

Общая химическая технология. Лекция №7.

Технология серной кислоты.

План:

- 7.1 Применение и свойства серной кислоты.
- 7.2 Сырье для серной кислоты и методы ее получения.
- 7.3 Основы контактного метода получения серной кислоты.
- 7.4 Получение обжигового газа из серы.
- 7.5 Получение обжигового газа из колчедана.
- 7.6 Подготовка обжигового газа к контактному окислению.
- 7.7 Контактное окисление диоксида серы.
- 7.8 Абсорбция триоксида серы.

7.1 Применение и свойства серной кислоты.

Среди минеральных кислот, производимых химической промышленностью, серная кислота по объему производства и потребления занимает первое место. Объясняется это ее свойствами и тем, что она самая дешевая из всех кислот.

В технике серной кислотой называют безводную H_2SO_4 , ее водные растворы и растворы триоксида серы в безводной H_2SO_4 — олеум (смесь H_2SO_4 и соединений $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{SO}_3$).

Безводная серная кислота — тяжелая маслянистая бесцветная жидкость, смешивающаяся с водой и триоксидом серы в любом соотношении. Физические свойства серной кислоты зависят от ее состава.

Безводная 100%-ная серная кислота имеет сравнительно высокую температуру кристаллизации ($+10,4^\circ\text{C}$). Для уменьшения возможности замерзания товарного продукта при перевозке и хранении концентрацию технической серной кислоты выбирают такой, чтобы она имела достаточно низкую температуру кристаллизации.

Серная кислота и вода образуют азеотропную смесь: 98,3% H_2SO_4 и 1,7% H_2O с максимальной температурой кипения ($336,5^\circ\text{C}$). Состав находящихся в равновесии жидкой и паровой фаз для кислоты азеотропной концентрации одинаков. У более разбавленных растворов кислоты в паровой фазе преобладают пары воды, в паровой фазе над олеумом высока равновесная концентрация SO_3 .

7.1 Применение и свойства серной кислоты.



Рис. 7.1. Области применения серной кислоты.

7.2 Сырье для серной кислоты и методы ее получения.

Исходными реагентами для получения серной кислоты могут быть элементная сера и серосодержащие соединения, из которых можно получить либо серу, либо диоксид серы. Такими соединениями являются сульфиды железа, сульфиды цветных металлов (меди, цинка и др.), сероводород и ряд других сернистых соединений.

Традиционно основные источники сырья — сера и железный (серный) колчедан. Постепенно доля колчедана как сырьевого источника уменьшается, что связано и с большими расходами на его транспортировку (кроме серы в нем весьма велика доля других компонентов), и с невозможностью избавиться от отхода — огарка. Значительное место в сырьевом балансе производства серной кислоты занимают отходящие газы цветной металлургии, содержащие диоксид серы.

Для защиты окружающей среды во всем мире принимаются меры по использованию отходов промышленности, содержащих серу. В атмосферу с отходящими газами тепловых электростанций и металлургических заводов выбрасывается диоксида серы значительно больше, чем применяется для производства серной кислоты. В то же время из-за низкой концентрации SO_2 в таких отходящих газах их переработка пока еще не всегда осуществима.

7.2 Сырье для серной кислоты и методы ее получения.

Производство серной кислоты включает в себя несколько этапов. На первом этапе получают диоксид серы окислением (обжигом) серосодержащего сырья (Необходимость в этой стадии отпадает при использовании в качестве сырья отходящих газов, так как в этом случае обжиг сульфидов является одной из стадий других технологических процессов).

Следующий этап — превращение оксида серы (IV) в оксид серы (VI). Этот окислительный процесс характеризуется очень высоким значением энергии активации, для понижения которой необходимо, как правило, применение катализаторов. В зависимости от того, как осуществляется процесс окисления SO_2 в SO_3 , различают два основных метода получения серной кислоты — контактный и нитрозный.

При получении серной кислоты по **контактному методу** процесс окисления SO_2 в SO_3 проводят на твердых катализаторах.

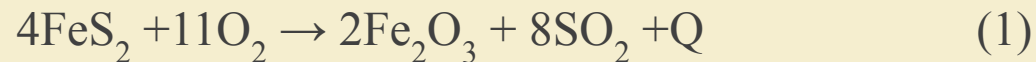
При проведении процесса по **нитрозному (башенному) методу** в качестве переносчика кислорода используют оксиды азота.

В промышленности в основном применяют контактный метод получения серной кислоты, позволяющий использовать аппараты с большей интенсивностью.

7.3 Основы контактного метода получения серной кислоты.

Рассмотрим процесс получения серной кислоты контактным методом из двух видов сырья: серного (железного) колчедана и серы.

