

Производство серы и серной КИСЛОТЫ

д.т.н. А.Н.Загоруйко
Институт катализа СО РАН

Производство элементарной серы

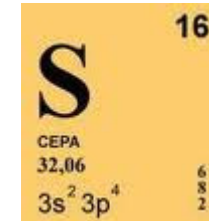
© Some rights reserved by Gord McKenna | Sulphur Block at Shantz, Alberta 2003 | www.flickr.com/photos/gord99/280466011/



Жидкая сера, застывая, кристаллизуется и затем хранится в больших блоках, высотой 25 ft (около 8 м), позднее, по мере необходимости, отгружается из блока для отправки потребителю.

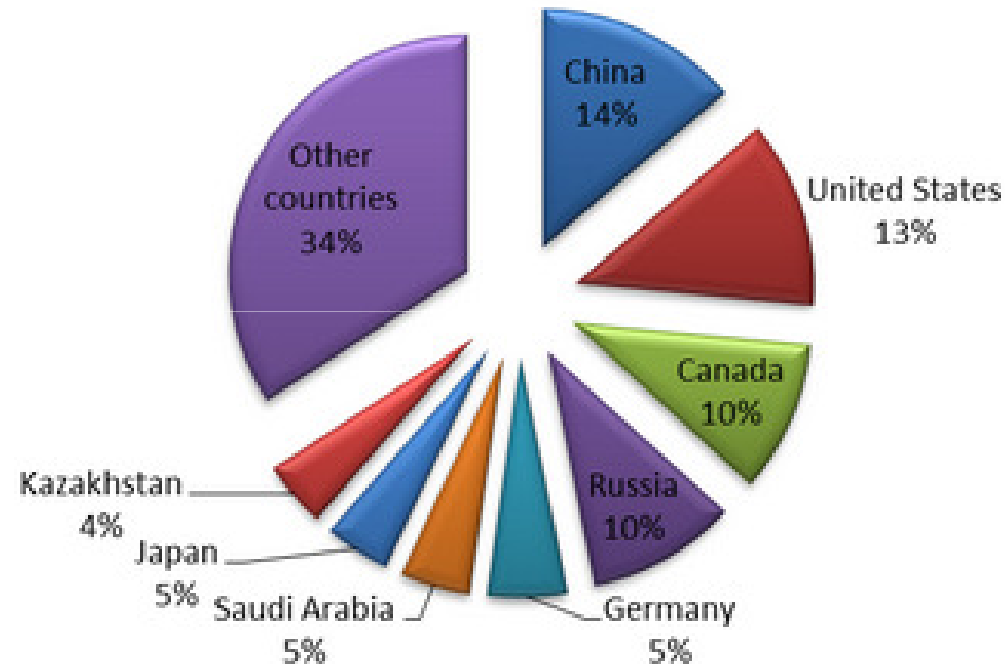
Элементарная сера:

- Известна с доисторических времен;
- У алхимиков олицетворяла «основное начало» горючести;
- Важный компонент биологических систем и оборота элементов в жизненных циклах



Статистика производства серы:

- Мировой объем производства - ~ 70 млн.тонн/год



- Производство в России – 6-7 млн.тонн/год (около 2/3 – на экспорт)

Потребление элементарной серы:

- Более 90% мирового потребления – производство серной кислоты



Источники сырья:

- Природные месторождения элементарной серы (>1.5 млрд. тонн) ↓↓
- Сульфидные руды (пириты) ↓↓
- Сернистые соединения в природном газе (H_2S) ↑↑
- Сернистые соединения в нефти ↑↑
- SO_2 в отходящих газах металлургических предприятий (Норильск)



Перспективные источники:

- Сероводород-содержащая вода (Черное море, геотермальные источники)
- Переработка биогаза

Мировые запасы серы существенно превосходят потребности человечества в обозримом будущем

Технологии производства серы:

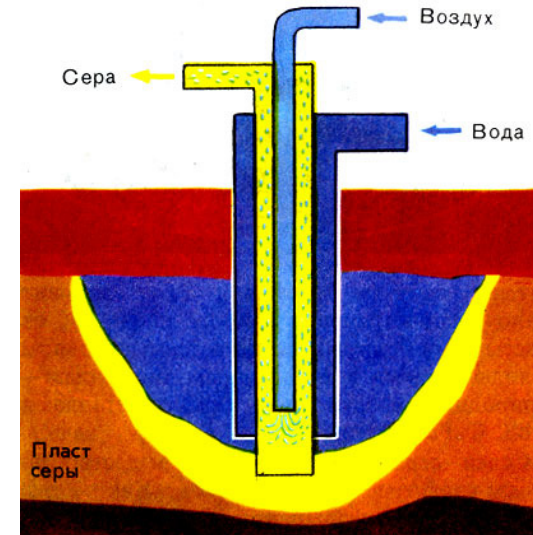
- Добыча и очистка природной элементарной серы
- Получение серы из пиритов
- Получение серы из H_2S
- Получение серы из SO_2

Добыча и очистка природной элементарной серы

- открытая добыча (шахты, открытые карьеры)
- подземная выплавка (Н. Frasch – 1890 г.)



XVI-ый век



очистка серы от примесей –
переплавка и фильтрация

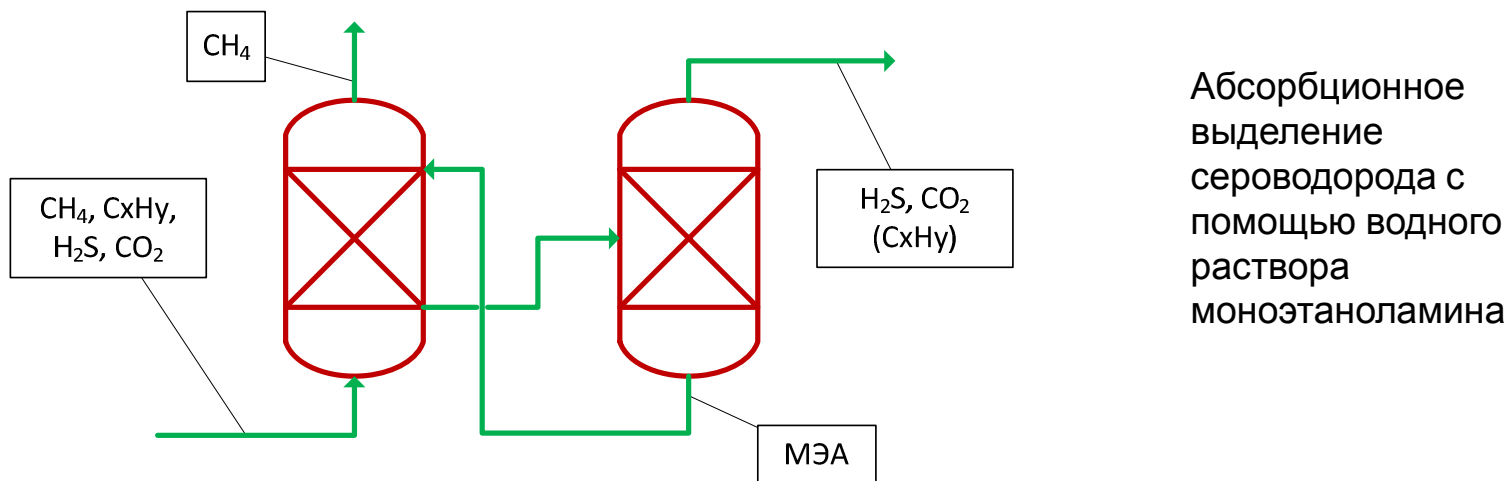
Получение серы из H₂S

Источники сероводорода

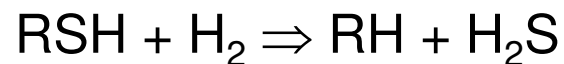
- Переработка природного газа (от 1-3 до 90% об. H₂S)

