настолько, как это имеет место при переработке газов обжига колчедана. Эксплуатация систем ДК-ДА в цехах, работающих на колчедане, показала, что в зимнее время возможен дефицит тепла, который восполняют непрерывной работой пускового подогревателя. Таким образом, переход сернокислотной промышленности на серу как на основное сырье удачно совпал с внедрением более прогрессивной технологической схемы.

Изменение в технологии. Принцип Ле Шателье. Значительно изменилась в начале XX в. и общая организация контактного производства серной кислоты. В первых контактных цехах допускалась крупная технологическая ошибка, противоречащая закону смещения равновесия. Соотношение O_2 к SO_2 соответствовало стехиометрии окисления диоксида серы; на два объема диоксида серы приходился объем кислорода. Это соотношение легко поддерживалось, потому что диоксид серы получали терморазложением камерной кислоты. Перегретый пар кислоты разлагается на пары воды и триоксид серы. Последний распадается на SO_2 и O_2, которые образуются, естественно, в соотношении, соответствующем стехиометрии окисления. При отсутствии избытка кислорода степень окисления диоксида серы оставалась невысокой. Неполнота использования SO_2 и метод его получения делали контактную кислоту очень дорогой.

В начале XX в. перешли к получению контактной серной кислоты из печных газов, разбавленных воздухом до 2–3-кратного избытка кислорода по отношению к стехиометрическому количеству. Это обеспечило удешевление контактной кислоты и переход к ее многотоннажному производству. В 1913 г. в мире было произведено 7 млн т серной кислоты.

Поиски катализаторов. Разработка системы очистки печного газа от контактных ядов заметно повысила конкурентоспособность контактных цехов по сравнению с нитрозными. Однако до 1930-х гг. последним принадлежала ведущая роль в мировом производстве. Медленное развитие контактного метода в первые десятилетия XX в. вызвано дороговизной платиновых катализаторов и их высокой чувствительностью к контактным ядам. Лишь в 1930-е гг. были разработаны и применены катализаторы на основе оксида ванадия. Ведущая роль в их внедрении в нашей стране принадлежит профессору Н. Ф. Юшкевичу, заведовавшему в 30-е гг. прошлого века кафедрой технологии неорганических веществ Московского химико-технологического института им. Д. И. Менделеева. Более дешевые и менее чувствительные к контактным ядам, вызывающим не столь глубокое, а главное, обратимое понижение активности катализатора

по сравнению с катализаторами платиновыми. Ванадиевые катализаторы вытеснили катализаторы на основе платины к середине 1930-х гг. Изменение типа катализаторов послужило предпосылкой к превращению контактного окисления SO_2 в основу сернокислотной промышленности. В 1950 г. более половины мирового выпуска серной кислоты, составившего порядка 27 млн т в год, произведено в контактных цехах.

Смена оборудования для обжига. Следует отметить, что именно в контактных цехах принципиально изменилось оборудование печных отделений, предназначенных для получения содержащих диоксид серы газов. С конца 1940-х гг. шахтно-полочные печи для сжигания колчедана начали заменять печами кипящего слоя. Техническое перевооружение печных отделений обеспечило увеличение более чем на порядок производительности отделения по сернистому газу, ликвидацию тяжелого ручного труда, неизбежного при обслуживании шахтно-полочных печей, комплексную автоматизацию процесса. Новые печи обеспечили сжигание колчедана при более высоких температурах, так как не имели вращающихся деталей, разрушающихся при перегреве. В силу этого печи работали при меньшем коэффициенте избытка воздуха, давали более концентрированный газ; установленные за печами по газовому тракту котлы-утилизаторы за счет тепла охлаждающихся газов производили энергетический пар. Печные отделения с печами кипящего слоя и котлами-утилизаторами следует рассматривать как прообразы современных энерготехнологических агрегатов в химической промышленности.

Вытеснение пирита элементной серой в качестве основного сырья сернокислотной отрасли. Переход к энерготехнологическому производству. Еще одним шагом, усилившим тенденцию повышения энергоэффективности сернокислотного производства, явился переход сернокислотных установок на использование элементной серы в качестве сырья — так называемый переход на короткую схему производства.

Как уже было сказано выше, изначально процесс получения серной кислоты осуществлялся из природной (самородной) серы, однако, увеличение потребности в серной кислоте заставило искать другие источники серы, такими на долгие годы стали природные сульфиды и основной из них пирит (FeS_2). Использование пирита в качестве сырья позволило значительно нарастить мощности и снизить себестоимость производимой кислоты.

Использование пирита в качестве исходного сырья имело один существенный недостаток, а именно необходимость очистки газа от пыли и катализаторных ядов перед подачей сернистых газов на контактное окисление. Процесс очистки осуществлялся в промывных отделениях — относительно сложных комплексах абсорбционного и фильтровального оборудования. Использование сложной схемы очистки газов снижало общую эффективность процесса, делало его энергозависимым.

Вместе с общим ростом индустриализации страны развивалась и добыча природного топлива, такого как природный газ и нефть. А ужесточающиеся требования к экологическому воздействию и безопасности населения требовали все более глубокой очистки сырья от примесей, в том числе и соединений

серы. Все это привело к увеличению выпуска газовой и нефтяной серы — отхода процессов сероочистки. Увеличение доступности серы на рынке в свою очередь привело к снижению ее стоимости, а следовательно, позволило рассматривать этот продукт в качестве источника сырья для серной кислоты. С начала 1970-х гг. началось постепенное замещение серного колчедана серой в качестве основного сырья для производства серной кислоты. Окончательно это замещение произошло в начале XXI в., когда в 2009 г. последняя колчеданная система в России была закрыта.

Развитие технологий сероочистки и процесса Клауса позволило получать серу высокой степени чистоты, и как следствие, отказаться от очистки газа, получаемого от ее сжигания, перед подачей его на слой катализатора.

Таким образом, использование серы в качестве исходного сырья и применение контактного окисления сернистого ангидрида привели к разработке таких технологических решений по производству серной кислот, которые не только позволили получать продукт заданного качества, но и использовать тепло химических превращений, сделав сернокислотные системы классическим образцом энерготехнологических процессов.

ОПИСАНИЕ ТЕХНОЛОГИЙ

Жизненный цикл серной кислоты

Жизненный цикл производства серной кислоты можно рассмотреть как совокупность взаимосвязанных процессов от момента создания до использования по назначению, затрагивающих несколько отраслей хозяйства, включая добычу и производство сырья и энергоресурсов, производство удобрений (рис. 4).

Рис. 4. Жизненный цикл серной кислоты

Жизненный цикл серной кислоты может быть представлен следующими стадиями:

1. Добыча/производство и транспортировка сырьевых ресурсов.
   1.1. Добыча/производство серы.
   1.2. Добыча природного газа (используется не постоянно).
   1.3. Транспортировка сырьевых ресурсов.

2. Производство энергоресурсов.
   2.1. Производство электрической энергии.
   2.2. Производство тепловой энергии.
   2.3. Водоподготовка.

3. Производство серной кислоты.
   3.1. Производство серной кислоты.
   3.2. Производство энергоресурсов (электрическая и/или тепловая энергия).

4. Использование серной кислоты.
   4.1. Использование в производстве минеральных удобрений.
   4.2. Использование горно-металлургическими предприятиями.
   4.3. Использование в иных процессах (органическая химия, производство лака, красок, красителей, пигментов, производство химических волокон, неорганическая химия, травление металлов, целлюлозно-бумажная промышленность, энергетика и т. д.).

5. Конец срока службы продукции.
   5.1. Целевое использование.

Большая часть серной кислоты используется для получения фосфорной кислоты экстракционным методом и переходит в крупнотоннажный отход производства — фосфогипс, который складируется и в настоящее время преимущественно не используется, поэтому цикл не замкнутый.

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. Складирование серной кислоты.
7. Очистка хвостовых газов от SO_2 (в случае систем одинарного контактирования).

Описание технологического процесса представлено в таблице 4.

Таблица 4. Описание технологического процесса

Входной поток	Стадия технологического процесса	Метод воздействия на материальный ресурс/предмет труда	
Сера твердая (гранулированная/комовая)	Прием и хранение серы	Механические методы	
Сера твердая (гранулированная/комовая)	Плавление и фильтрация твердой серы	Тепловые методы, методы разделения	
Сера расплавленная	Прием, фильтрация, хранение жидкой серы	Тепловые, методы разделения	
Атмосферный воздух	Осушка воздуха	Химические методы (поглощение влаги серной кислотой)	
Сера жидкая очищенная	Сжигание серы с получением SO_2-содержащего газа и утилизацией тепла реакций	Сжигание, тепловые методы	
Технологический SO_2-содержащий газ	Каталитическое окисление SO_2	Химический катализ, тепловые методы	
Технологический SO_3-содержащий газ	Абсорбция SO_3	Химическое превращение, тепловые методы	
Продукционная серная кислота (93 %), олеум	Складирование серной кислоты		
Выхлопные газы*	Очистка выхлопных газов от SO_2	Химические методы, абсорбция	

* В случае систем одинарного контактирования.

