



ИнфоМайн 

Объединение независимых экспертов в области минеральных ресурсов,
металлургии и химической промышленности

Обзор рынка серной кислоты в СНГ

*Издание 7-ое,
дополненное и переработанное*

Демонстрационная версия

**Москва
Июль, 2012**

СОДЕРЖАНИЕ

Аннотация	8
ВВЕДЕНИЕ	9
I. Технология производства серной кислоты и используемое в промышленности сырье	11
I.1. Способы производства серной кислоты.....	11
<i>А. Сжигание серы:</i>	<i>11</i>
<i>Б. Обжиг сульфидов металлов</i>	<i>13</i>
<i>В. Восстановление гипса или ангидрита</i>	<i>14</i>
I.2. Основные поставщики сырья для производства серной кислоты.....	17
I.3. Направления и объем поставок сырья.....	23
II. Производство серной кислоты в странах СНГ	29
II.1. Качество выпускаемой продукции.....	29
II.2. Объем производства серной кислоты в СНГ	31
II.3. Предприятия-производители серной кислоты в России	38
II.4. Текущее состояние крупнейших производителей серной кислоты РФ ...	47
II.4.1. <i>ОАО «Аммофос» (г. Череповец, Вологодская обл.)</i>	<i>47</i>
II.4.2. <i>ООО «Балаковские минеральные удобрения» (г. Балаково, Саратовская обл.)</i>	<i>54</i>
II.4.3. <i>ОАО «Воскресенские минеральные удобрения» (г. Воскресенск, Московская обл.)</i>	<i>59</i>
II.4.4. <i>ООО «ПГ «Фосфорит» (г. Кингисепп, Ленинградская обл.)</i>	<i>64</i>
II.4.5. <i>ОАО «Среднеуральский медеплавильный завод» (г. Ревда, Свердловская обл.)</i>	<i>68</i>
II.5. Предприятия – производители серной кислоты на Украине.....	73
III. Экспорт-импорт серной кислоты	79
III.1. Экспорт-импорт серной кислоты в РФ.....	79
III.2. Тенденции и особенности экспортно-импортных поставок российской серной кислоты	81
III.3. Основные направления экспортно-импортных поставок серной кислоты в РФ	84
III.4. Крупнейшие зарубежные покупатели российской серной кислоты в 2007-2011 гг.	87
III.5. Тенденции и особенности экспортно-импортных поставок серной кислоты на Украине.....	89

IV. Обзор цен на серную кислоту	93
IV.1. Внутренние цены на серную кислоту в России.....	93
IV.2. Динамика экспортно-импортных цен в РФ	97
IV.3. Динамика экспортно-импортных цен на Украине	100
V. Потребление серной кислоты в СНГ	103
V.1. Баланс потребления серной кислоты в РФ.....	103
V.2. Баланс потребления серной кислоты на Украине	104
V.3. Структура потребления серной кислоты в РФ	105
V.4. Основные отрасли и предприятия-потребители товарной серной кислоты	107
V.4.1. Химическая и нефтехимическая промышленность	111
V.4.2. Цветная металлургия	114
V.4.3. Черная металлургия	117
V.5. Способы переработки и утилизации избытков серной кислоты	120
V.5.1. Технология производства фосфорсодержащих удобрений	120
V.5.2. Технология производства медного купороса	122
V.5.3. Технология производства искусственного гипса	123
VI. Транспортировка серной кислоты в РФ.....	124
VII. Прогноз развития рынка серной кислоты в РФ на период до 2020 г.	126
Заключение.....	129
Приложение 1. Внутризаводское потребление серной кислоты по предприятиям-изготовителям РФ в 2009 г. (в пересчете на моногидрат).....	130
Приложение 2. Адресная книга крупнейших предприятий-производителей серной кислоты РФ	133
Приложение 3. Адресная книга крупнейших предприятий – потребителей серной кислоты РФ	135