газ Астраханского месторождения - более 30% H₂S

путные газы Тенгизского нефтяного месторождения – более 40%



- Процессы гидроочистки в нефтепереработке

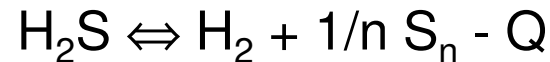


- Геотермальные источники

Получение серы из H₂S

Реакции получения серы из сероводорода

- Разложение сероводорода

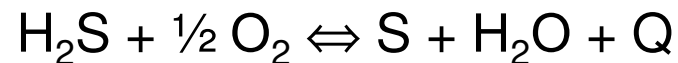


возможность получения водорода

равновесные ограничения – для эффективного протекания реакции нужна высокая температура

(конверсия 10% - ~700°C, полная конверсия – более 2000°C)

- Окисление сероводорода

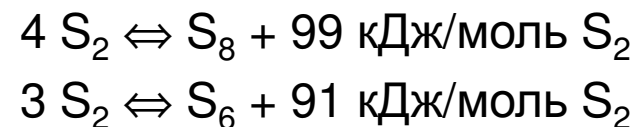
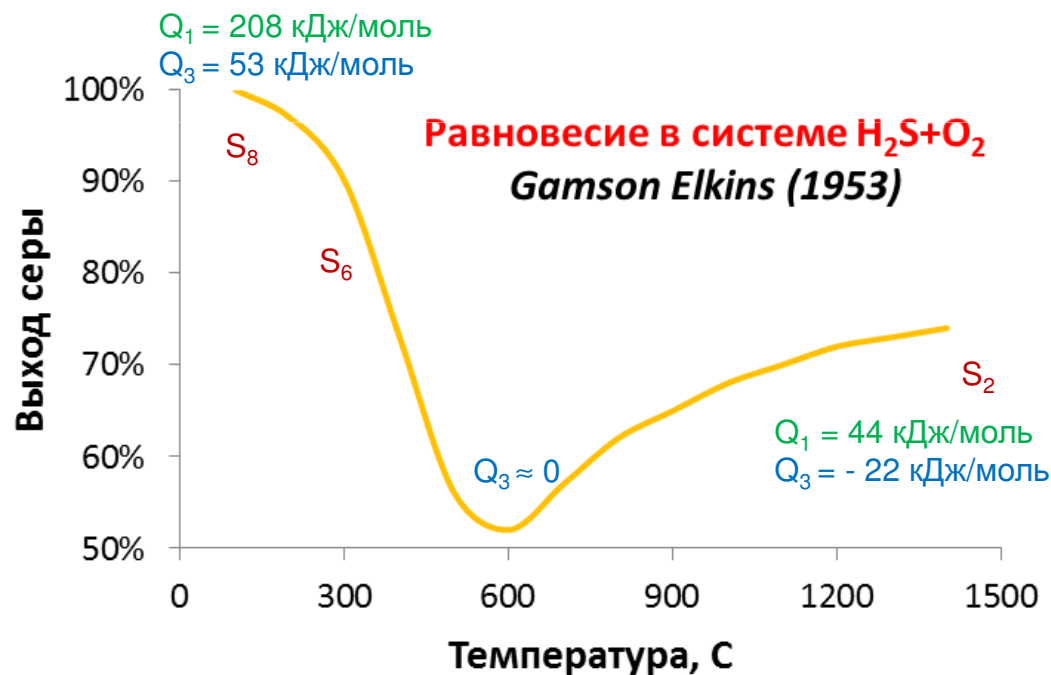
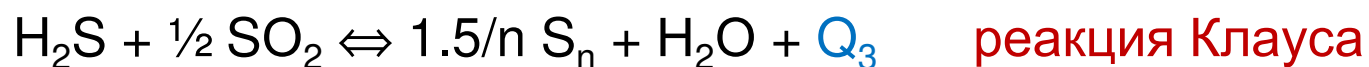
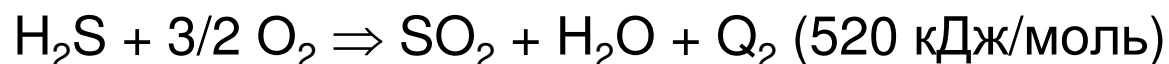
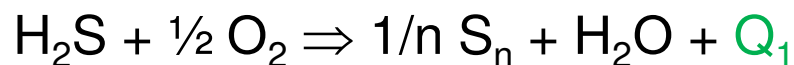


экзотермическая реакция – положительный энергетический баланс

Основной реакционный путь производства серы

Получение серы из H₂S

Окисление сероводорода кислородом воздуха



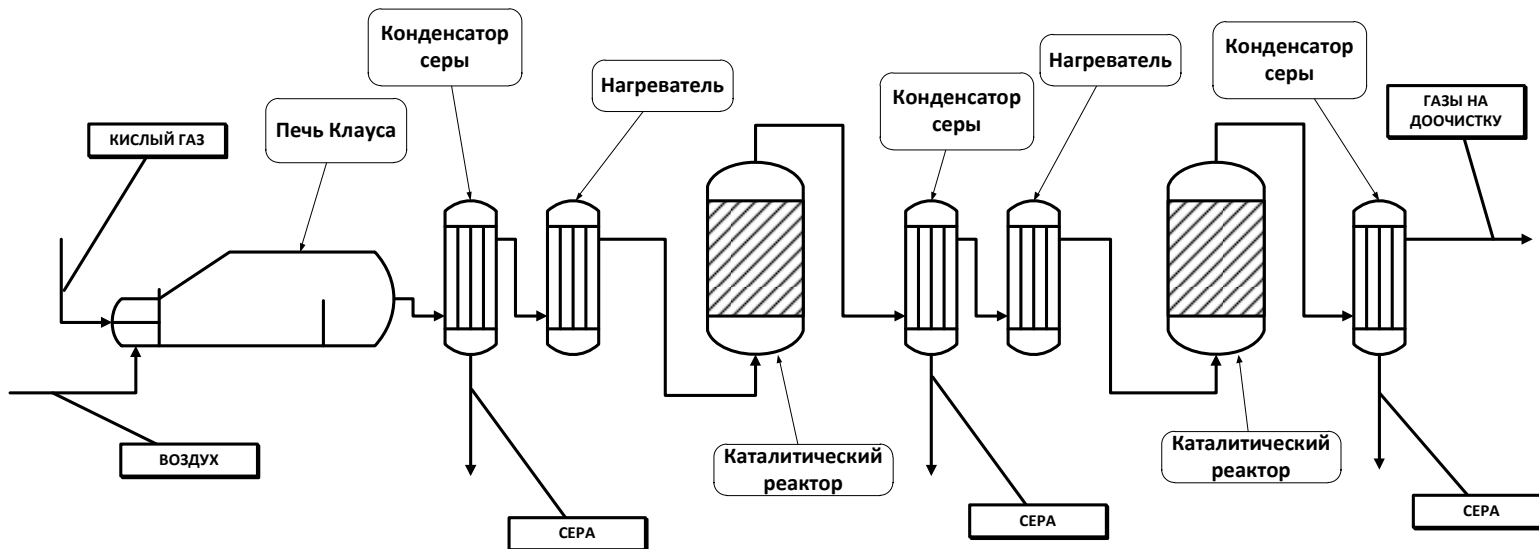
Равновесия в системе определяются равновесиями в реакции Клауса с учетом аллотропных переходов