	Выходной поток		Оборудование
	Основные, побочные и промежуточные продукты	Эмиссии	
	Сера твердая (гранулированная/комовая)	–	Открытые и закрытые склады; кран мостовой грейферный; ленточные конвейеры
	Сера жидкая очищенная	Серный кек	Кран мостовой грейферный; бункер комовой серы; конвейер ленточный с изменением скорости движения ленты; конвейер ленточный наклонный; конвейер ленточный откатной; плавилка серы; сборник жидкой серы; мешалка турбинного типа со шнеком на валу и ротором на конце вала; сборник грязной серы с погружными обогреваемыми насосами серы; сборник с пропеллерной мешалкой для намыва фильтрующего слоя с погружными обогреваемыми насосами серы; сборник чистой серы с погружными обогреваемыми насосами серы; хранилище чистой серы; фильтры серы
	Сера жидкая очищенная	Серный кек	Железнодорожные цистерны; насосы жидкой серы; сборники жидкой серы; хранилище грязной серы; сборник с пропеллерной мешалкой для намыва фильтрующего слоя; фильтр жидкой серы; хранилище чистой серы
	Осушенный воздух	–	Сушильная башня; сборники кислоты; кислотные холодильники; кислотные насосы
	Технологический SO_2-содержащий газ	Воды от продувки котла	Серная печь; котел-утилизатор
	Технологический SO_3-содержащий газ	Отработанные катализаторы	Контактный аппарат; пароперегреватель 2-й ступени; газовые теплообменники; экономайзер 2-й ступени; пароперегреватель и экономайзер 1-й ступени в одном корпусе; нагнетатель
	Продукционная серная кислота (93 %), серная кислота (98,5 %), олеум, отходящие газы	Сернокислотный туман, SO_2, SO_3	Олеумный абсорбер; моногидратные абсорберы; сборники кислоты; кислотные холодильники; объединенный сборник; выхлопная труба; кислотные насосы
	Продукционная серная кислота (93 %), олеум	–	Сборники кислоты; хранилище кислоты; насосы
	Очищенный до санитарной нормы газ в атмосферу	SO_2, SO_3	Абсорбер; десорбер-регенератор; насосы; сборники; выхлопная труба

На современном этапе развития сернокислотного производства существуют два варианта организации процесса каталитического окисления сернистого ангидрида:

– одинарное контактирование (ОК). Типовая схема представлена на рис. 5;
– двойное контактирование с двойной абсорбцией (ДК-ДА). Типовая схема представлена на рис. 6.

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 сернокислотной 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 брызготуманоуловители патронного типа. В качестве фильтрующих элементов в данном виде оборудования используется синтетическое кислотостойкое волокно.

ЭНЦИКЛОПЕДИЯ ТЕХНОЛОГИЙ 2.0

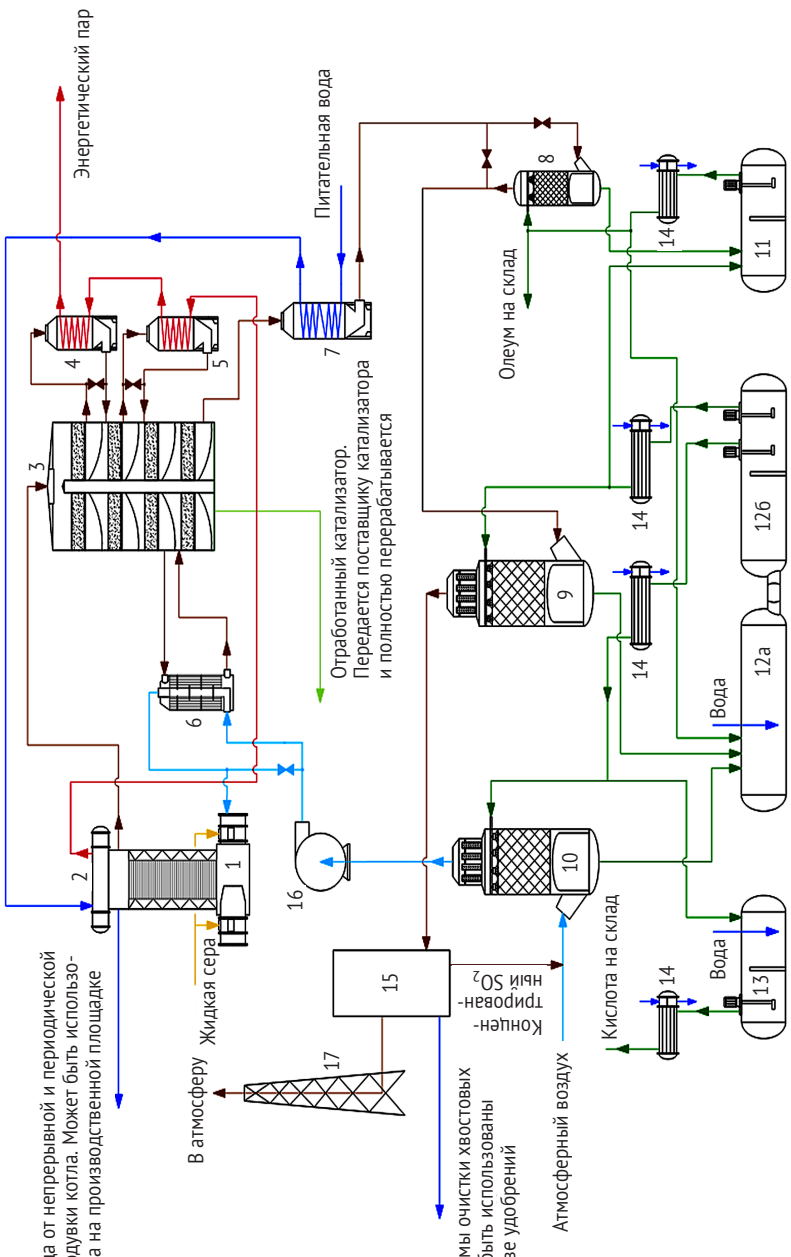


Рис. 5. Вариант реализации технологической схемы производства серной кислоты методом ОК с олеумным абсорбером и хвостовой очисткой отходящих газов:

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, 6* — объединенный циркуляционный сборник сушильной башни и моногидратного абсорбера; *13* — сборник продукционной кислоты; *14* — кислотные холодильники; *15* — установка очистки хвостовых газов; *16* — нагнетатель; *17* — выхлопная труба

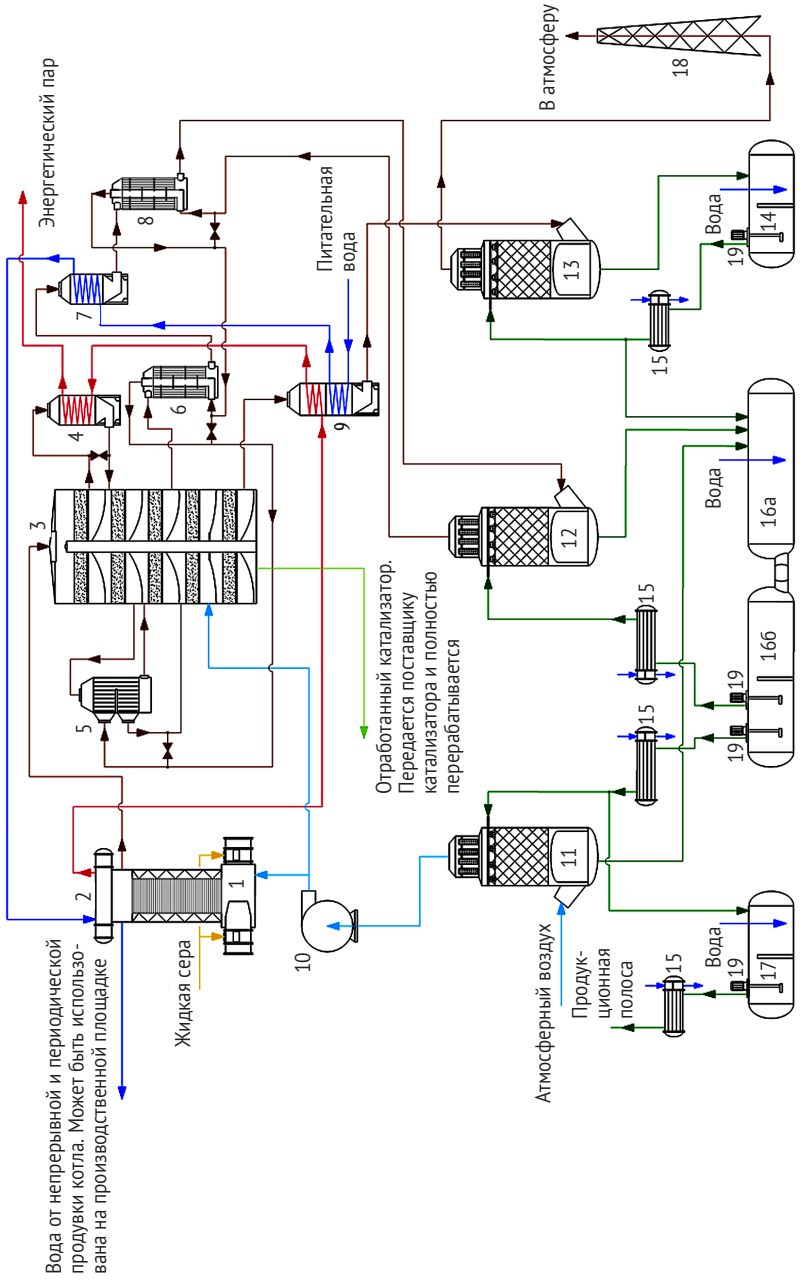


Рис. 6. Вариант реализации технологической схемы производства серной кислоты методом двойного контактирования:

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* — продукционный сборник; *18* — выхлопная труба; *19* — кислотные насосы

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 сернокислотного 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.

При этом в качестве отхода данных установок образуются растворы сульфата аммония или сульфата натрия. Эти растворы могут быть использованы на предприятии (производство минеральных удобрений) или направлены на станцию нейтрализации стоков.

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 три 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 %.

МАТЕРИАЛЬНЫЙ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ БАЛАНСЫ ПРОИЗВОДСТВА

Расход сырья и энергоресурсов на 1 т серной кислоты и, как следствие, количество выбросов, сбросов и образующихся отходов зависят от применяемой технологии производства и являются основными показателями при

производстве серной кислоты наряду с показателем удельной выработки энергетического пара.

В таблице 5 представлены достигнутые удельные расходные показатели по сырью и энергоресурсам, потребляемым в сернокислотном производстве.

Таблица 5. Расход сырья, материалов и энергоресурсов

Наименование	Единица измерения	Расход на 1 т моногидрата, мнг		
		Одинарное контактирование с системой очистки хвостовых газов	Двойное контактирование и двойная абсорбция	Двойное контактирование и двойная абсорбция с системой утилизации тепла абсорбции
Сера техническая	кг	327–340		
Вода питательная	$м^3$	1,3–1,5	1,15–1,42	1,49–1,9
Электроэнергия	кВт·ч	87,0–93,5	46–72,1*	

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

Удельный расход серы зависит от качества используемой технической серы и ее агрегатного состояния (твердая или расплавленная). Основные сорта серы, применяемые для производства серной кислоты, представлены в таблице 6.