Первой стадией процесса является окисление сырья с получением обжигового газа, содержащего диоксид серы. В зависимости от вида сырья протекают экзотермические химические реакции обжига:



При протекании реакции (1) помимо газообразного продукта реакции SO_2 образуется твердый продукт Fe_2O_3 , который может присутствовать в газовой фазе в виде пыли. Колчедан содержит различные примеси, в частности соединения мышьяка и фтора, которые в процессе обжига переходят в газовую фазу.

Вторая стадия. Реакционный газ после стадии обжига колчедана должен быть предварительно направлен на стадию подготовки к контактному окислению, на которой помимо очистки от каталитических ядов выделяются пары воды (осушение), а также получаются побочные продукты (Se и Te). Если обжиговый газ получают сжиганием серы, то отпадает необходимость очистки от примесей. Стадия подготовки будет включать в себя лишь осушку газа и утилизацию теплоты.

На третьей стадии протекает обратимая экзотермическая химическая реакция контактного окисления диоксида серы



Последняя стадия процесса — абсорбция триоксида серы концентрированной серной кислотой или олеумом.

7.3 Основы контактного метода получения серной кислоты.

Отдельные этапы получения серной кислоты могут быть по-разному скомбинированы (рис. 7.2)

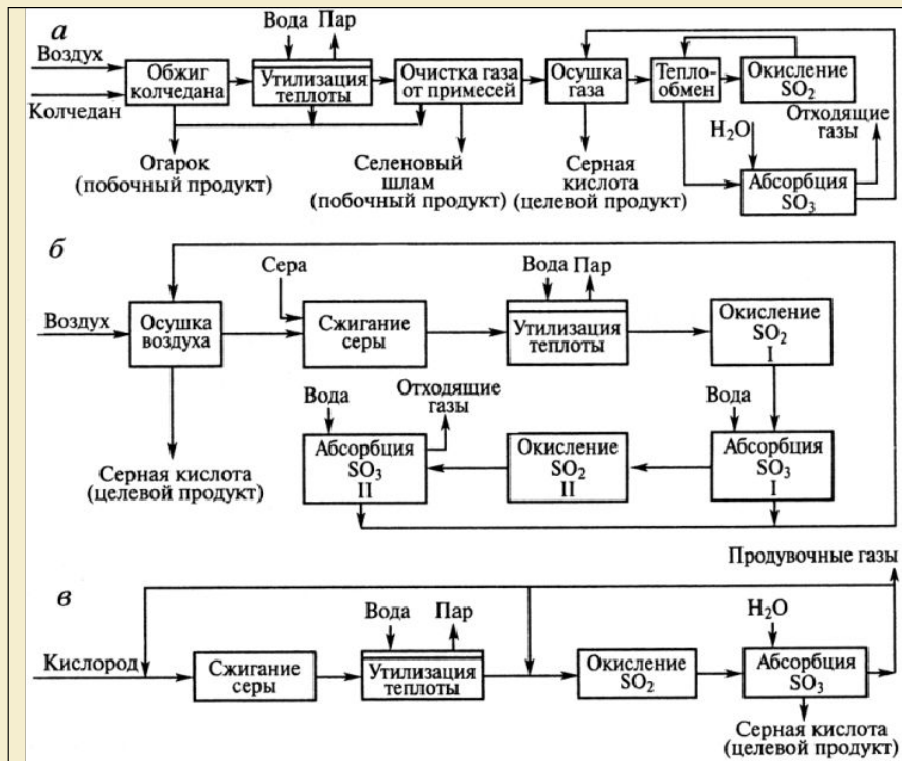


Рис. 7.2. Функциональные схемы производства серной кислоты

(а) – из колчедана методом одинарного контактирования,
(б) – из серы методом двойного контактирования
(в) – циклическим методом из серы

Из приведенных схем следует, что в производстве серной кислоты по каждой из них можно выделить четыре основные крупные стадии: получение обжигового газа; подготовка обжигового газа к контактному окислению; каталитическое окисление диоксида серы; абсорбция триоксида серы.

При различном технологическом оформлении некоторые детали этих стадий, особенно стадии 2, будут отличаться, однако принципиальный подход к их осуществлению будет одинаковым.

7.4 Получение обжигового газа из серы.

При сжигании серы протекает необратимая экзотермическая реакция $S + O_2 \rightarrow SO_2 + Q$ (2) с выделением очень большого количества теплоты $\Delta H = -362,4$ кДж/моль, или в пересчете на единицу массы $362,4/32 = 11,325$ кДж/г = 11'325 кДж/кг серы.

Взаимодействие серы и кислорода происходит в газовой фазе. Расплавленная жидкая сера, подаваемая на сжигание, испаряется (кипит) при температуре $444,6$ °С; теплота испарения составляет 288 кДж/кг. Теплоты реакции горения серы вполне достаточно для испарения исходного сырья.