Сильно экзотермический обратимый процесс, ограниченный выход серы

Процесс Клауса

Основная технология производства серы

- Карл Ф.Клаус – процесс окисления сероводорода на бокситном катализаторе (1882)
- IG Farbenindustrie – модифицированный процесс Клауса (1932)



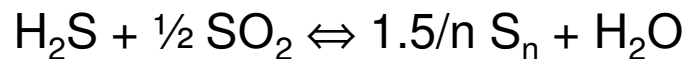
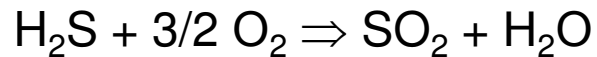
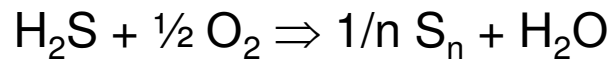
Некаталитическая горелка + 2-3 каталитических ступени
+ доочистка + дожиг

Процесс Клауса

Печь Клауса

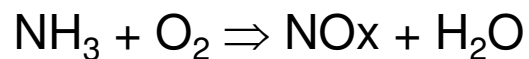
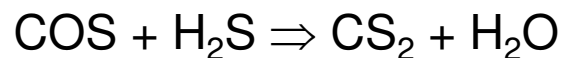
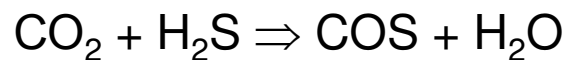
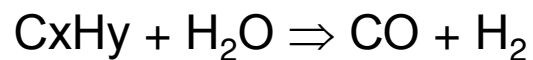
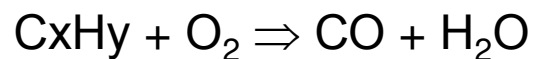
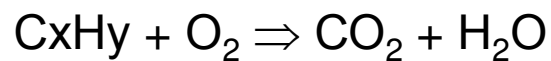
Гомогенное окисление кислого газа кислородом воздуха
900-2000°C

Целевые реакции



Выход серы 60-65%

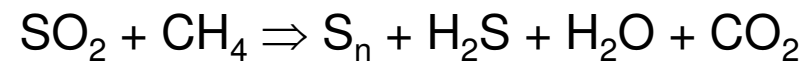
Побочные реакции



...



Производство серы из SO₂



(...+COS/CS₂ + CO/H₂)

Аналогичный состав продуктов

Процесс Клауса

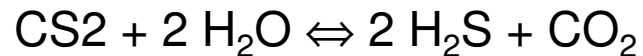
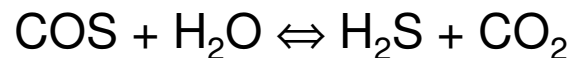
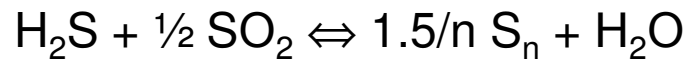
Каталитические стадии

Равновесие: желательно снижение температуры

Проблема: конденсации серы (Тр 180-270°C), дезактивация катализатора

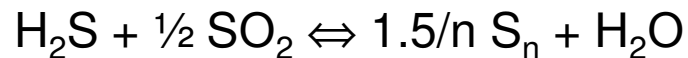
Решение: многостадийный процесс (2-3 стадии)

1-ый реактор 270-350°C



Степень извлечения серы до 85-90%

2-ой реактор – 230-270°C



Степень извлечения серы до 96%

3-ий реактор – 180-220°C

Степень извлечения серы до 98%



Катализаторы

- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
- TiO_2
- V_2O_5

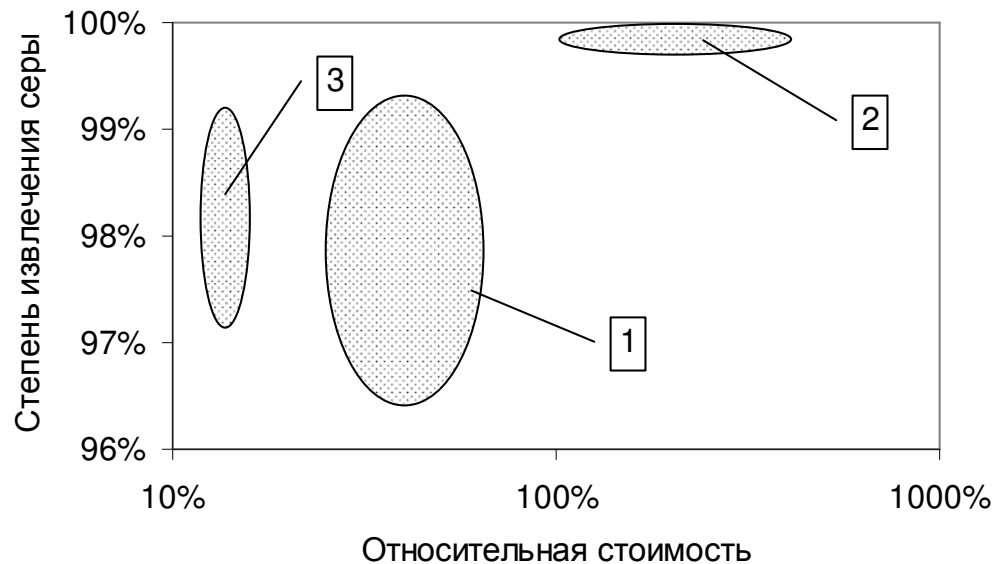


Реальная степень извлечения серы – 90-96%

Проблема: поддержание соотношения $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2 = 2$