Таблица 6. Показатели качества технической серы

Показатель	Сорт 9998	Сорт 9995	Сорт 9990
Массовая доля серы, %, не менее	99,98	99,95	99,90
Массовая доля золы, %, не более	0,02	0,03	0,05
Массовая доля органических веществ, %, не более	0,01	0,03	0,06
Массовая доля кислот в пересчете на H_2SO_4, %, не более	0,0015	0,003	0,004
Массовая доля мышьяка, %, не более	0,00	0,00	0,00
Селен, %, не более	0,00	0,00	0,00
Влажность, %, не более	0,20	0,20	0,20
Механические загрязнения (бумага, дерево, песок и др.)	Не допускается		

Сера более низкого качества (сорта 9950 и 9920) редко используется при производстве серной кислоты.

Удельный расход питательной воды также зависит от применяемой технологии, и его значения соотносятся с удельной выработкой энергетического пара. Наибольшие значения характерны в системах с максимально возможной степенью утилизации тепла абсорбции, наименьшие — для систем ДК-ДА, поскольку часть тепла реакции окисления диоксида серы в таких системах тратится на организацию газового теплообмена, а не на утилизацию тепла на подогрев питательной воды.

Удельный расход электроэнергии связан с мощностью используемого оборудования, потребляющего электроэнергию (компрессор, питательные насосы,

циркуляционные насосы и т. д.) и также зависит от применяемой технологии. В системах одинарного контактирования повышенный расход электроэнергии объясняется организацией работы установки по очистке газов; в ней применяются абсорбционные методы улавливания, требующие перекачки больших объемов циркулирующего абсорбента.

ОТХОДЫ И ВТОРИЧНЫЕ РЕСУРСЫ

Основными загрязняющими веществами в производстве серной кислоты являются газовые выбросы (SO_2 и SO_3, туман и брызги серной кислоты), а также твердые отходы, в основном представленные серным кеком (остатком после фильтрации жидкой серы) и отработанными катализаторами (табл. 7).

Таблица 7. Выбросы в атмосферу и образование отходов в производстве серной кислоты

Наименование	Единица измерения	Одинарное контактирование с системой очистки хвостовых газов	Двойное контактирование и двойная абсорбция	Двойное контактирование и двойная абсорбция с системой утилизации тепла абсорбции
Серы диоксид (SO_2)	кг/т	0,50–3,10	1,00–3,50	
Серная кислота (SO_3), туман и брызги серной кислоты в пересчете на H_2SO_4	кг/т	0,05–0,26	0,02–0,15	
Серный кек	кг/т	0,013–7,38*		
Катализатор отработанный	кг/т	0,025–0,30		

* В случае использования комовой серы низкого качества, например серы технической сорта 9920.

Таблица 8. Способы переработки отходов сернокислотного производства

Основной отход по ФККО	Направление использования	Объем образования, кг/т	Технология переработки	Результирующий продукт (ОКПД 2)
Серный кек	Производство сероасфальтов и серобетонов для дорожного строительства	0,013–7,38	Производство серобетона и сероцемента (дорожное строительство)	Смеси асфальтобетонные дорожные, аэродромные и асфальтобетон горячие (ОКПД2: 23.99.13.110)
Катализатор отработанный	Передача сторонним организациям для переработки	0,025–0,3	Переработка в свежий катализатор, извлечение пентаоксида ванадия	Катализатор ванадиевый (ОКПД2: 20.59.56.150. Катализаторы, не включенные в другие группировки)

Воздействие на окружающую среду

Сведения о химических веществах процесса производства серной кислоты приведены в таблице 9.

Таблица 9. Сведения о химических веществах процесса производства серной кислоты

№ п/п	Наименование химического вещества/ продукта	Основной/ вспомогательный процесс образования	Процесс/ Установка	Назначение	Сведения о веществе			
					Номер CAS	Агрегатное состояние	Молекулярная формула	
1	Серная кислота	Основной процесс	Получение серной кислоты	Целевой продукт, эмиссии (выбросы)	7664-93-9	Жидкое	H_2SO_4	
2	Сера	Вспомогательный процесс	Прием сырья	Сырье для производства, эмиссии (выбросы) от хранения твердой серы	7704-34-9	Твердое	S	
3	Серы диоксид	Основной процесс	Сжигание серы	Промежуточный продукт, эмиссии (выбросы)	7446-09-5	Газ	SO_2	
4	Серы триоксид	Основной процесс	Окисление SO_2 в SO_3	Промежуточный продукт, эмиссии (выбросы)	7446-11-9	Жидкое	SO_3	

Сведения о веществе					
	Гигиенические нормативы[a)]				Краткое описание опасности и основные характеристики[b)]
	В воздухе рабочей зоны		В атмосферном воздухе городских и сельских поселений		
	ПДК, мг/м³	Класс опасности	ПДК, мг/м³	Класс опасности	
	1	2	0,3/0,1/0,001	2	*Опасность, обусловленная физико-химическими свойствами* Не опасна. *Воздействие на организм человека* Смертельно при вдыхании: LC_{50} = 375 мг/м³ (инг., крысы, 4 ч). Вызывает химические ожоги кожи, глаз и внутренних органов при случайном проглатывании. Смертельная доза для человека 135 мг/кг. Поражает органы дыхательной системы в результате однократного и продолжительного воздействия. *Воздействие на окружающую среду* Вредно для водных организмов: LC_{50} = 16–28 мг/л (рыбы, 96 ч). Вызывает изменение органолептических свойств воды.
	–/6	4	0,07 (ОБУВ)	–	*Опасность, обусловленная физико-химическими свойствами* При нагревании возможно возгорание (саморазлагающееся вещество). *Воздействие на организм человека* Вызывает раздражение кожи и глаз. При вдыхании пыли вызывает раздражение верхних дыхательных путей, может поражать легкие в результате продолжительного воздействия (фиброгенное действие). *Воздействие на окружающую среду* Не оказывает негативного воздействия[c)].
	10	3	0,5/0,05/–	3	*Опасность, обусловленная физико-химическими свойствами* Не опасен. *Воздействие на организм человека* Токсично при вдыхании: LC_{50} = 884,14 ppm (инг., крысы, 4 ч); смертельная концентрация для человека 2660 мг/м³ (10 мин). Вызывает химические ожоги кожи и глаз. *Воздействие на окружающую среду* Не оказывает негативного воздействия[c)].
	1	2	0,3/0,1/0,001 (по серной кислоте)	2	*Опасность, обусловленная физико-химическими свойствами* Не опасен. *Воздействие на организм человека* Смертельно при вдыхании: LC_{50} = 1136 мг/м³ (инг., крысы, 1 ч). Вызывает химические ожоги кожи, глаз и внутренних органов при случайном проглатывании. При вдыхании пыли вызывает раздражение верхних дыхательных путей. *Воздействие на окружающую среду* Вредно для водных организмов: LC_{50} = 16 мг/л (рыбы, 96 ч). Вызывает изменение органолептических свойств воды (сульфаты).

№ п/п	Наименование химического вещества/ продукта	Основной/ вспомогательный процесс образования	Процесс/ Установка	Назначение	Сведения о веществе			
					Номер CAS	Агрегатное состояние	Молекулярная формула	
5	Ванадия пентаксид	Вспомогательный процесс	Загрузка и выгрузка катализатора	Сырьевой материал — компонент катализатора	1314-62-1	Твердое	V_2O_5	

Примечания

a) Постановление Главного государственного санитарного врача Российской Федерации от 28 января 2021 года № 2 «Об утверждении санитарных правил и норм СанПиН 1.2.3685-21 “Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания”».

b) Основные характеристики согласно справочным материалам и сведениям, представленным в базах данных по химическим веществам:
- База данных ChemADVISOR. — URL: https://www.chemadvisor.com/Online (дата обращения: 20.12.2021);
- База данных Европейского Химического Агентства (ECHA). — URL: https://echa.europa.eu/ (дата обращения: 20.12.2021);
- База данных АРИПС «Опасные вещества». — URL: http://www.rpohv.ru/online/ (дата обращения: 20.12.2021);
- *Гусева Т. В.* Гидрохимические показатели состояния окружающей среды: справочные материалы. — М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2005.

c) Согласно принятым на международном уровне подходам к классификации опасности химических веществ — Рекомендациям ООН «Согласованная на глобальном уровне система классификации опасности и маркировки химической продукции» (GHS). — URL: https://unece.org/ru/ghs-rev7-2017 (дата обращения: 20.12.2021).

Таблица 9 (окончание)

Сведения о веществе					
	Гигиенические нормативы[a)]				Краткое описание опасности и основные характеристики[b)]
	В воздухе рабочей зоны		В атмосферном воздухе городских и сельских поселений		
	ПДК, мг/м^3	Класс опасности	ПДК, мг/м^3	Класс опасности	
	0,5 (по пыли)	2	–/0,002/ 0,00007	1	*Опасность, обусловленная физико-химическими свойствами* Не опасен. *Воздействие на организм человека* Смертельно при проглатывании, вредно при вдыхании пыли, может причинить вред при попадании на кожу: LD_{50} = 10 мг/кг (в/ж, крысы); LC_{50} = 1136 мг/м^3 (инг., крысы, 1 ч); LD_{50} = 2500 мг/кг (н/к, крысы). Вызывает раздражение кожи, глаз и верхних дыхательных путей. Предполагается, что данное вещество вызывает генетические дефекты (мутагенное действие), может отрицательно повлиять на способность к деторождению или на неродившегося ребенка (репродуктивная токсичность). Поражает органы (дыхательной системы, печень, почки) в результате продолжительного воздействия. *Воздействие на окружающую среду* Чрезвычайно токсично для водных организмов, в т. ч. с долгосрочными последствиями: LC_{50} = 0,693 мг/л (рыбы, 96 ч); NOEC = 0,076 мг/л (рыбы, 30 дней).

Идентификационные данные вещества:
Номер CAS (Chemical Abstracts Service), или CAS Number — уникальный численный идентификатор химического вещества, внесенного в Реестр Химической Реферативной службы (подразделение Американского химического общества).