Список таблиц

Таблица 1. Способы производства и мощности предприятий по выпуску серы в СНГ	17
Таблица 2. Направления поставок сырья крупнейшим производителям серной кислоты СНГ	24
Таблица 3. Объемы поставок сырья производителям серной кислоты РФ в 2009-2011 гг., тыс. т.....	26
Таблица 4. Импорт серы производителями серной кислоты Украины в 2009-2011 гг., тыс. т.....	27
Таблица 5. Требования к качеству серной кислоты (согласно ГОСТ 2184-77)..	29
Таблица 6. Требования к качеству серной кислоты марки «К» (согласно ТУ 113-08-617-87)	30
Таблица 7. Производство серной кислоты в странах СНГ в 1994-2011 гг., тыс. т	33
Таблица 8. Структура производства серной кислоты в РФ в 1997-2011 гг., % .	38
Таблица 9. Производство серной кислоты в 1997-2011 гг. (тыс. т) и мощности предприятий РФ (по состоянию на 01.01.2012)	39
Таблица 10. Производство серной кислоты и загрузка мощностей крупнейших производителей РФ в 2011 г., %	43
Таблица 11. Поставки сырья в ОАО «Аммофос» в 2007-2011 гг., тыс. т.....	49
Таблица 12. Поставки серной кислоты в ОАО «Аммофос» в 2006-2011 гг., тыс. т	51
Таблица 13. Основные потребители серной кислоты производства ОАО «Аммофос» в 2007-2011 гг., тыс. т	52
Таблица 14. Поставки серной кислоты в ООО «БМУ» в 2007-2011 гг., тыс. т ..	55
Таблица 15. Поставки серы в ООО «БМУ» в 2007-2011 гг., тыс. т	56
Таблица 16. Основные потребители серной кислоты и олеума ООО «БМУ» в 2007-2011 гг., тыс. т	57
Таблица 17. Поставки серы в ОАО «Воскресенские минеральные удобрения» в 2007-2011 гг., тыс. т	61
Таблица 18. Основные потребители серной кислоты и олеума ОАО «Воскресенские минудобрения» в 2007-2011 гг., тыс. т.....	62
Таблица 19. Поставки серы в ООО «ПГ «Фосфорит» в 2007-2011 гг., тыс. т....	64
Таблица 20. Поставки серной кислоты и олеума в ООО «ПГ «Фосфорит» в 2007-2011 гг., тыс. т	66
Таблица 21. Структура потребления моногидрата производства ОАО «СУМЗ» в 2007-2011 гг., тыс. т.....	69
Таблица 22. Крупнейшие российские потребители серной кислоты и олеума ОАО «СУМЗ» в 2007-2011 гг., тыс. т.....	70
Таблица 23. Производство серной кислоты на Украине в 1998-2011 гг., тыс. т	77
Таблица 24. Объем экспорта-импорта серной кислоты в РФ в 1997-2011 гг., тыс. т	79

Таблица 25. Доля экспорта моногидрата в 2002-2011 гг. в общем объеме его производства в РФ	81
Таблица 26. Экспорт товарной серной кислоты предприятиями РФ в 2007-2011 гг., т	82
Таблица 27. Импорт серной кислоты предприятиями РФ в 2007-2011 гг., т.....	83
Таблица 28. Направления экспорта российской серной кислоты в 2007-2011 гг., т	84
Таблица 29. Направления импорта серной кислоты в РФ в 2007-2011 гг., т.....	86
Таблица 30. Крупнейшие зарубежные покупатели российской серной кислоты в 2007-2011 гг., т.....	88
Таблица 31. Импорт серной кислоты Украиной в 2007-2011 гг., т.....	90
Таблица 32. Доля экспорта моногидрата в 2002-2011 гг. в общем объеме его производства на Украине	91
Таблица 33. Экспорт серной кислоты предприятиями Украины в 2007-2011 гг., т	91
Таблица 34. Направления экспорта серной кислоты Украиной в 2007-2011 гг., т	92
Таблица 35. Средние цены на серную кислоту производителей РФ по федеральным округам в 1 полугодии 2012 г., руб./т без НДС	96
Таблица 36. Среднегодовые цены на импортируемую Россией серную кислоту и олеум в 2007-2011 гг., \$/т	97
Таблица 37. Среднегодовые экспортные цены на серную кислоту российских производителей в 2007-2011 гг., \$/т	98
Таблица 38. Среднегодовые цены на импортируемую Украиной серную кислоту в 2007-2011 гг., \$/т	100
Таблица 39. Среднегодовые экспортные цены на серную кислоту и олеум украинских производителей в 2007-2011 гг., \$/т	101
Таблица 40. Объемы потребления моногидрата в России в 2000-2011 гг., тыс. т	103
Таблица 41. Объемы потребления моногидрата на Украине в 2002-2011 гг., тыс. т	104
Таблица 42. Структура потребления моногидрата в России в 2011 г., тыс. т, %	105
Таблица 43. Крупнейшие предприятия-потребители товарной серной кислоты и олеума РФ в 2009-2011 гг., тыс. т	108
Таблица 44. Индексы промышленного производства по отраслям промышленности РФ в 2003–2011 гг., % к предыдущему году	111
Таблица 45. Зависимость температуры серной кислоты от ее концентрации в процессе разложения апатитового концентрата	121
Таблица 46. Модели ж/д цистерн для перевозки серной кислоты и олеума.....	124
Таблица 47. Крупнейшие перевозчики серной кислоты железнодорожным транспортом в 2010-2011 гг., тыс. т.....	125