Серу предварительно расплавляют. Так как температура плавления серы сравнительно низка, то отстаиванием и последующей фильтрацией от серы легко отделить механические примеси, не перешедшие в жидкую фазу, и получить исходное сырье достаточной степени чистоты. Для сжигания расплавленной серы используют два типа печей — **форсуночные** и **циклонные**. В них необходимо предусмотреть распыление жидкой серы для ее быстрого испарения и обеспечить надежный контакт с воздухом во всех частях аппарата.

Концентрация диоксида серы в обжиговом газе зависит от соотношения серы и воздуха, подаваемых на сжигание. Если воздух брать в стехиометрическом количестве, то при полном сгорании серы концентрация SO_2 будет равна объемной доле кислорода в воздухе $C_{so_{2max}} = 21$ %. Однако обычно воздух берут в избытке, так как в противном случае в печи будет слишком высокая температура (примерно 1500 °С). В практических условиях возможности повышения температуры в печи ограничены тем, что выше 1300 °С быстро разрушается футеровка печи и газоходов. Обычно при сжигании серы получают обжиговый газ, содержащий 13—14% SO_2 .

7.4 Получение обжигового газа из серы.

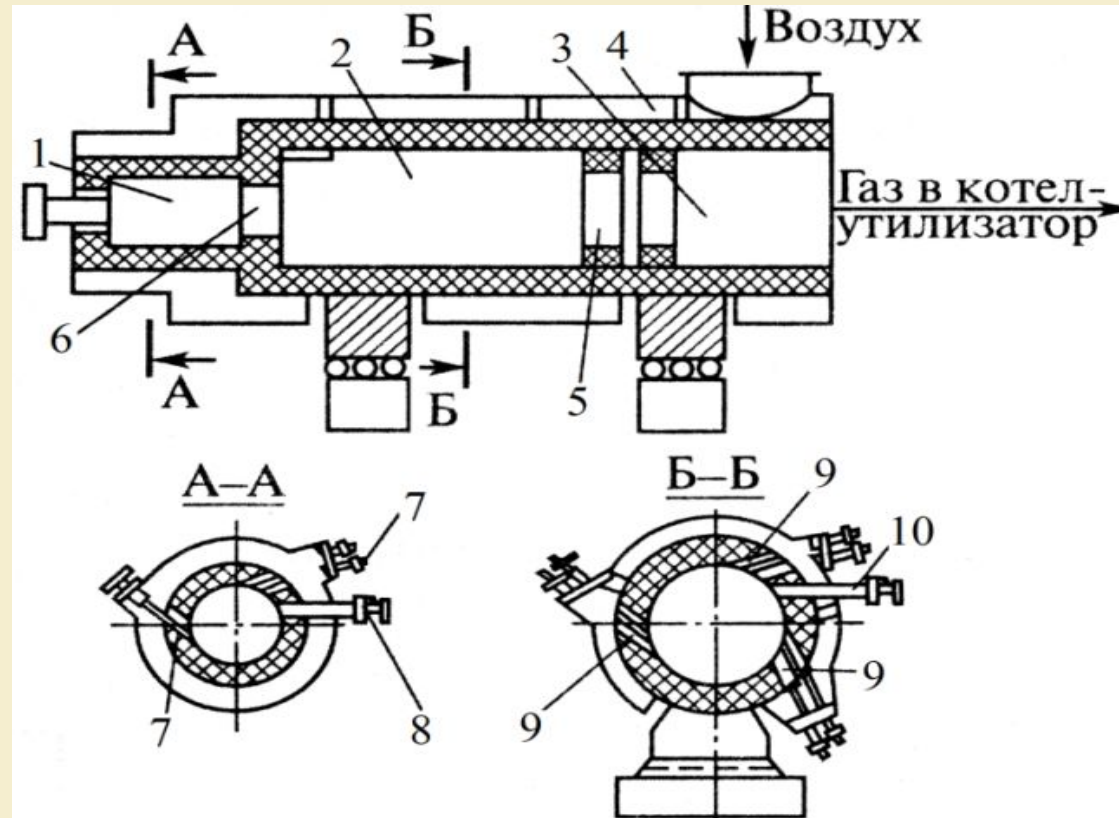
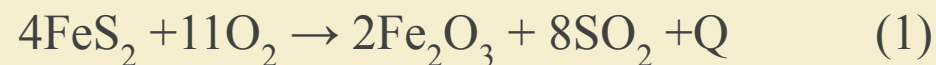


Рис. 7.3 Циклонная печь для сжигания серы:

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

7.5 Получение обжигового газа из колчедана.