Показатели опасности, обусловленной токсикологическими свойствами вещества:
LC_{50} (Letal Concentration) — средняя смертельная концентрация в воздухе — концентрация вещества, вызывающая гибель 50% животных при 1- или 4-часовом ингаляционном (инг.) воздействии.
LD_{50} (Letal Dose) — средняя смертельная доза — доза вещества, вызывающая гибель 50% животных при однократном введении в желудок (в/ж) или нанесении на кожу (н/к).

Показатели опасности, обусловленной экотоксикологическими свойствами вещества:
LC_{50} (Letal Concentration) — средняя смертельная концентрация — концентрация вещества в воде, вызывающая гибель 50% водных организмов (гидробионтов) при установленном времени воздействия (96-часовом для рыб, 48-часовом для ракообразных, 72- или 96-часовом для водорослей) в течение заданного периода наблюдения.
NOEC (No Observed Effect Concentration), NOEL (No Observed Effect Limit), NOAEL (No Observed Adverse Effect Level), NOELR (No Observed Effect Loading Rate) — максимально недействующая доза — максимальная концентрация вещества в воде, при которой не происходит гибели водных организмов и/или не наблюдается иного видимого токсического эффекта на гидробионтов в пределах установленного времени воздействия в течение заданного периода наблюдения.

СРАВНЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЙ

Для сравнения технологий сернокислотного производства необходимо определить показатели, пригодные для сравнения согласно соответствующим условиям:

– актуальность на протяжении всех технологических циклов развития сернокислотной промышленности;
– наличие сопоставимых статистических данных за рассматриваемый период.

В качестве наиболее распространенных критериев, характеризующих различные отрасли промышленности, можно выделить: ресурсоемкость, энергоемкость, уровень эмиссии загрязняющих веществ, ресурсоэффективность, энергоэффективность.

Критерии ресурсо- и энергоемкости, ресурсо- и энергоэффективности не пригодны для сравнения технологий сернокислотного производства по технологическим циклам вследствие отсутствия статистических данных по ранним методам производства серной кислоты и цикличности смены сырья (природная сера — серный колчедан — газовая сера).

Сравнение технологий сернокислотной промышленности второй половины XX — начала XXI в. производилось по критериям: энергоемкость, энергоэффективность и уровень эмиссии загрязняющих веществ.

Сравнение технологий действующих современных сернокислотных производств, относимых к наилучшим доступным, по количественным показателям представлено в таблице 10.

Таблица 10. Нормы расхода сырья и энергоресурсов, выработки энергетического пара, эмиссии загрязняющих веществ, нормы образования твердых отходов в производстве серной кислоты из жидкой и твердой серы

Расход	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	1,49–1,90
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.

На рисунке 7 представлен график показателей ресурсо- и энергоэффективности при производстве серной кислоты.

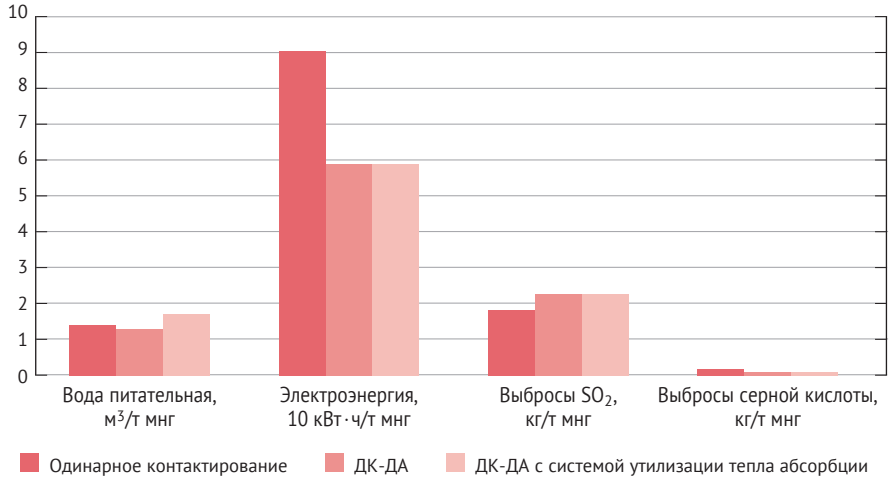


Рис. 7. График показателей ресурсо- и энергоэффективности при производстве серной кислоты

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.

Возможные пути применения схем одинарного контактирования в современных реалиях и существующих экологических ограничениях

Большинство действующих в России сернокислотных систем являются установками двойного контактирования двойной абсорбции, так как данные системы дешевле в эксплуатации, а разница в выработке пара между ДК-ДА и ОК практически отсутствует.

Вместе с тем современные реалии ужесточения экологической политики в области эмиссий от промышленных предприятий, вероятно, потребуют дальнейшего снижения выбросов до уровня менее 1 кг SO_2 на тонну кислоты, что уже будет недостижимо для установок ДК-ДА в их нормальном режиме работы.

Наиболее простым способом повышения контактирования и соответственно снижения выбросов является снижение концентрации SO_2 на входе в контактный аппарат (так, в промышленных масштабах достигнута степень конверсии сернистого ангидрида, равная 99,9%, при исходной концентрации

SO_2 в технологическом газе 9,5 об.%). Снижение концентрации газа приведет к росту его объема при неизменной производительности, что в свою очередь ухудшит технико-экономические показатели работы сернокислотной системы, в частности, увеличит удельный расход электроэнергии. Современные сернокислотные системы являются энерготехнологическими, в этой связи снижение концентрации SO_2 в технологическом газе приведет к уменьшению выработки энергетического пара и, соответственно, к снижению выработки электроэнергии, недостаток которой нужно будет восполнять извне. Однако тепловые электростанции при своей работе также выбрасывают в атмосферу загрязняющие вещества, в том числе SO_2 и CO_2. По данным европейских исследователей, на каждый килограмм снижения выбросов SO_2 от сернокислотных систем приходится до 3,5 кг CO_2, выбрасываемых тепловыми электростанциями.

В случае реализации данного сценария установки ОК будут иметь неоспоримые преимущества за счет возможности снижения выбросов до уровня менее 0,5 кг SO_2 на тонну кислоты только за счет работы системы очистки отходящих газов без снижения концентрации SO_2 после серных печей.

При этом возможность использования стоков от установок очистки выхлопных газов при производстве минеральных удобрений еще больше увеличит эффективность данного варианта реализации процесса производства серной кислоты.

Эксергетический анализ существующих способов производства серной кислоты из элементной серы

Сравнительные данные по общей эффективности технологии могут быть получены из ее эксергетического анализа. Для этого рассчитывается эксергетический баланс для всего производства серной кислоты и отдельных его стадий. Входная эксергия рассчитывается как сумма эксергий всех входящих потоков установки, а выходная эксергия — как сумма всех потоков, выходящих из нее. Разница между входной и выходной эксергиями дает представление об общих потерях эксергии. Данные потери в свою очередь делятся на внешние и внутренние.

Внешние эксергетические потери рассчитываются как сумма эксергий выбросов материальных и энергетических потоков в окружающую среду.

Внутренние эксергетические потери представляют собой разницу между полными и внешними эксергетическими потерями. Они возникают из-за необратимости протекающих химических реакций, процессов смешения и теплопередачи. Эффективность эксергии определяется отношением выходной эксергии к входной эксергии и характеризуется величиной эксергетического КПД.

Литературные данные по эксергетическому анализу современных сернокислотных систем, использующих в качестве сырья элементную серу, дают величину эксергетического КПД, равную 50–60% (в зависимости от используемых схем утилизации тепла реакций). Это достаточно высокая величина в сравнении с другими производствами отрасли минеральных удобрений и производством

серной кислоты из других видов сырья. Так, производство серной кислоты из отходящих газов цветной металлургии имеет среднюю величину эксергетического КПД, равную 30 %.

Необходимо отметить, что стандартные схемы одинарного и двойного контактирования имеют схожие величины эксергетического КПД, что подтверждает ранее описанные показатели энергоэффективности указанных технологий.

В таблице 11 представлен пример расчета эксергетического баланса, выполненного группой европейских ученых для установки ДК-ДА, производящей серную кислоту и олеум из элементной серы.

Таблица 11. Пример расчета эксергетического баланса для установки ДК-ДА, производящей серную кислоту и олеум из элементной серы

Вход		Выход	
Поток	Эксергия, ГДж/ч	Поток	Эксергия, ГДж/ч
Сера	165,43	*Полезная эксергия*	**97,85**
		Серная кислота с концентрацией 98,5 мас. %	47,17
Химически очищенная вода	4,98	Олеум (концентрация свободного SO_3 25 мас. %)	12,72
Электроэнергия	7,00	Энергетический пар к ТЭЦ	30,54
		Конденсат к ТЭЦ	7,42
		Внешние эксергетические потери	25,20
		Потери с материальными потоками: – отходящие газы установки – серный кек – продувки	3,51 0,81 1,99 0,71
		Потери с тепловыми потоками: – тепловые потери – потери с охлаждением кислоты в циклах САО	21,69 13,61 8,08
		Внутренние эксергетические потери	54,36
		Общие эксергетические потери	79,56
Общая эксергия	177,41	Общая эксергия	177,41
Эксергетический КПД = 0,55			

В условиях сернокислотного производства внешние потери с тепловыми потоками в основном связаны с выделением тепла в окружающую среду при охлаждении серной кислоты/олеума оборотной водой и тепловыми потерями от оборудования.

Величина внешних эксергетических потерь с материальными потоками, которые выбрасываются в окружающую среду без дальнейшего использования, складывается из непрерывных и периодических продувок котельного оборудования, отходящих газов от установки и серного кека (содержащего около 60–70% серы от своей массы). Относительно высокое значение внутренних эксергетических потерь связано с протеканием двух основных химических реакций при производстве серной кислоты (окисление серы до SO_2 в печи и окисление SO_2 до SO_3 в контактном аппарате), а также процессами теплообмена и смешения газовых потоков различной температуры и состава.

Эксергетический анализ сернокислотного производства позволяет определить основные пути повышения энергетической эффективности существующих и вновь проектируемых установок.