Список рисунков

Рисунок 1. Схема производства серной кислоты из серы.....	12
Рисунок 2. Схема производства серной кислоты из пирита.....	13
Рисунок 3. Схема нитрозного метода получения серной кислоты	16
Рисунок 4. Доля выпуска серной кислоты странами СНГ от общего объема производства в 1994-2011 гг., %	34
Рисунок 5. Динамика производства серной кислоты в странах СНГ в 1994-2011 гг., тыс. т.....	35
Рисунок 6. Динамика производства серной кислоты и фосфатных удобрений на ОАО «Аммофос» в 2000-2011 гг., тыс. т	50
Рисунок 7. Производство основных видов товарной продукции в ООО «Балаковские минеральные удобрения» в 2000-2011 гг., тыс. т.....	55
Рисунок 8. Производство основных видов товарной продукции ОАО «Воскресенские минеральные удобрения» в 2000-2011 гг., тыс. т.....	59
Рисунок 9. Производство основных видов товарной продукции в ООО «ПГ «Фосфорит» в 2000-2011 гг., тыс. т.....	65
Рисунок 10. Динамика производства серной кислоты (тыс. т) и загруженность мощностей (%) в ОАО «СУМЗ» в 2000-2011 гг.	69
Рисунок 11. Динамика производства серной кислоты на Украине в 1998-2011 гг., тыс. т.....	73
Рисунок 12. Динамика экспортно-импортных операций с серной кислотой в России в 1997-2011 гг., тыс. т	79
Рисунок 13. Структура экспорта серной кислоты РФ в 2007-2011 гг., %	85
Рисунок 14. Динамика экспортно-импортных операций с серной кислотой Украины в 2002-2011 гг., тыс. т.....	89
Рисунок 15. Динамика средних по РФ цен на серную кислоту в 2007–2012 гг., руб./т без НДС.....	93
Рисунок 16. Структура потребления товарной серной кислоты и олеума РФ в 2011 г., %	107
Рисунок 17. Выпуск серной кислоты в России и прогноз его производства на период до 2020 г., млн т.....	128

Аннотация

Настоящий отчет посвящен исследованию текущего состояния рынка серной кислоты в странах СНГ/России и прогнозу его развития.

Отчет состоит из 7 частей, содержит 135 страниц, в том числе 17 рисунков, 47 таблиц и 3 приложения.

В первой главе отчета приведены сведения о методах получения серной кислоты и используемом в промышленности сырье, рассмотрены направления и объемы поставок сырья производителям серной кислоты.

Вторая глава отчета посвящена анализу производства серной кислоты за период 1994-2011 гг. в СНГ. В данном разделе приведены данные об объемах производства, прослежена динамика выпуска этой продукции по предприятиям России и Украины, рассмотрено текущее состояние производителей серной кислоты в РФ. Приведены данные об имеющейся сырьевой базе, объемах производства, планах по развитию предприятий, а также данные об объемах и направлениях поставок продукции за последние годы.

В третьей главе рассмотрены внешнеторговые операции с серной кислотой в РФ и на Украине с анализом объемов и направлений экспортно-импортных поставок по предприятиям-производителям.

Четвертая глава посвящена рассмотрению динамики изменения цен на серную кислоту на внутреннем и внешнем рынках.

В пятой главе отчета рассмотрено потребление серной кислоты в России. В данном разделе составлен баланс производства и структура потребления этой продукции, рассмотрены основные области применения и основные предприятия-потребители серной кислоты, а также описаны способы утилизации избытков серной кислоты.

В шестой главе отчета рассмотрены некоторые аспекты транспортировки серной кислоты в РФ.

В седьмой главе дан прогноз производства серной кислоты в РФ на период до 2020 г.

В приложениях приведены адреса и контактная информация основных предприятий-производителей и потребителей серной кислоты и внутризаводское потребление серной кислоты предприятиями-изготовителями.