Процессы доочистки хвостовых газов установок Клауса

1. Реакция Клауса при низкой температуре (120-140°C) с конденсацией/адсорбцией серы – **Sulfreen**
2. Процессы с гидрированием SO_2 , COS/CS_2 , S до H_2S с рециклом сероводорода в «голову» процесса - **SCOT**
3. Процессы селективного окисления H_2S в серу (180-250°C, катализатор FeOx) – **SuperClaus, ИК**



Реактор селективного окисления сероводорода на Омском НПЗ (разработка ИК СО РАН)

Процессы дожигания хвостовых газов установок Клауса

Окисление H_2S , S , COS , CS_2 в избытке воздуха в SO_2

- гомогенное сжигание (печь дожигания)
- каталитические процессы



Грануляция и складирование серы



© Some rights reserved by Gerd McKenna | Sulphur Block at Shantz, Alberta 2003 | www.flickr.com/photos/gord99/280466011/
Жидкая сера, застывая, кристаллизуется и затем хранится в больших блоках высотой 25 ft (около 8 м), позднее, по мере необходимости, отрубаются из блока для отправки потребителю.

Производство серной КИСЛОТЫ

История промышленного производства:

- Известна очень давно (более 1000 лет)
- С XV века – сухая перегонка железного купороса;
- Первый завод – 1740 г. (Англия) – нагревание смеси серы и селитры в присутствии воды;

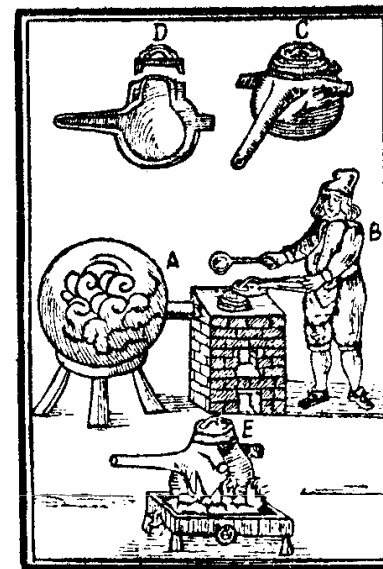
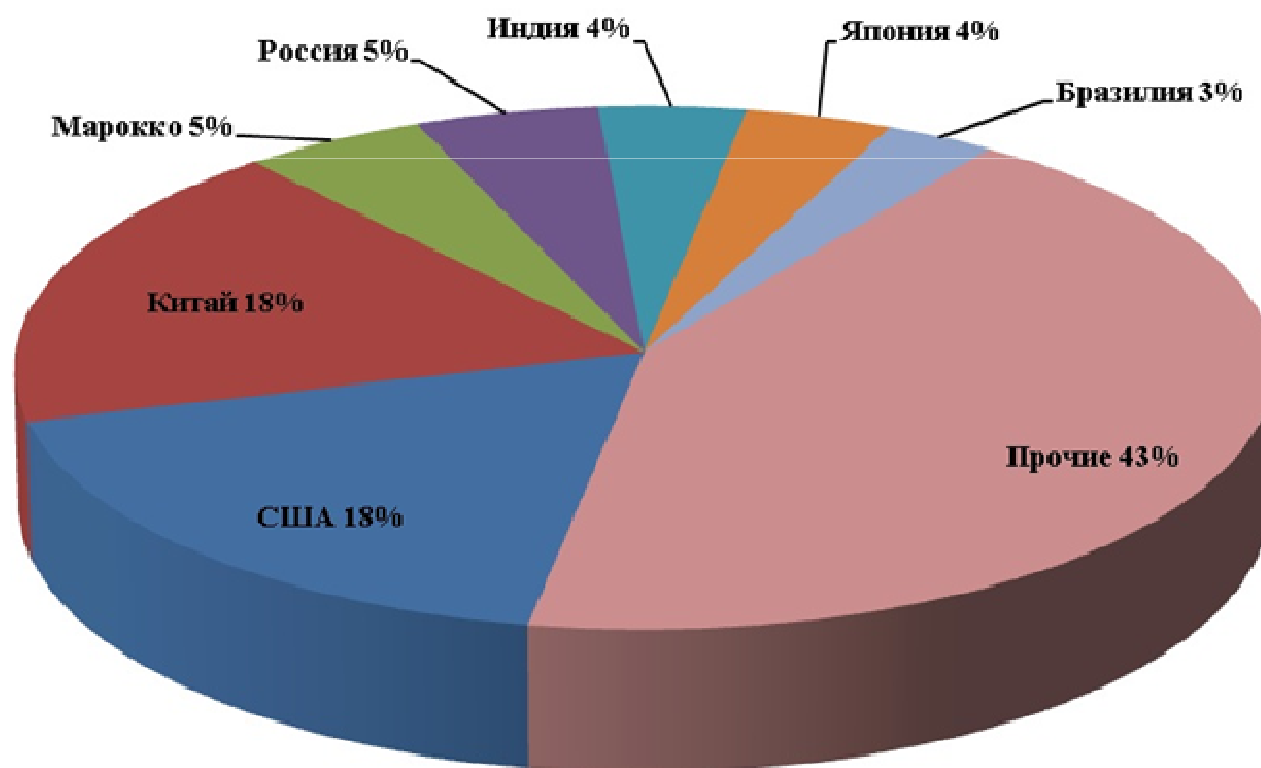


Рис. VIII-23. Получение серной кислоты в XVI веке.