1. Снижение внешних эксергетических потерь. Наиболее проработанный на данный момент путь повышения энергоэффективности производства. Работы по данному вопросу сейчас ведутся в следующих направлениях:
   – снижение тепловых потерь от технологического оборудования;
   – повышение эффективности фильтрации серы и поиск путей использования серного кека;
   – поиск и внедрение технологических решений по утилизации тепла абсорбции.
2. Снижение внутренних эксергетических потерь. Менее проработанное направление. Объясняется это тем, что больше половины данных потерь составляют потери, обусловленные химизмом процесса. Однако и в этом направлении также проводятся исследования, связанные прежде всего с оптимизацией многочисленных процессов теплопередачи. Наиболее проработанным из них является квазиизотермическое окисление сернистого ангидрида на катализаторе, о нем пойдет речь далее.

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ СЕРНОКИСЛОТНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

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. Тепло абсорбции может быть использовано для получения теплофикационной воды или пара низкого давления.

Использование тепла абсорбции для получения теплофикационной воды является относительно простой задачей и не требует применения сложной технологии, приборов контроля или аппаратурного оформления (насосов, холодильников и др.). Вместе с тем использование теплофикационной воды

носит ярко выраженный сезонный характер и не всегда востребовано на производстве.

Также тепло абсорбции может быть использовано для получения пара низкого давления. Варианты использования пара на предприятиях более разнообразны в сравнении с подогретой теплофикационной водой.

Помимо описанных вариантов утилизации тепла абсорбции с получением низкопотенциального пара, в России разрабатывается альтернативный вариант, заключающийся в реализации процесса конденсации серной кислоты и получения низкопотенциального пара в одном аппарате. Данное решение позволит существенно упростить процесс утилизации тепла абсорбции. В настоящее время предлагаемые технологические решения проходят стадию испытаний.

С целью повышения надежности и эффективности работы контактного узла сернокислотной системы возможно изменение режима его работы с адиабатического на квазиизотермический. Квазиизотермический процесс разработан и успешно внедрен на нескольких предприятиях в мире. В данном случае контактный аппарат представляет собой кожухотрубный агрегат, в трубках которого загружен катализатор (используется стандартный сернокислотный катализатор). Тепло, выделяющееся в процессе окисления сернистого ангидрида, непрерывно снимается охлаждающим агентом, циркулирующим в межтрубном пространстве. Тепло, снятое охлаждающим агентом, используется для получения энергетического пара. К достоинствам данного технологического решения относятся:

– возможность переработки газов с высокой концентрацией SO_2 (выше 12 об.%);
– более высокий срок службы катализатора. В отличие от адиабатического режима, в квазиизотермическом режиме процесс отвода тепла из зоны реакции происходит непрерывно и позволяет поддерживать температуру катализатора в верхней части трубок ниже 600° С, что увеличивает срок его службы;
– существенно меньшее количество загружаемого катализатора. Снижение количества катализатора достигается за счет более равномерного температурного режима в контактном аппарате;
– упрощение работы контактного узла за счет отсутствия необходимости вывода газа из контактного аппарата на охлаждение между слоями.

К недостаткам можно отнести:

– сложность и повышенную металлоемкость контактного аппарата;
– определенные ограничения по применению данных решений в технологических системах большой мощности (выше 200 000 т мнг/год).

К числу мероприятий по повышению надежности работы сернокислотных установок следует также отнести применение современных коррозионностойких сплавов, позволяющих отказаться от футерованного оборудования и снизить затраты на ремонт и обслуживание оборудования и аппаратов, и использование систем АСУ ТП на основе современной высокопроизводительной компьютерной техники.

Утилизация тепла абсорбции как основное направление совершенствования энергоэффективности сернокислотного производства

Доля тепла абсорбции в общем балансе тепла, выделяющегося на различных стадиях получения серной кислоты, может достигать 40 %. 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.

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 рисунке 8.

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 оборотная 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 рисунке 8, тепло процессов абсорбции используется для получения насыщенного пара низкого давления. Системы утилизации тепла абсорбции устанавливаются на месте первого моногидратного абсорбера в системах ДК-ДА или вместо моногидратного 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. %).

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

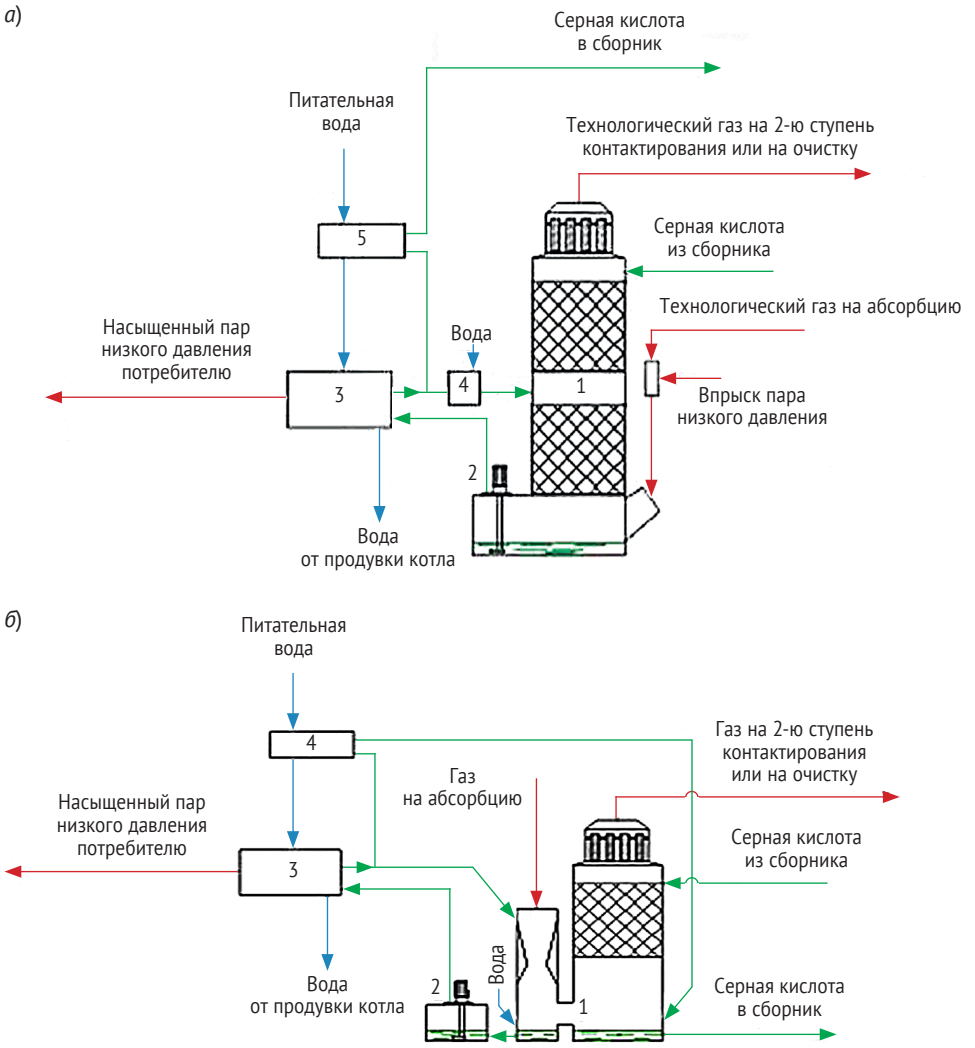


Рис. 8. Два варианта установок утилизации тепла абсорбции:

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

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 сернокислотной системы в виде олеума. Реализация данной технологии позволяет увеличить общую энергоэффективность сернокислотного производства.

Использование тепла абсорбции для получения теплофикационной воды (рис. 9) является относительно простой задачей и не требует использования сложной технологии, приборов контроля или аппаратурного оформления (насосов, холодильников и др.).

В промышленности реализованы два варианта получения теплофикационной воды:

– нагрев теплофикационной воды непосредственно в холодильнике серной кислоты, при этом используются пластинчатые холодильники из специальных материалов и кожухотрубные холодильники с анодной защитой;
– нагрев теплофикационной воды осуществляется так называемым «промежуточным» теплоносителем, в качестве которого используется обессоленная вода (рис. 9). Серная кислота охлаждается в холодильнике промежуточным теплоносителем (обессоленной водой), который направляется в теплообменник для подогрева теплофикационной воды. После охлаждения промежуточный теплоноситель возвращается в холодильник серной кислоты.

Первый вариант более простой, но есть риск попадания серной кислоты в теплофикационную воду.

Второй вариант реализован специалистами АО «НИУИФ» на сернокислотной системе мощностью 800 тыс. т моногидрата в год. Это более сложный вариант с циркуляцией промежуточного теплоносителя, но он гарантирует отсутствие попадания серной кислоты в теплофикационную воду.

Использование теплоты абсорбции для подогрева теплофикационной воды не нашло широкого применения по следующим причинам:

– для отопления используется часть тепла абсорбции, сезонность использования теплофикационной воды вынуждает использовать и обычную водооборотную систему;
– в связи с широким использованием паровых турбин для получения электроэнергии из энергетического пара сернокислотного производства появляется более дешевый вариант для теплофикационных нужд — отработанный низкопотенциальный пар от паровых турбин.

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 закупаемой электроэнергии и потребляемого природного газа.

В таблице 10 представлены величины удельной выработки энергетического пара для схем двойного контактирования без утилизации и с утилизацией тепла абсорбции. Как видно из представленных данных, включение системы утилизации тепла абсорбции увеличивает удельную выработку энергетического пара примерно в 1,4 раза.