Суммарную реакцию обжига колчедана можно представить в виде реакции (1), где $\Delta H = -853,8$ кДж/моль FeS_2 или 7117 кДж/кг.



Фактически она протекает через несколько последовательно-параллельных стадий. Сначала происходит медленная эндотермическая реакция термического разложения дисульфида железа, а затем начинаются сильно экзотермические реакции горения паров серы и окисления сульфида железа FeS .

Часть кислорода воздуха расходуется в реакции на окисление железа и поэтому максимально возможная концентрация диоксида серы в обжиговом газе в этом случае ниже, чем при сжигании серы (около 16% и об.). В состав обжигового газа входит также небольшое количество триоксида серы SO_3 .

Обычно воздух берется в избытке к стехиометрическому количеству, тогда концентрация SO_2 в обжиговом газе будет тем меньше, чем больше коэффициент избытка.

Флотационный колчедан кроме пирита FeS_2 содержит ряд примесей (в частности, соединения мышьяка, селена, теллура, фтора), которые при обжиге переходят в состав обжигового газа в виде оксидов As_2O_3 , SeO_2 , TeO_2 и фторсодержащих газообразных соединений HF , SiF_4 . Наличие этих соединений обуславливает необходимость последующей очистки газа.

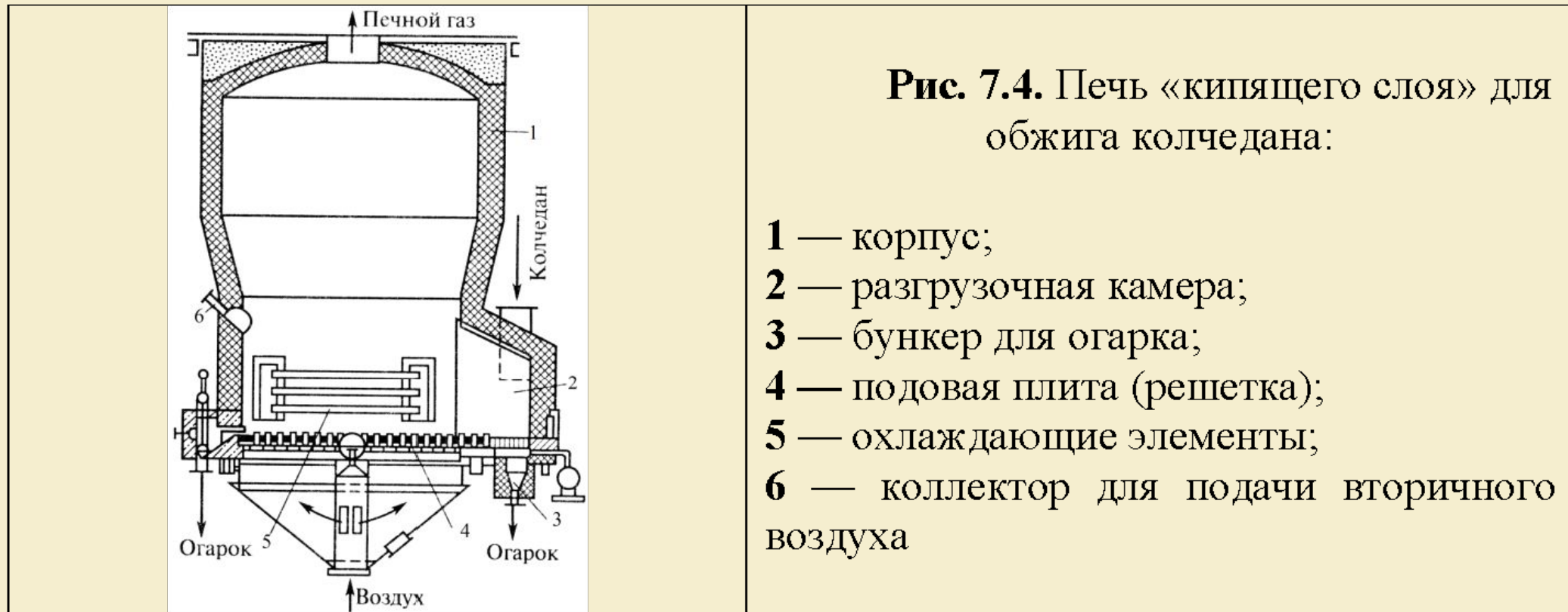
7.5 Получение обжигового газа из колчедана.

Обжиг колчедана — типичный гетерогенный процесс в системе «газ—твердое». Для увеличения скорости процесса стремятся, прежде всего, уменьшить сопротивление диффузионных стадий, т. е. не проводить обжиг колчедана в диффузионной области. Это может быть достигнуто измельчением твердой фазы и интенсивной турбулизацией потока. Наиболее удобным аппаратом для этой цели является печь с псевдоожиженным слоем колчедана (печь «кипящего слоя» КС).