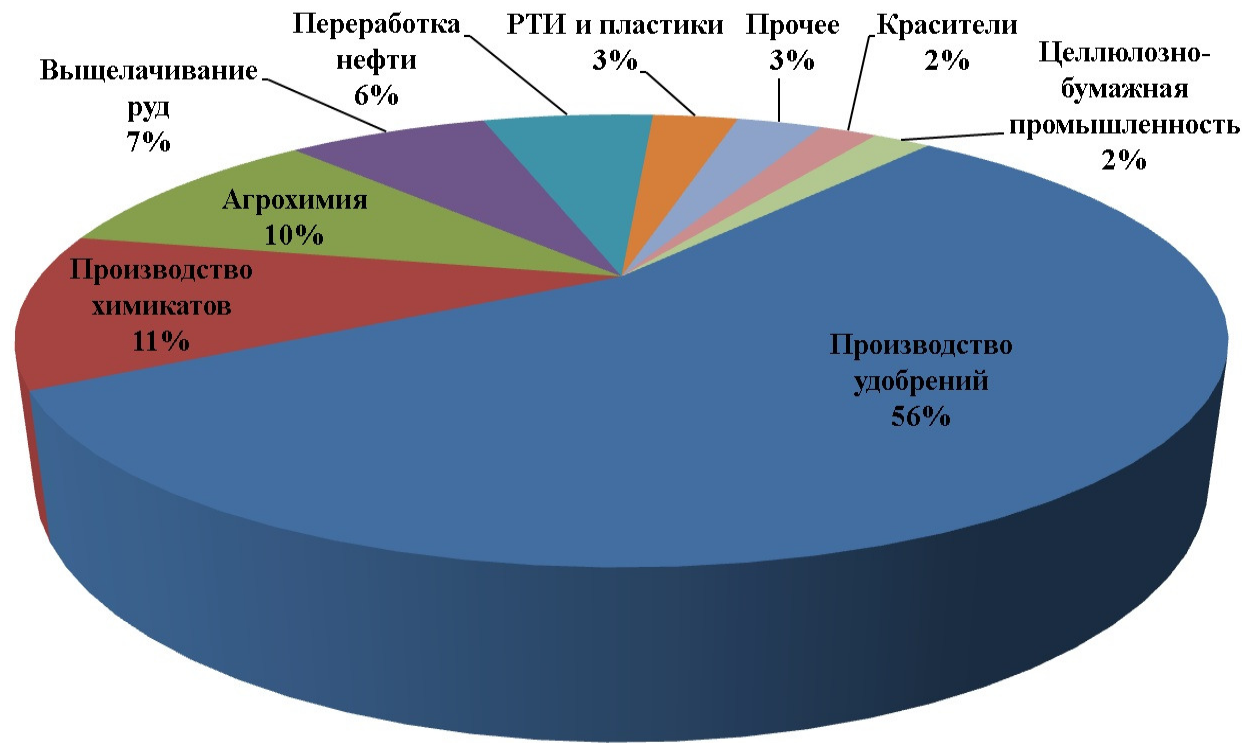
- С конца XIX века – окисление SO_2 оксидами азота
 $SO_2 + NO_2 \Rightarrow SO_3 + NO$ (нитрозный метод);
- 1831 г. (Англия) – окисление SO_2 на Pt катализаторе;
- 1931 г. (Г.К.Боресков, СССР) – ванадиевые катализаторы окисления диоксида серы.

Производство серной кислоты

- Общее производство в мире – более 200 млн.тонн/год
- Более 1500 промышленных установок



Области применения:



В XX-ом веке – индикатор развития экономики

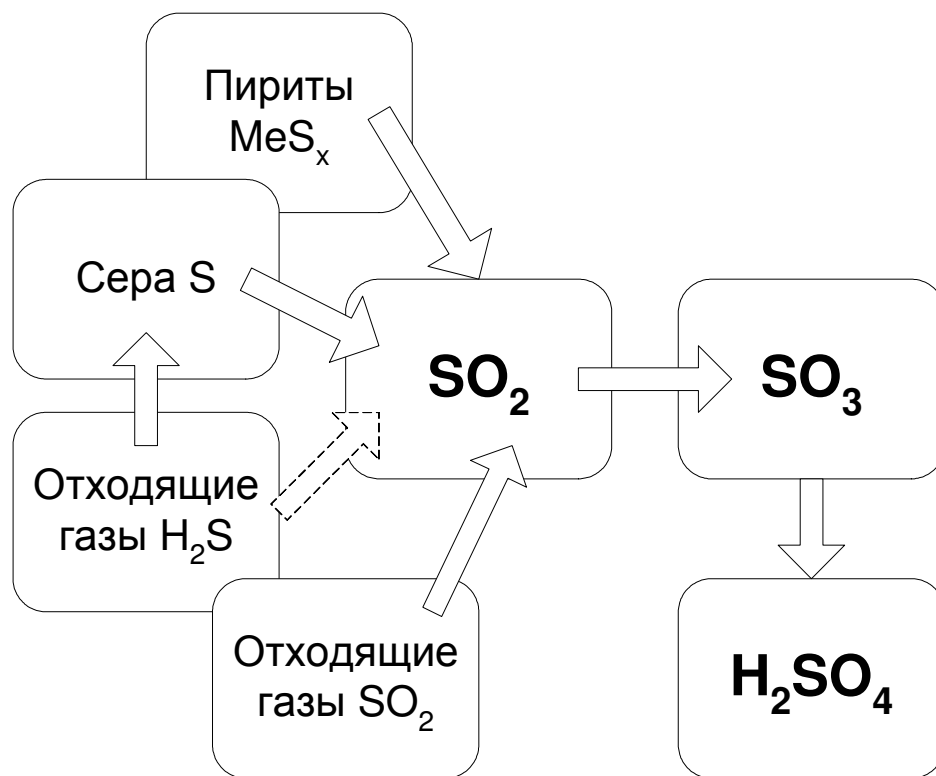
Источники сырья:

Сырье:

- Пириты, колчедан и пр. ↓
- Элементарная сера – природная и газовая ↑ ~80%
- Диоксид серы, сероводород (отходящие газы) ↑

Тенденция - снижение целенаправленной добычи сырья,
расширение использования отходящих газов
нефте/газопереработки и металлургии

Общая схема производства серной кислоты



Получение диоксида серы.

Подготовка газа.

Окисление диоксида серы.

Абсорбция триоксида серы.

Доочистка отходящих газов.

Хранение и транспортировка сырья и продуктов

Получение диоксида серы

- Сжигание серы $S + O_2 \Rightarrow SO_2$
- Обжиг пиритов $FeS_2 + O_2 \Rightarrow Fe_3O_4 + SO_2$
- Окисление сероводорода
- Отходящие газы металлургии, нефтепереработки, газы ТЭЦ и пр.

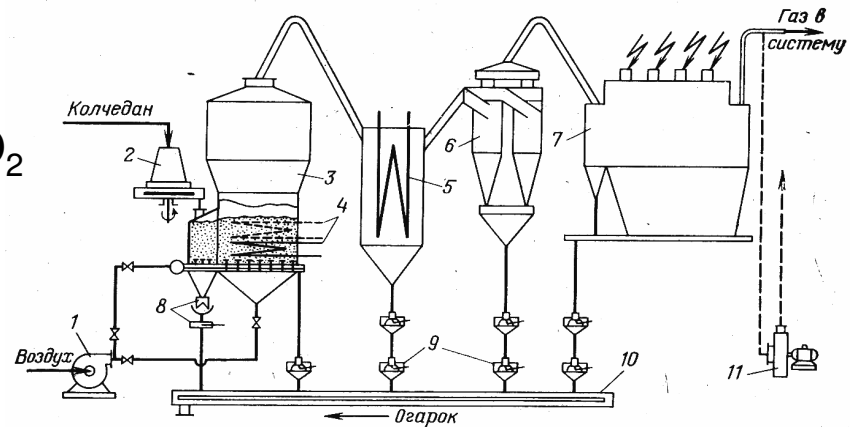


Рис. 3-16. Типовая схема печного агрегата:
1 — вентилятор; 2 — тарельчатый питатель; 3 — печь КС; 4 — охлаждающие элементы; 5 — котел-утилизатор; 6 — блок циклонов; 7 — электрофильтр; 8 — разгрузочное устройство; форкамеры (секторный и дроссельный затворы); 9 — клапанные разгрузочные устройства; 10 — скребковый конвейер; 11 — пусковой дымосос.