Эта работа является «кабинетным» исследованием, для чего были проанализированы многочисленные источники информации, прежде всего данные государственных органов – Федеральной службы государственной статистики (ФСГС) РФ, Государственного комитета по статистике стран СНГ, Федеральной таможенной службы (ФТС) РФ, базы данных ООН, официальной статистики железнодорожных перевозок РФ, отраслевой и региональной прессы, годовых и квартальных отчетов эмитентов ценных бумаг, а также интернет-сайтов предприятий производителей и потребителей серной кислоты, использована база данных «Инфолайн».

Все это позволило авторам выявить картину состояния рынка серной кислоты в СНГ/России и его перспективы.

ВВЕДЕНИЕ

Серная кислота существует в природе как самостоятельное химическое соединение (H_2SO_4), а также в виде его водных растворов ($\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

Чистая серная кислота, именуемая **моногидратом**, представляет собой бесцветную маслянистую жидкость без запаха плотностью $1,83 \text{ г/см}^3$ (при 20°C). Вещество пагубным образом действует на растительные и животные ткани, отнимая у них воду, вследствие чего они обугливаются. Плавится чистая серная кислота при $10,31^\circ\text{C}$, а при $279,6^\circ\text{C}$ закипает с разложением, образуя пары серного газа.

С водой и триоксидом серы вещество смешивается во всех соотношениях, причем при разбавлении соединения водой происходит сильное разогревание, сопровождающееся разбрызгиванием жидкости.

Серная кислота является одной из самых сильных кислот. В водных растворах она практически полностью диссоциирует на ионы H^+ (точнее, H_3O^+) и SO_4^{2-} :



Гидросульфат-ионы HSO_4^- существуют только в концентрированных растворах H_2SO_4 :



В целом, физические свойства водных растворов серной кислоты, такие, как плотность, температура кристаллизации и кипения, зависят от их состава. Так, температура кипения водных растворов серной кислоты повышается с ростом ее концентрации и достигает максимума в $338,8^\circ\text{C}$, образуя при этом азеотропную смесь состава 98,3% H_2SO_4 и 1,7% H_2O .

Растворы SO_3 в серной кислоте, образующие два соединения ($\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3$ и $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{SO}_3$), называются **олеумом**. Кроме того, олеум содержит и пироксерную кислоту, образование которой протекает по реакции:



Температура кипения олеума понижается с ростом содержания SO_3 .

Серная кислота является довольно сильным окислителем, что проявляется особенно ярко при нагревании. Соединение окисляет многие металлы (Cu, Hg и др.), углерод – до CO_2 , серу – до SO_2 , а также HI и HBr – до свободных галогенов. При этом сама серная кислота восстанавливается до SO_2 , а наиболее сильными восстановителями – до S и H_2S .

Концентрированная H_2SO_4 частично восстанавливается водородом (H_2), из-за чего не может применяться с целью его сушки.

Разбавленная серная кислота взаимодействует со всеми металлами, находящимися в электрохимическом ряду напряжений левее водорода. Окислительные свойства для разбавленной серной кислоты не характерны.

Серная кислота образует несколько рядов солей: средние (сульфаты) с анионом SO_4^{2-} , кислые (гидросульфаты) с анионом HSO_4^- и основные, содержащие наряду с анионом SO_4^{2-} группы OH^- , а также эфиры, в ряду которых различают диалкил(диарил)сульфаты $(\text{RO})_2\text{SO}_2$ (полные эфиры) и кислые эфиры ROSO_2OH .

Серную кислоту применяют в производстве минеральных удобрений, как электролит в свинцовых аккумуляторах, для получения различных минеральных кислот и солей, химических волокон, красителей, дымообразующих и взрывчатых веществ, в нефтяной, металлообрабатывающей, лакокрасочной, текстильной, кожевенной и других отраслях промышленности. Ее используют в промышленном органическом синтезе в реакциях дегидратации (получение различных эфиров), гидратации (этанол из этилена), сульфирования (синтетические моющие средства и красители), алкилирования (получение изооктана, капролактама, полиэтиленгликоля) и др.

Серная кислота и олеум – чрезвычайно агрессивные вещества. Они поражают дыхательные пути, кожу, слизистые оболочки, вызывают затруднение дыхания. ПДК аэрозоля серной кислоты в воздухе рабочей зоны – $1,0 \text{ мг/м}^3$, среднесуточная в атмосфере воздуха – $0,1 \text{ мг/м}^3$, а максимальная разовая – $0,3 \text{ мг/м}^3$. Аэрозоль серной кислоты может образовываться в атмосфере в результате выбросов химических и металлургических производств, содержащих оксиды серы, и выпадать в виде кислотных дождей.