ЭНЦИКЛОПЕДИЯ ТЕХНОЛОГИЙ 2.0

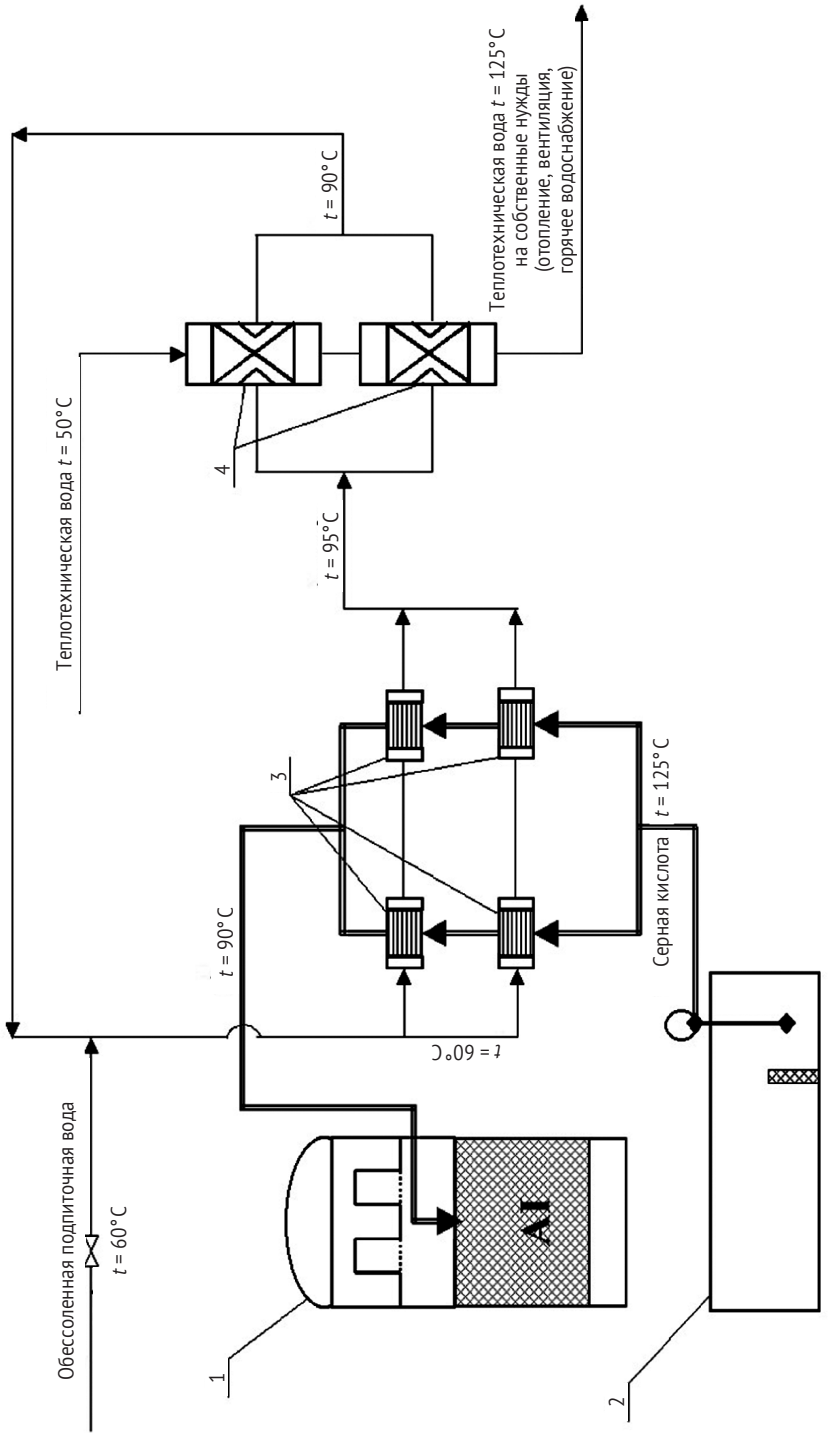


Рис. 9. Принципиальная схема утилизации тепла абсорбции цикла орошения абсорбера AI:
1 – абсорбер; *2* – сборник кислоты; *3* – кожухотрубный холодильник кислоты;
4 – пластинчатый холодильник для воды

Процесс квазиизотермического окисления сернистого ангидрида. Его достоинства и ограничения. Перспективы внедрения данного процесса и его влияние на энергетические показатели производства

Классический процесс окисления SO_2 в SO_3 на ванадиевом катализаторе имеет ограничение по концентрации SO_2 в газе, поступающем на окисление. Обычно системы работают на газе с содержанием SO_2 до 12 об. %, что связано с опасностью перегрева ванадиевого катализатора и необратимых изменений в нем при температурах выше 630–650° С. Разбавление технологического газа приводит к возрастанию его объемов и, соответственно, затрат энергии на транспортировку газа по системе.

Процесс квазиизотермического каталитического окисления, протекающий в трубчатом контактном аппарате, заполненном ванадиевым катализатором, позволяет перерабатывать газы с высоким содержанием SO_2 (более 18 об. %), что актуально в первую очередь для предприятий цветной металлургии, нефтеперерабатывающих заводов, при сжигании серы в токе кислорода.

По данной технологии меньшая часть газового SO_2-содержащего потока проходит через трубчатый контактный аппарат и обедняется, а остальная часть газа поступает на существующие аппараты, предварительно смешиваясь с обедненным газом, что позволяет обеспечить полный забор металлургических газов, исключить остановку конвертеров, ликвидировать повышение выброса SO_2 на санитарном коллекторе свыше норматива за счет снижения пиковых концентраций газа на входе в контактные аппараты.

Выделяющееся тепло реакции окисления SO_2 непрерывно снимается охлаждающим агентом, идущим прямотоком в межтрубном пространстве. В результате исключается перегрев катализатора и создаются благоприятные условия для достижения максимальной степени окисления по сути на одной ступени катализа. В качестве хладагента может быть использован воздух (масла, солевые растворы, пар, газы). Нагретый теплоноситель далее можно использовать как дополнительный источник энергии для производства пара высокого, среднего, низкого давления, горячей воды или воздуха, в зависимости от параметров хладагента.

Известна технология BAYQIK компании Bayer Technology Services GmbH (рис. 10), которая предполагает получение серной кислоты в качестве продукта утилизации диоксида серы и сероводорода. Преимуществами процесса являются работа в широком диапазоне концентраций газа от 0 до 100 %, увеличение мощности существующего сернокислотного цеха, снижение капитальных и эксплуатационных затрат, полная автоматизация процесса.

Трубчатый контактный аппарат, в котором происходит квазиизотермическое окисление SO_2 в SO_3, представлен на рисунке 11.

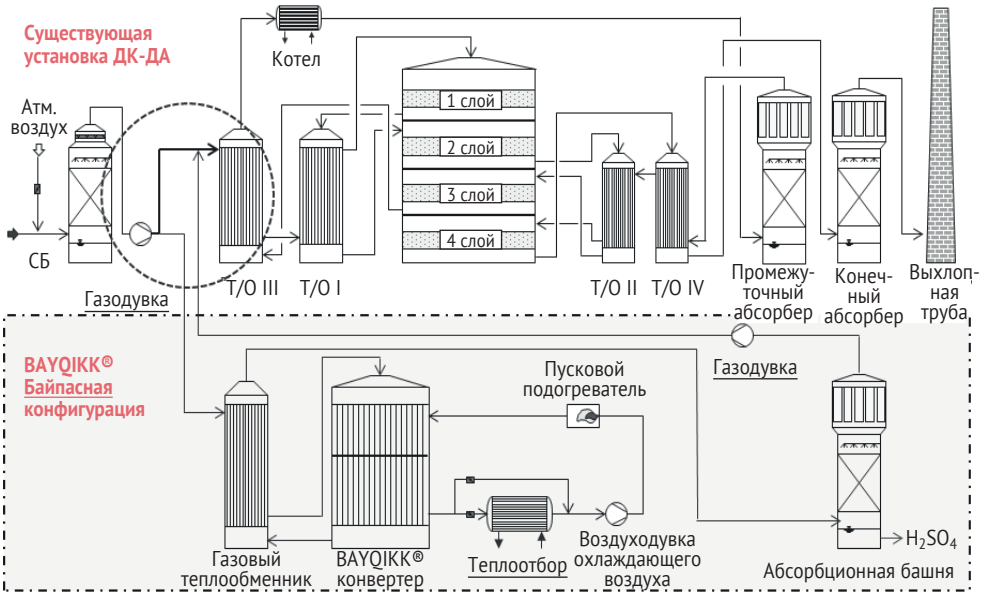


Рис. 10. Место установки системы BAYQIK®

Рис. 11. Схема трубчатого контактного аппарата BAYQIK®:
1 — кожух; *2* — трубное пространство; *3* — межтрубное пространство

Квазиизотермический катализ также может быть использован и в схемах производства серной кислоты из газовой серы в нескольких вариантах. В первом варианте (рис. 12) часть исходного SO_2-содержащего газа после сжигания серы и утилизации тепла поступает в квазиизотермический реактор, после

которого охлаждается, смешивается с газом, предварительно охлажденным после первой ступени основного контактного аппарата, и подается на промежуточную абсорбцию. Часть газа, возвращающегося с промежуточной абсорбции смешивается с частью исходного SO_2-содержащего газа таким образом, чтобы в основной контактный аппарат, поступал газ с содержанием SO_2 не более 10 об. %, другая часть газа нагревается и поступает на 2-ю ступень контактирования.

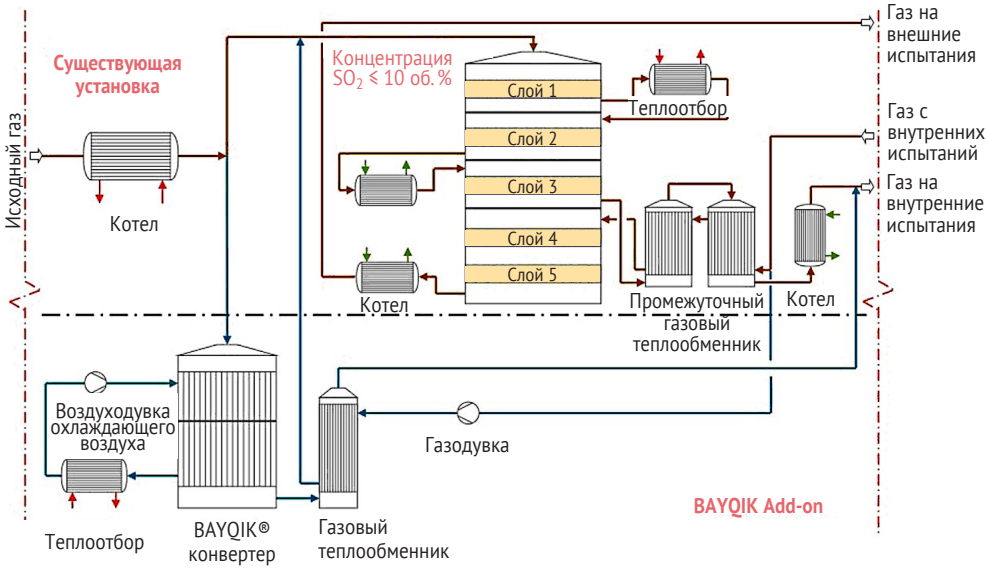


Рис. 12. Вариант применения квазиизотермического реактора с газовым теплообменником в технологической схеме сернокислотного производства, работающего на сере

Во втором варианте (рис. 13) часть исходного SO_2-содержащего газа после сжигания серы и утилизации тепла также поступает в квазиизотермический реактор, после которого охлаждается, смешивается с газом после первой ступени основного контактного аппарата, смесь газов охлаждается и подается на промежуточную абсорбцию. Возвращающийся с промежуточной абсорбции газ нагревается и поступает полностью на 2-ю ступень контактирования. Часть исходного SO_2-содержащего газа после сжигания серы и утилизации тепла поступает в основной контактный аппарат, при этом скорость потока снижена приблизительно на 25 %.