Специфические проблемы

- газы окисления пиритов и металлургические отходящие газы — пыль и нежелательные примеси
- отходящие газы нефтепереработки и газы ТЭЦ — высокая влажность, невозможность сведения «водного баланса»
(для получения концентрированной кислоты в исходном газе должно быть $C_{SO_2} \geq C_{H_2O}$)

Подготовка газа

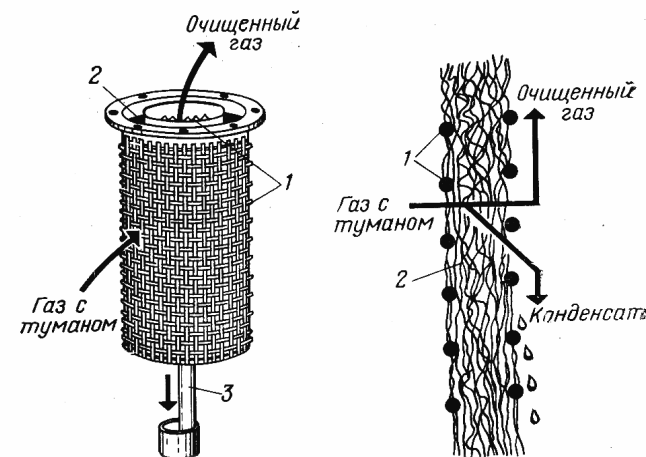
- удаление пыли;
- удаление брызг и тумана серной кислоты;
- удаление токсичных примесей и каталитических ядов;
- осушка газа.

Пыль: исходное содержание до 300-1000 мг/м³, удаление – циклоны, электрофильтры, фильтры

Туман и брызги образуются при снижении температуры газа, удаление – фильтры, электрофильтры

Каталитические яды и токсичные примеси – мышьяк, селен и фтор (металлургические газы, обжиговые газы, природная сера). Удаление As_2O_3 и SeO_2 , SiF_4 – растворение в H_2SO_4 (абсорбция в промывных башнях).

Осушка газа – промывка газов концентрированной кислотой, конденсация воды при пониженной температуре



Окисление SO₂

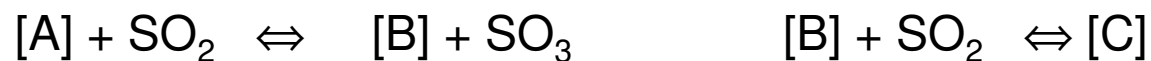


Катализаторы



Активный компонент – расплав $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$

Механизм



где [A], [B], [C] – комплексы пятивалентного ванадия
([A] соответствует $\text{V}_2^{5+}\text{O}_2^{2-}$, [B] - $\text{V}_2^{5+}\text{O}^{2-}$, [C] - $\text{V}_2^{5+}\text{SO}_3^{2-}$).

Кинетика (уравнение Борескова – Иванова)

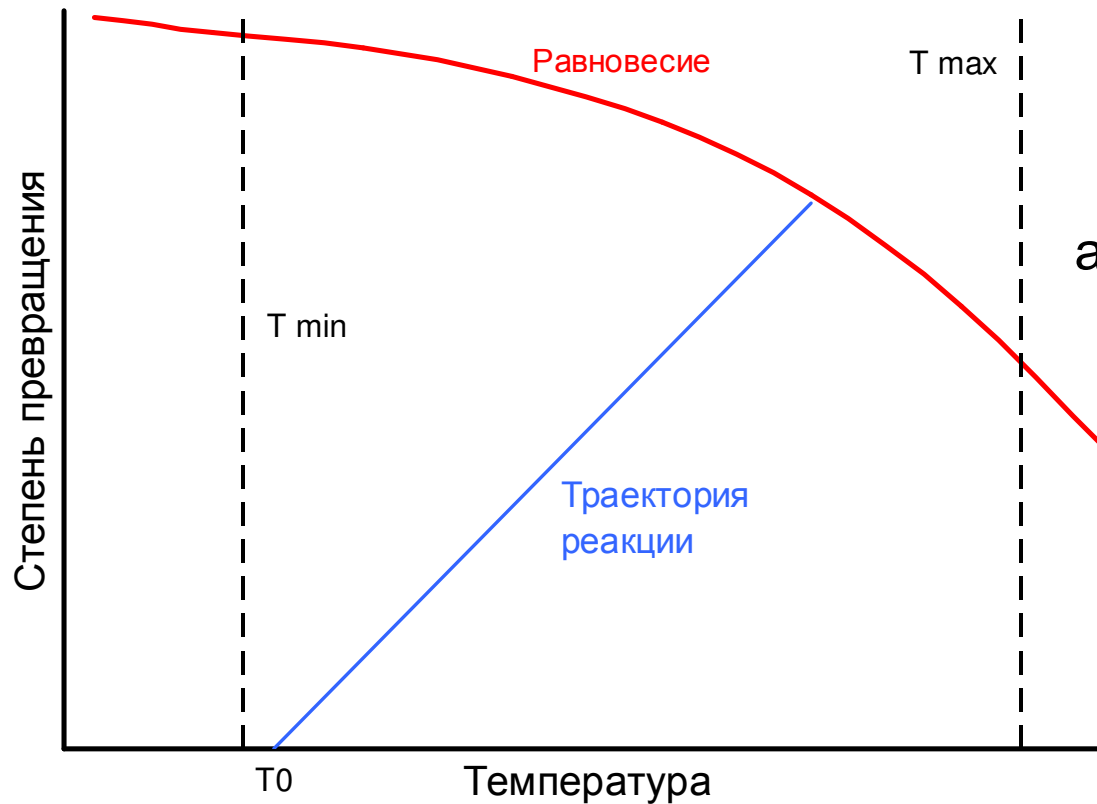
$$w = k * \exp(-E / RT) * P_{\text{O}_2} \frac{P_{\text{SO}_2}}{P_{\text{SO}_2} + AP_{\text{SO}_3}} \left(1 - \left(\frac{P_{\text{SO}_3}}{P_{\text{SO}_2} P_{\text{O}_2}^{1/2} K_p}\right)^2\right)$$