Температура процесса должна быть достаточно большой для обеспечения высокой скорости реакции. Однако проведение обжига при очень высоких температурах может вызвать нежелательный физический процесс спекания частиц горящего материала, приводящий к увеличению их размеров. Температура спекания колеблется в зависимости от состава (сорта) колчедана от 800 до 900 °С. Проведение процесса в адиабатическом режиме привело бы к разогреву до более высоких температур. Поэтому часть теплоты обжига приходится отводить внутри печи.

В псевдоожиженном слое обеспечивается высокая скорость диффузионных и теплообменных процессов (подвод кислорода к поверхности колчедана, отвод диоксида серы в газовый поток, отвод теплоты от поверхности сырья к газовому потоку). Отсутствие тормозящего влияния массо- и теплообмена позволяет проводить обжиг колчедана в таких печах с высокой скоростью. К недостаткам печей КС можно отнести высокую запыленность обжигового газа.

7.5 Получение обжигового газа из колчедана.



Печное отделение включает в себя помимо печи обжига колчедана котел-утилизатор и аппараты для очистки обжигового газа от огарковой пыли.

7.6 Подготовка обжигового газа к контактному окислению.

Обжиговой газ, полученный сжиганием колчедана в печах КС, содержит большое количество огарковой пыли (до 300 г/м^3), соединения мышьяка, селена и фтора. Очистка обжигового газа начинается в печном отделении, где в циклонах и сухих электрофильтрах осаждают огарковую пыль. Затем газ направляют на стадию **мокрой очистки** (в промывное отделение), где из обжигового газа удаляют остатки пыли, каталитические яды (соединения мышьяка и фтора), а также соединения селена.

Наличие в газе пыли, даже в небольших количествах оставшейся после сухой очистки, может привести к повышению гидравлического сопротивления аппаратов и отравлению катализатора соединениями мышьяка, адсорбированными на огарковой пыли. Отравление катализатора произойдет и в том случае, если в газовой фазе останется оксид мышьяка As_2O_3 или соединения фтора (HF и SiF_4). Диоксид селена SeO_2 не является ядом для катализатора контактного окисления, однако он представляет собой ценное исходное сырье для промышленности полупроводников.

Мокрая очистка обжигового газа заключается в промывке его разбавленной серной кислотой. При этом происходит ряд физических процессов: конденсация, абсорбция и т. п.

7.6 Подготовка обжигового газа к контактному окислению.

Суммарная поверхность капель тумана серной кислоты весьма велика, поэтому в них растворяется большое количество As_2O_3 , SeO_2 и других примесей, выделяющихся из газа вместе с туманом в промывных башнях и электрофильтрах. Для того чтобы мокрая очистка прошла эффективно, ее проводят в нескольких аппаратах.

Первая промывная башня — полая, так как в насадочной или тарельчатой колонне контактные элементы будут забиваться осаждающейся пылью (концентрация орошающей кислоты ~ 40% мас.).

Во второй (насадочной) промывной башне происходит укрупнение и частичное осаждение капель тумана (концентрация орошающей кислоты ~ 15% мас.). Окончательно туман улавливают в мокрых электрофильтрах. Для улучшения условий выделения тумана в мокрых электрофильтрах снижают температуру газа и концентрацию орошающей кислоты во второй промывной башне, а после первого электрофильтра пропускают газ через увлажнительную башню, орошаемую очень слабой (5%-ной) серной кислотой. Повышается относительная влажность газа, что приводит к поглощению паров воды каплями тумана и увеличению их размера.

7.6 Подготовка обжигового газа к контактному окислению.

Во второй промывной и в увлажнительной башнях газ полностью насыщается парами воды. Присутствие паров воды в газе приводит к конденсации кислоты в теплообменниках контактного отделения и образованию тумана в абсорбционном отделении. Возможны большие потери серной кислоты с отходящими газами, так как туман очень плохо улавливается в обычной абсорбционной аппаратуре. Этим объясняется необходимость тщательной осушки обжигового газа в очистном отделении. Осушку газа проводят в насадочных башнях, где пары воды абсорбируются концентрированной серной кислотой (90 – 95 % масс.). Содержание влаги в газе, выходящем из сушильных башен, не должно превышать **0,08 г/м³ (0,01%)**.

Подготовка к контактному окислению газа, полученного при сжигании серы, значительно проще. Сера не содержит примесей, которые при ее сжигании могли бы стать каталитическими ядами. Поэтому очистка газа заключается лишь в его осушке и охлаждении до температуры зажигания катализатора. В связи с отсутствием громоздкой очистной аппаратуры схемы производства серной кислоты из серы называют «короткими».