В третьем варианте (рис. 14) часть исходного SO_2-содержащего газа после сжигания серы и утилизации тепла также поступает в квазиизотермический реактор, после которого подается на отдельную абсорбцию. Возвращающийся с абсорбции газ поступает полностью в основной контактный аппарат, предварительно смешиваясь с другой частью исходного SO_2-содержащего газа после

сжигания серы и утилизации тепла. Концентрация SO_2 на входе в основной контактный аппарат при этом не превышает 10 об.%.

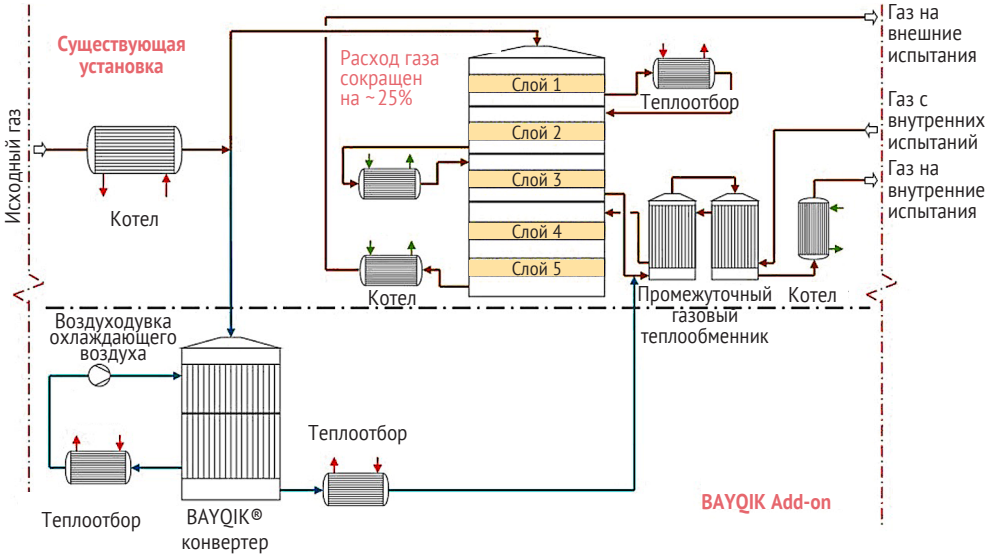


Рис. 13. Вариант применения квазиизотермического реактора с утилизацией тепла в технологической схеме сернокислотного производства, работающего на сере

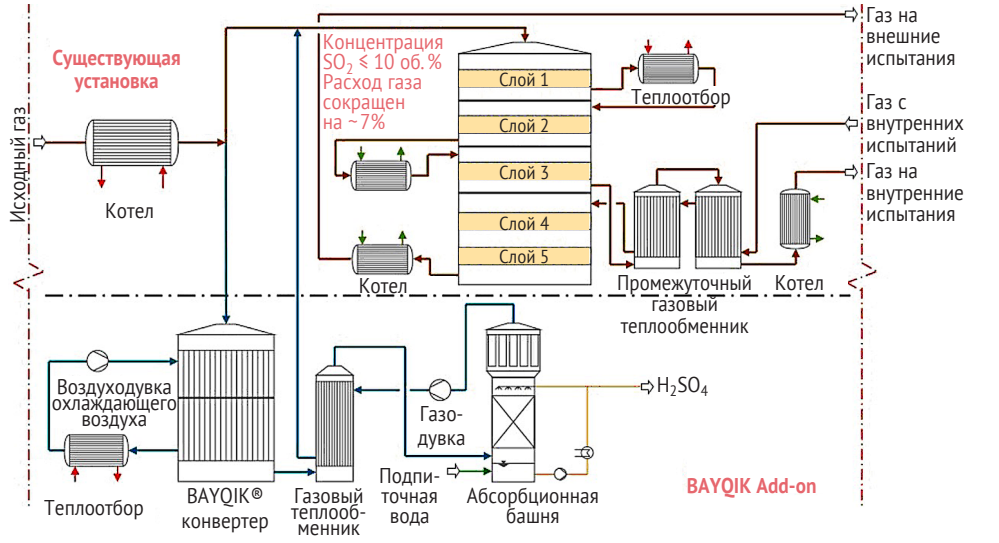


Рис. 14. Вариант применения квазиизотермического реактора с газовым теплообменником и дополнительным абсорбером в технологической схеме сернокислотного производства, работающего на сере

Во всех вариантах установка дополнительного оборудования по ходу движения газа (трубчатый контактный аппарат, теплообменники, абсорбер) приведет к росту затрат энергии на транспортировку газа, но позволит преодолеть ограничения по концентрации SO_2. При переработке газов с содержанием SO_2 не более 12 об. % суммарное количество тепла, выделяющегося в результате реакции окисления, в традиционных схемах и схемах с квазиизотермическим реактором должно быть примерно равным. Но при переработке более концентрированных по SO_2 газов, которое невозможно в традиционных схемах, в системе с квазиизотермическим реактором окисления выделяется бóльшее количества тепла, пропорционально увеличивается количество утилизируемого тепла, поэтому такие схемы должны иметь и бóльший выход энергетического пара и других теплоносителей.

Известен процесс $SulfO_2Bay$ (рис. 15), в котором используется сжигание серы в чистом кислороде и процесс BAYQIK. Удельная выработка энергетического пара в процессе $SulfO_2Bay$ превышает достигаемые величины в традиционных системах, в которых сера сгорает в избытке воздуха (пар высокого давления — 1,51 т/т, пар низкого давления — 0,29 т/т). Для обеспечения процесса кислородом требуется установка разделения воздуха. Из-за того, что сера сжигается в кислороде, получается газ с максимальным содержанием SO_2, поэтому объем транспортируемого через систему газа резко сокращается по сравнению со схемами, в которых сера сгорает в избытке воздуха.

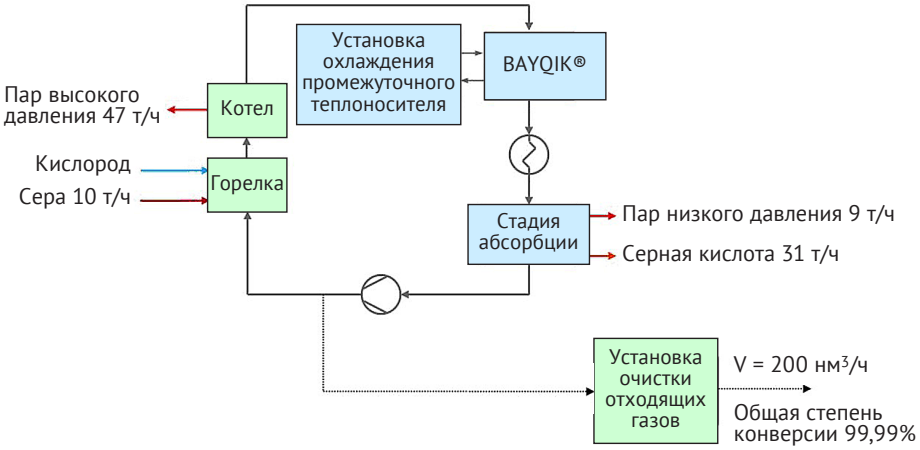


Рис. 15. Принципиальная схема сернокислотного производства с технологией $SulfO_2Bay$ и BAYQIK

Перспективной технологией в производстве серной кислоты является циклическое окисление газообразной серы с носителем кислорода в виде оксидов железа и алюминия (в оригинале Chemical Looping Combustion (CLC); рис. 16).