Г.К.Боресков

Окисление SO₂

Проблема: реакция обратима и экзотермична



$T = T_0 + \Delta T_{ad} \cdot x$
адиабатический разогрев

$$\Delta T_{ad} = \frac{QC_{SO_2}}{C_P}$$

Пути смещения равновесия при окислении SO_2

Снижение температуры и вывод SO_3 из состава реакционной смеси

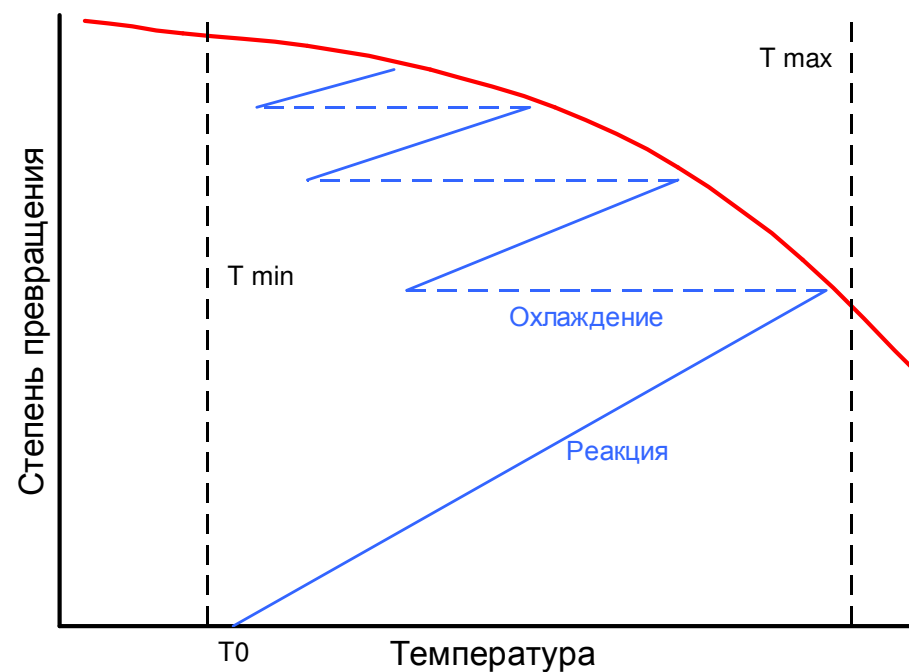
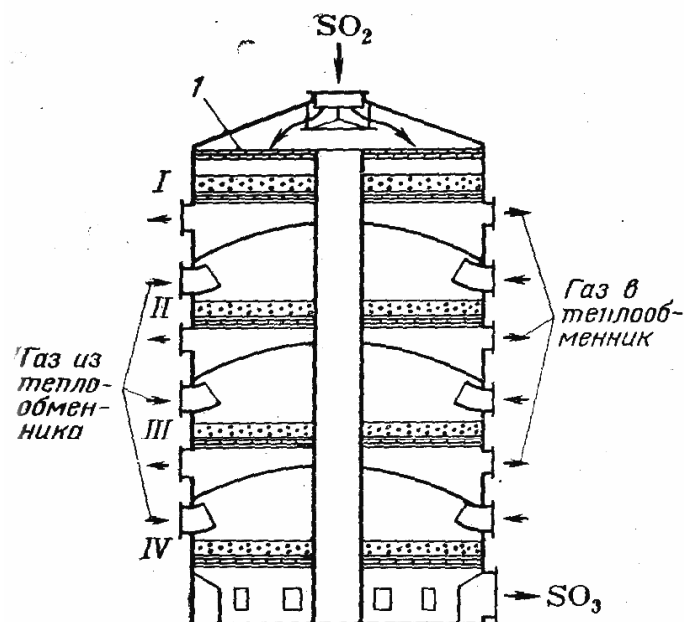
Снижение входной температуры газа ведет к росту конверсии, но:

- снижается скорость реакции
- температура плавления активного компонента – не ниже 360°C ;
- дезактивация катализатора за счет образования кристаллической фазы V^{4+} при пониженных температурах

Пути повышения конверсии диоксида серы:

- ведение реакции в нескольких слоях катализатора с промежуточным теплоотводом
- промежуточная абсорбция SO_3

Ведение реакции в нескольких слоях катализатора с промежуточным теплоотводом



Температура в каждом слое: от 360-380 С до 600-650 С

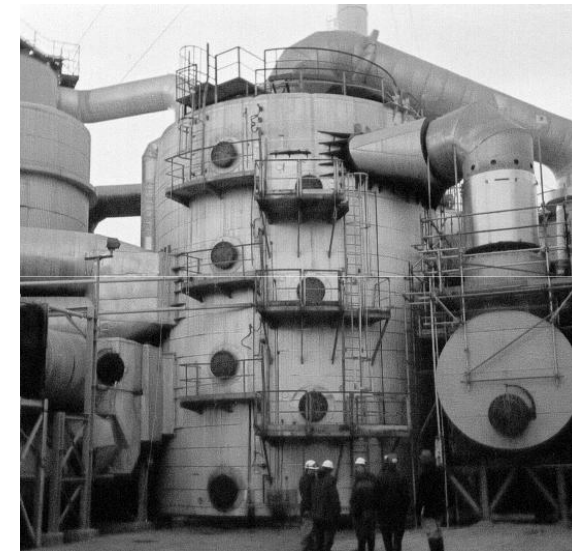
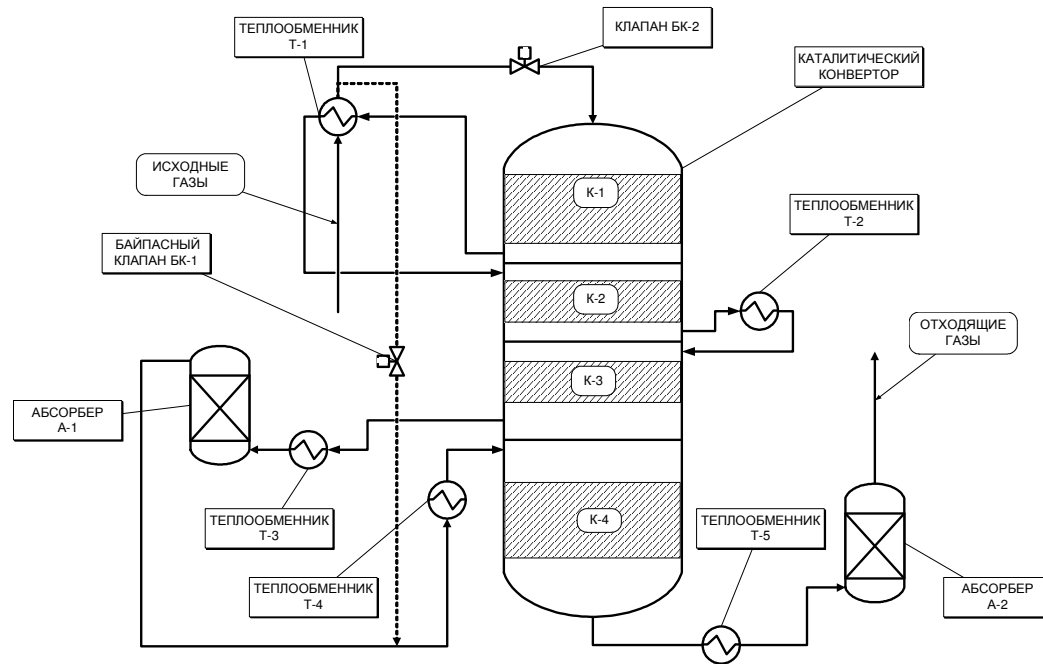
Достижимый уровень конверсии: без теплоотвода – 60-75%; с теплоотводом – до 96-98%;

Варианты теплоотвода: внутренние и внешние теплообменники; ввод холодного газа; кипящий слой катализатора.