7.7 Контактное окисление диоксида серы.

Реакция (3) окисления сернистого ангидрида $\text{SO}_2 + 0,5\text{O}_2 \leftrightarrow \text{SO}_3 + Q$ (3) характеризуется очень высоким значением энергии активации и поэтому практическое ее осуществление возможно лишь в присутствии катализатора. В промышленности применяются катализаторы на основе пентоксида ванадия V_2O_5 : БАВ (бариевая алюмованадиевая КМ), СВД (сульфованадатдиатомитовая КМ), СВС (сульфованадатсиликогелевая КМ), КС (кипящий слой), в составе которых примерно 8% V_2O_5 , нанесенного на пористый носитель.

Каталитическую активность в этой реакции проявляют и другие соединения, прежде всего платина. Однако платиновые катализаторы чрезвычайно чувствительны даже к следам мышьяка, селена, хлора и других примесей и поэтому постепенно были вытеснены ванадиевыми катализаторами.

Каталитическую активность проявляет также оксид железа (III) Fe_2O_3 , однако лишь в области высоких температур. Каталитической активностью Fe_2O_3 , входящего в состав огарка, можно объяснить наличие в обжиговом газе, выходящем из печей КС, небольших количеств триоксида серы. Реакция окисления диоксида серы — обратимая экзотермическая. При 500 °С тепловой эффект реакции $\Delta H = -94,23$ кДж/моль.

Скорость реакции повышается с ростом концентрации кислорода, поэтому процесс в промышленности проводят при его избытке. Например, при получении серной кислоты из колчедана состав газа, подаваемого на контактное окисление, поддерживают таким (в объемных долях, %): SO_2 — 7-9; O_2 — 9-11; N_2 — 82. Таким образом, для осуществления реакции с высокой скоростью кислород берут почти в трехкратном избытке по отношению к стехиометрическому количеству. Для этого более концентрированный обжиговой газ (14—15% SO_2) разбавляют воздухом перед стадией контактного окисления.

7.7 Контактное окисление диоксида серы.

На выбор температурного режима дополнительно накладываются два ограничения, связанные со свойствами катализатора. Нижней предельной является температура зажигания ванадиевых катализаторов, составляющая в зависимости от конкретного вида катализатора и состава газа 400—440 °С. Верхняя предельная температура составляет 600—650 °С, выше этих температур происходит перестройка структуры катализатора, и он теряет свою активность. В диапазоне температур 400—600 °С процесс стремятся провести так, чтобы по мере увеличения степени превращения температура уменьшалась.

Чаще всего в промышленности используют полочные контактные аппараты с наружным теплообменом. Схема теплообмена предполагает максимальное использование теплоты реакции для подогрева исходного газа и одновременное охлаждение газа между полками (**рис. 7.5**). Одна из важнейших задач, стоящих перед сернокислотной промышленностью,— увеличение степени превращения диоксида серы и снижение его выбросов в атмосферу. Эта задача может быть решена несколькими методами.

Один из наиболее рациональных методов, повсеместно применяемый при производстве серной кислоты — метод двойного контактирования и двойной абсорбции (ДКДА (**рис. 7.5, б**)). Его сущность состоит в том, что реакцию смесь, в которой степень превращения SO_2 составляет 90—95%, охлаждают и направляют в промежуточный абсорбер для выделения SO_3 , что приводит к смещению равновесия реакции (3) вправо. Вновь нагретый реакционный газ снова подают в контактный аппарат, где на одном-двух слоях катализатора достигают 95%-ной степени превращения оставшегося SO_2 . Суммарная степень превращения SO_2 составляет в таком процессе 99,5—99,8%.

7.7 Контактное окисление диоксида серы.