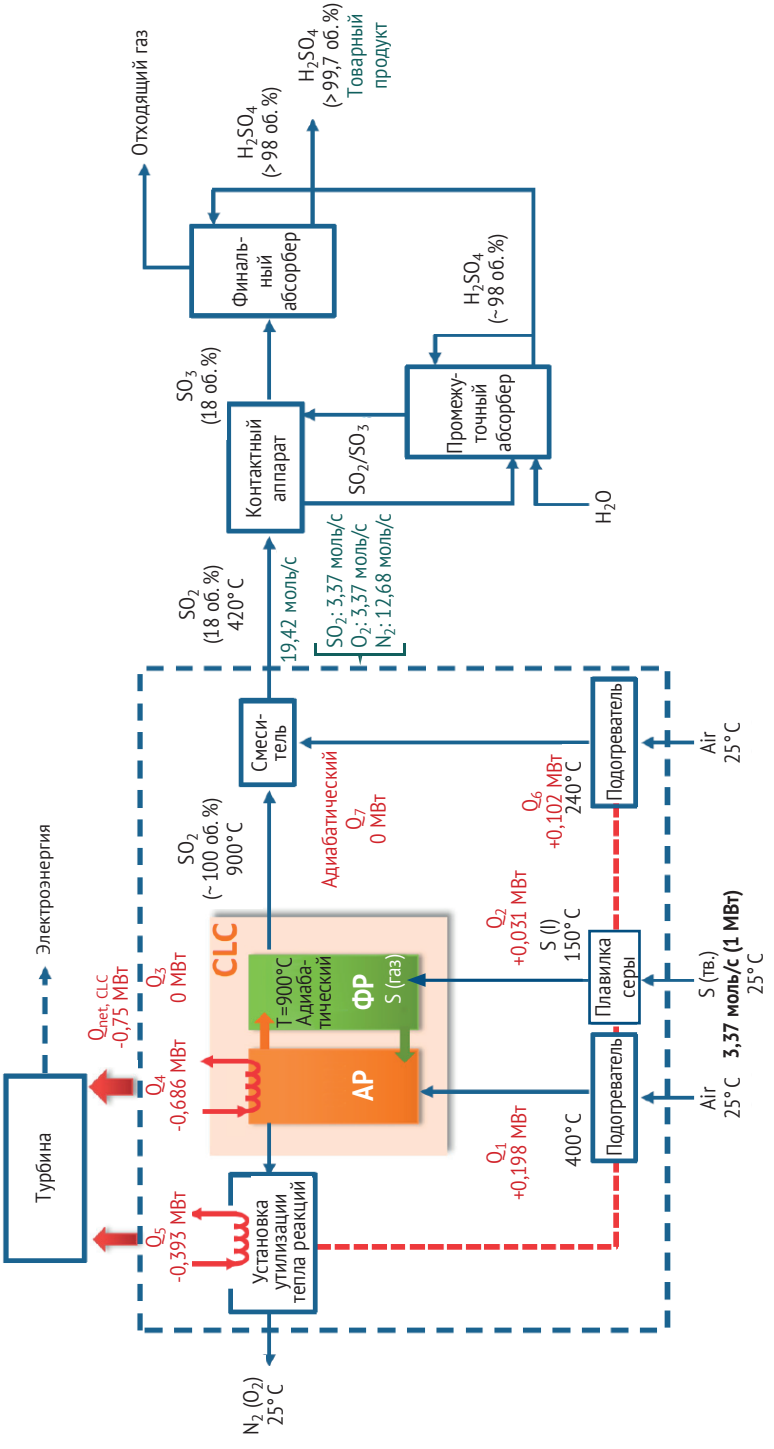


Рис. 16. Принципиальная схема производства серной кислоты по технологии CLC

Процесс окисления ведется в присутствии носителя кислорода, который, восстанавливаясь, передает кислород сере, в результате образуется 100%-ный диоксид серы, а далее его разбавляют подогретым воздухом до содержания SO_2 в газе 18 об.% и отправляют на контактирование и абсорбцию. Носитель окисляют до исходного состояния воздухом и вновь подают на окисление. Сера предварительно должна быть переведена в газообразное состояние.

Сообщается, что способ позволяет перерабатывать более концентрированный газ по SO_2 (18 об.%), чем в обычном процессе, значительно снизить капитальные и эксплуатационные затраты всей установки, оборудование для рекуперации тепла, включая теплообменники и установку для рекуперации отработанного тепла, установлено в местах, не подверженных коррозии (воздушная атмосфера), в отличие от атмосферы с высоким содержанием серы, существующей в печи для обычного процесса. Это продлевает срок службы теплообменного оборудования, что также позволяет изготавливать это оборудование с использованием стандартных материалов.

Резюмируя вышесказанное и принимая во внимание современный уровень развития техники, перспективными направлениями развития технологии производства серной кислоты как в России, так и за рубежом являются:

– снижение выбросов от сернокислотных систем;
– повышение надежности и энергоэффективности работы сернокислотных установок.

Снижение выбросов от сернокислотных систем

Как уже было показано, к основным загрязняющим веществам в производстве серной кислоты относятся SO_2, SO_3 и туман серной кислоты.

Снижение выбросов SO_3 достигается путем повышения эффективности процесса абсорбции, в частности улучшением системы распределения серной кислоты по поверхности насадки. С этой целью наиболее эффективно применение кислоторасределителей желобчатого или трубчатого типа, выполненных из специальных типов кислотостойкой стали. Данные распределители обеспечивают равномерное распределение кислоты по поверхности насадки с минимальным количеством брызг. Помимо этого использование специальных сплавов позволяет обеспечивать неизменную во времени равномерность орошения (крайне низкая вероятность забивки трубок продуктами коррозии).

Повышение эффективности улавливания тумана серной кислоты, образующегося в процессе абсорбции, достигается путем использования патронных брызготуманоуловителей «броуновского» или «ударного» типа на основе гидрофобного стекловолокна с чередованием фильтрующих и дренажных слоев.

Одним из наиболее надежных и перспективных путей снижения выбросов диоксида серы от сернокислотного производства является правильный подбор каталитической системы, которая должна:

– стабильно работать при пониженных температурах на входе в первую и вторую ступени конверсии;
– обеспечивать стабильную конверсию в условиях повышенного содержания SO_3 в технологическом газе (2–3-й слои контактного аппарата).

Последние разработки в области ванадиевых катализаторов, в частности, использование новой геометрии гранул и цезия в качестве промотора, позволили создать катализаторы, способные устойчиво работать начиная с температур 380–390° С.

Одним из направлений в области снижения температуры начала процесса окисления SO_2 в SO_3 и, соответственно, увеличения общей степени конверсии является использование катализаторов на основе платины, таких как каталитические смеси на основе кремнеземных стекловолоконных тканей (КСВТ), изготовленных в форме трехмерных блоков с высокой степенью регулярности, которые разработаны в одном из российских научных институтов. По информации разработчиков, платиносодержащие катализаторы позволяют устойчиво работать уже при температурах 350–360° С. В настоящий момент данные каталитические системы проходят лабораторные и полупромышленные испытания.

Еще одной перспективной разработкой в области сернокислотного катализа являются каталитические смеси с повышенным содержанием ванадия со степенью окисления +5 (V^{+5}). По информации разработчика, повышенное содержание ванадия со степенью окисления +5 (V^{+5}) изменяет физико-химические характеристики каталитической смеси и повышает ее активность. Особенно это актуально для окисления газов с высоким содержанием SO_3 (2–3-й слои контактного аппарата).

В случае необходимости снижения выхлопов SO_2 до величин в 10–20 ppm в дополнение к новым каталитическим системам требуется использовать дополнительную систему очистки отходящих газов. Наиболее перспективными в данном случае являются регенеративные способы очистки, позволяющие выделить SO_2 из отходящих газов и вернуть его на переработку в сернокислотное производство.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. *Аксенчик К. В.* Технология серной кислоты : учебное пособие / К. В. Аксенчик. — Череповец : ЧГУ, 2017. — 209 с.
2. *Амелин А. Г.* Технология серной кислоты / А. Г. Амелин. — Москва : Химия, 1971. — 496 с.
3. Анализ мирового рынка серной кислоты в 2014–2018 гг., прогноз на 2019–2023 гг. // Businesstat.ru : [сайт]. — https://businesstat.ru/images/demo/sulfuric_acid_world_2019_demo_businesstat.pdf (дата обращения: 15.11.2021).
4. *Васильев Б. Т.* Технология серной кислоты / Б. Т. Васильев, М. И. Отвагина. — Москва : Химия, 1985. — 384 с.
5. *Гашкова В. И., Утюмова А. С.* Модернизация производства серной кислоты в условиях ОАО «СУМЗ» / В. И. Гашкова, А. С. Утюмова. — https://elar.urfu.ru/bitstream/10995/74242/1/sueb_2016_036.pdf (дата обращения: 15.11.2021).
6. *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.
7. *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. Сущев, В. И. Суходолова. — Москва : НИУИФ, 2014. — С. 232–245.
8. *Игин В. В.* Перспективные направления развития технологии получения серной кислоты из серы методом ДК-ДА / В. В. Игин, Д. В. Долгов, Е. М. Грабун // Труды НИУИФ. 1919–2019: к 100-летию основания института. — Вологда : Древности Севера, 2019. — Т. 1. — С. 148–154.
9. *Игин В. В.* Производство серной кислоты в Российской Федерации и перспективные направления его развития / В. В. Игин // Труды НИУИФ. 1919–2019: к 100-летию основания института. — Вологда : Древности Севера, 2019. — Т. 1. — С. 155–168.
10. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. ИТС 2-2019. Производство аммиака, минеральных удобрений и неорганических кислот. — Введ. 2020-03-01. — Москва : Бюро НДТ, 2019. — 836 с.
11. *Кошель П. А.* Серная кислота // Химия. — 2006. — № 18(713). — С. 27–28.
12. *Ксандров Н. В.* История химической технологии : учебное пособие для студентов вузов / Н. В. Ксандров. — Нижний Новгород : Нижегородский государственный технический университет им. Р. Е. Алексеева, 2009. — 170 с.
13. Мировой рынок серной кислоты // Аналитический портал новых химических технологий : [сайт]. — https://www.newchemistry.ru/letter.php?n_id=7480 (дата обращения: 15.11.2021).
14. Новые ориентиры. Сера и серная кислота 2013 // Neftegaz.ru : [сайт]. — https://neftegaz.ru/analisis/exhibitions/328877-novye-orientiry-sera-i-sernaya-kislota-2013/ (дата обращения: 15.11.2021).
15. *Орлов М. А.* Абсорбция триоксида серы в прямоточном насадочном аппарате / М. А. Орлов // Мир серы, N, P и K. — 2005. — № 2. — С. 18–20.
16. *Civetta W. R.* Exergy Analysis of an Industrial Sulphuric Acid Plant / W. R. Civetta, R. V. Padilla // International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering. — 2014. — Vol. 4, Iss. 3. — P. 730–735.
17. *Garcia-Labiano F.* Sulphuric acid production via Chemical Looping Combustion of elemental Sulphur / F. Garcia-Labiano, L. F. de Diego, A. Cabello [и др.] // Applied Energy. — 2016. — No 178. — P. 736–745. — DOI: 10.1016/j.apenergy.2016.06.110.
18. *Magaeva S.* Exergy analysis of processing SO_2 containing gases in metallurgy into sulphuric acid and sulphur / S. Magaeva, G. Patronov, A. Lenchev, I. Grancharov // Journal of Mining and Metallurgy Section B Metallurgy. — 2000. — Vol. 36, Iss. 1–2. — P. 77–92.
19. *Rasheva D. A., Atanasova L. G.* Exergy efficiency evaluation of the production of sulfuric acid from liquid sulfur / D. A. Rasheva, L. G. Atanasova // Exergy, an International Journal. — 2002. — Vol. 2, Iss. 1. — P. 51–54.