Промежуточная абсорбция триоксида серы

Процесс ДК/ДА (двойное контактирование / двойная абсорбция)

сдвиг равновесия за счет вывода SO_3



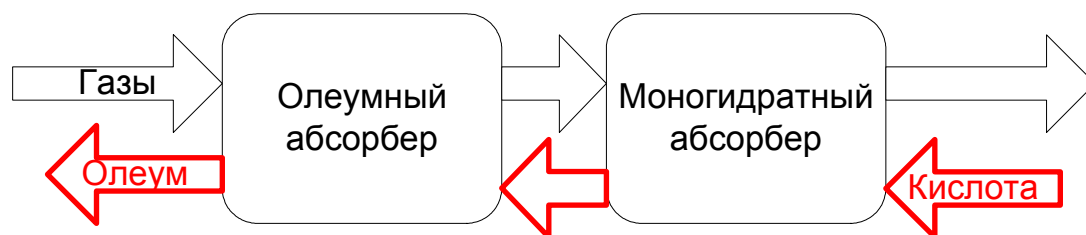
Достижимый уровень конверсии: до 99.9-99.95%

Стадия абсорбции триоксида серы



Реально: абсорбция не водой, а кислотой с получением концентрированной кислоты или олеума.

Двухстадийная противоточная схема:



Газы с высоким содержанием воды – парциальная конденсация паров кислоты

Стадия доочистки отходящих газов

Реальный уровень выбросов SO_2 – не ниже 300-500 ppm

Современные требования – до 50 ppm

Способы доочистки:

- абсорбция SO_2 раствором известняка
- абсорбция аммиачной водой

Проблемы:

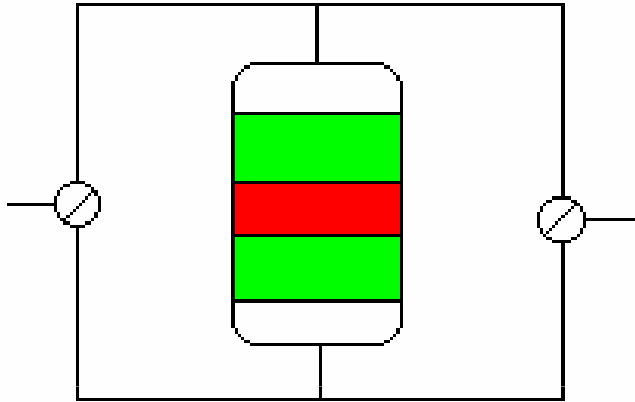
- относительно высокая капитальная стоимость (до 25% от стоимости основной установки)
- потребление реагентов и химикатов
- образование побочных отходов

Типичный вид сернокислотных установок



Реверс-процесс окисления диоксида серы

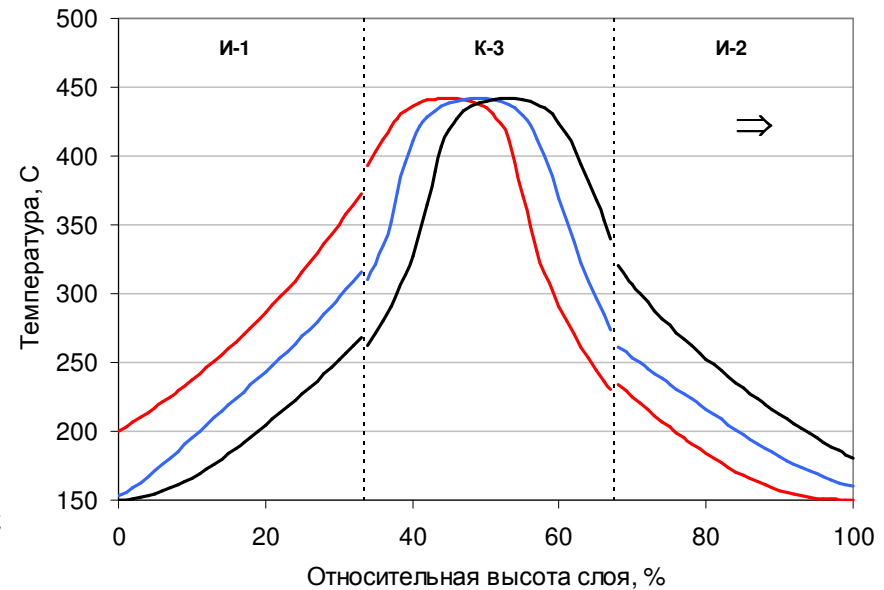
Разработка ИК СО РАН (~1982 г.)



Принцип – периодический реверс потока реакционной смеси

Достоинства:

- снижение капитальной стоимости установок (за счет минимизации теплообменной инфраструктуры)
- снижение энергоемкости и эксплуатационных расходов
- высокая стабильность работы при переработке газов с переменными параметрами (температура, состав, расход)



Реверс-процесс окисления диоксида серы

В эксплуатации находятся около 20 промышленных установок мощностью до 100 тыс.м³/час

(Россия, СНГ, Япония, Китай, Болгария, Австралия)



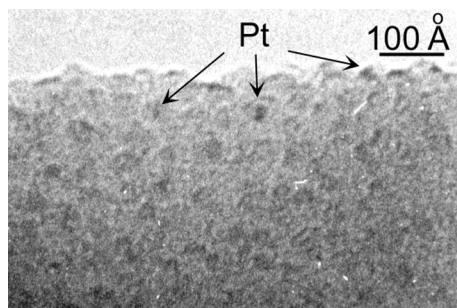
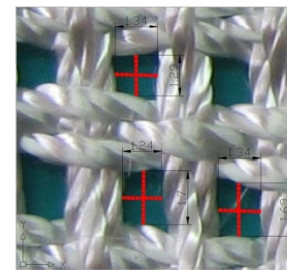
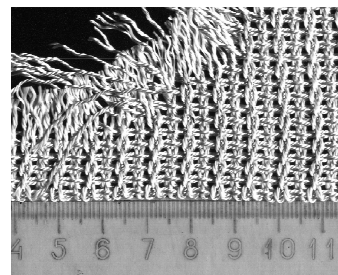
Общий объем производства серной кислоты – более 1 млн.тонн в год

Новые катализаторы

Перспективные направления разработок:

- Снижение минимальной рабочей температуры (сейчас – 360°C) ⇒ повышение конверсии
- Повышение предела термостойкости катализатора (сейчас – не более 650 °C) ⇒ повышение производительности установок за счет роста максимально допустимой исходной концентрации SO₂ (сейчас 12-14%)

Pt-содержащие катализаторы на Zr-Si стекловолокнистой основе (ИК СО РАН)



Активный компонент – наноразмерные кластеры Pt^{δ+}

Минимальная рабочая температура – 330-350°C

Повышенная термостойкость (650-700°C)

Доказанная стабильность при эксплуатации