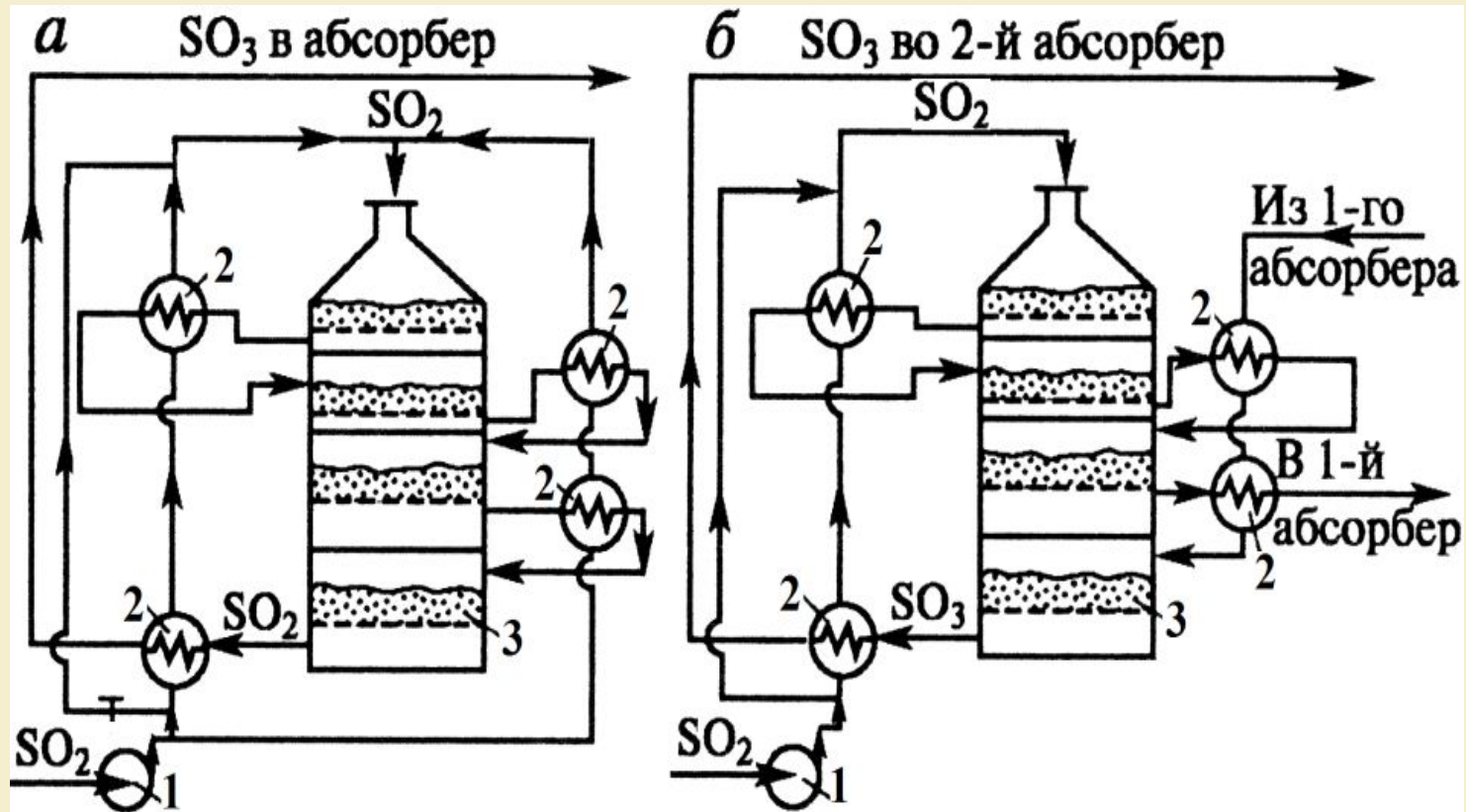


Рис. 7.5. Схемы производства серной кислоты

(а) - по методу одинарного контактирования;

(б) - по методу двойного контактирования и двойной абсорбции.

1 — газодувка; 2 — газовые теплообменники; 3 — контактный аппарат

7.8 Абсорбция триоксида серы.

Последней стадией процесса производства серной кислоты контактным способом является абсорбция триоксида серы из газовой смеси и превращение его в серную кислоту. При выборе абсорбента и условий проведения стадии абсорбции необходимо обеспечить почти 100%-ное извлечение SO_3 из газовой фазы.

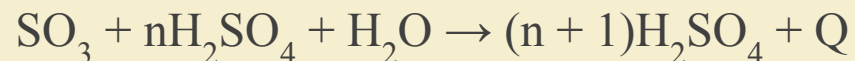
Для полного извлечения SO_3 необходимо, чтобы его равновесное парциальное давление над растворителем было ничтожно малым, при этом будет велика движущая сила процесса абсорбции. Однако в качестве абсорбента нельзя использовать и такие растворы, над поверхностью которых велико равновесное парциальное давление паров воды. В этом случае еще не растворенные молекулы SO_3 будут реагировать с молекулами воды в газовой фазе с образованием паров серной кислоты и быстро с образованием сернокислотного тумана:

$$\text{SO}_{3 \text{ газ}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{ газ}} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_{4 \text{ газ}} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_{4 \text{ туман}} \quad \Delta H < 0.$$

Туман плохо улавливается в обычной абсорбционной аппаратуре и в основном уносится с отходящими газами в атмосферу, при этом загрязняется окружающая среда, и возрастают потери серной кислоты.

7.8 Абсорбция триоксида серы.

Оптимальным абсорбентом является 98,3%-ная серная кислота (техническое название — моногидрат), соответствующая азеотропному составу. Протекающий при этом процесс можно описать уравнением реакции:

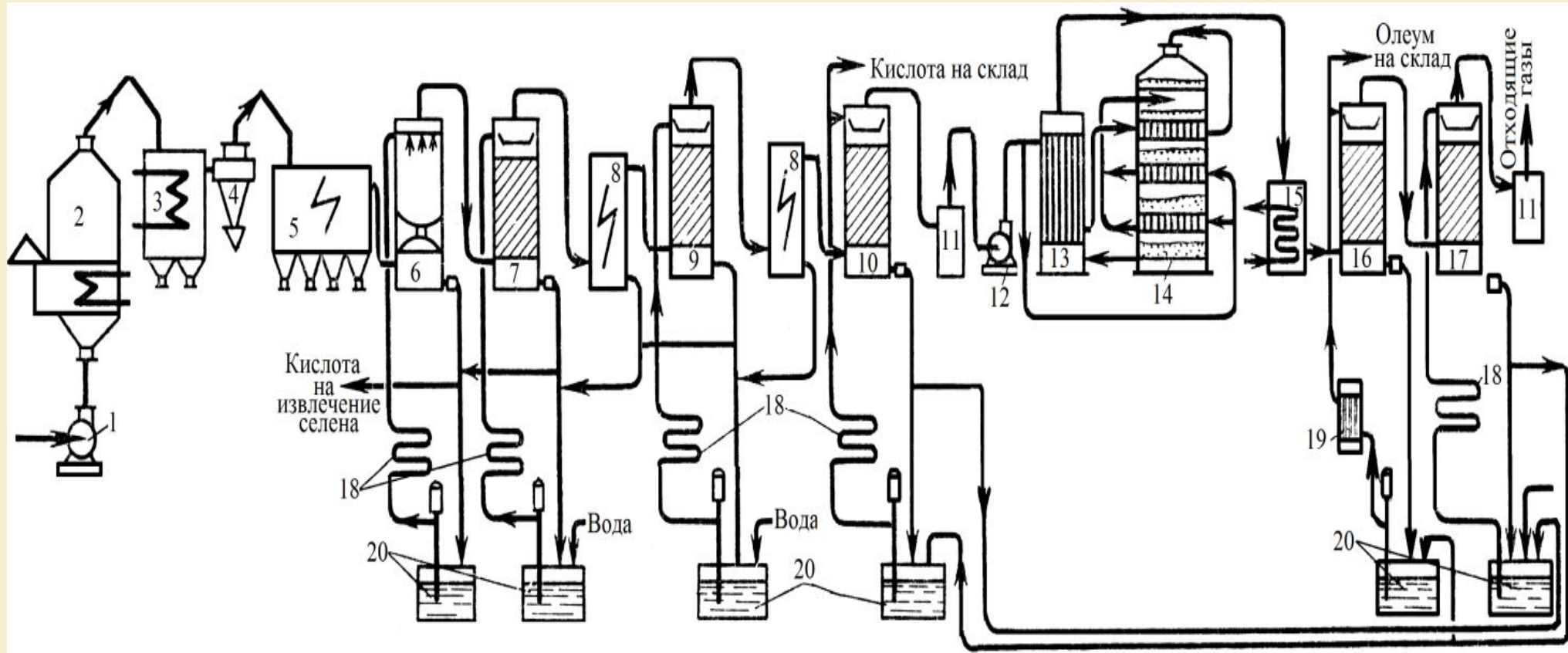


Использование в качестве поглотителя менее концентрированной серной кислоты может привести к образованию сернокислотного тумана, а над 100%-ной серной кислотой или олеумом в паровой фазе довольно велико равновесное парциальное давление SO_3 , поэтому он будет абсорбироваться не полностью. Однако, если в качестве одного из продуктов процесса необходимо получить олеум, можно совместить абсорбцию олеумом (1-й абсорбер) и абсорбцию 98,3%-ной кислотой (2-й абсорбер).

При высоких температурах над 98,3%-ной кислотой может быть значительным парциальное давление паров самой кислоты, что также будет снижать степень абсорбции SO_3 . Ниже 100 °С равновесное давление паров H_2SO_4 очень мало и поэтому может быть достигнута почти 100%-ная степень абсорбции.

В процессе абсорбции SO_3 происходит повышение концентрации кислоты и увеличивается температура. Абсорбцию ведут так, чтобы концентрация H_2SO_4 при однократном прохождении абсорбера повышалась лишь на 1 — 1,5%. Закрепившуюся серную кислоту разбавляют в сборнике до концентрации 98,3%, охлаждают в наружном холодильнике и вновь подают на абсорбцию, обеспечивая высокую кратность циркуляции.

Схема производства серной кислоты из колчедана контактным способом.



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