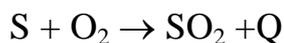
I. Технология производства серной кислоты и используемое в промышленности сырье

I.1. Способы производства серной кислоты

Выделение серной кислоты из природных сульфатов с последующим выпариванием H_2SO_4 невозможно, поскольку вещество является наиболее сильной из известных кислот и разлагается при температуре, превышающей $300^\circ C$. В связи с этим все промышленные методы синтеза соединения основаны на первичном получении диоксида серы SO_2 , окислении (конверсии) его до триоксида серы SO_3 и последующей абсорбции (т.е. взаимодействии SO_3 с водой).

I. Первая стадия производства серной кислоты – *получение диоксида серы* – может осуществляться тремя способами:

A. Сжигание серы:



В процессе протекания этой необратимой экзотермической реакции выделяется значительное количество теплоты: $Q = 11325$ кДж/кг серы. При этом важно отметить, что расплавленная жидкая сера, подаваемая на сжигание, испаряется при температуре $444,6^\circ C$, причем теплота испарения составляет 288 кДж/кг. Таким образом, теплота реакции горения серы вполне достаточна для испарения исходного сырья, в связи с чем взаимодействие серы и кислорода происходит в газовой фазе.

В промышленных условиях на начальной стадии осуществляется плавление серы. Поскольку температура этого процесса сравнительно низка, путем отстаивания и последующей фильтрации от серы легко отделяются механические примеси, не вошедшие в жидкую фазу, что обеспечивает получение исходного сырья достаточной степени чистоты.

Для сжигания расплавленной серы используются два типа печей – форсуночные и циклонные. Оба класса данного оборудования предусматривают распыление жидкой серы с целью ее быстрого испарения и обеспечения надежного контакта с воздухом во всех частях аппарата.

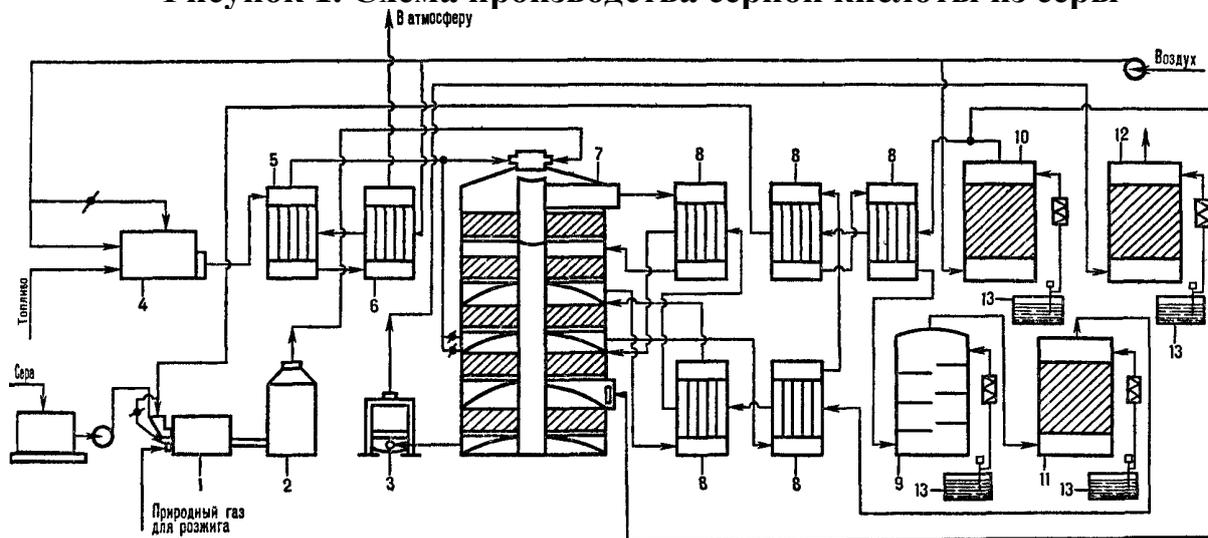
Концентрация диоксида серы в образующемся продукте горения (обжиговом газе) зависит от соотношения серы и воздуха, подаваемых на сжигание. Если воздух берется в стехиометрическом количестве, т.е. на каждый моль серы приходится 1 моль кислорода, то при полном сгорании серы концентрация достигнет объемной доли кислорода в воздухе $C_{SO_2max} = 21\%$. Однако воздух обычно подается в избытке, поскольку в противном случае температура в печи будет слишком высока.

В процессе сжигания серы температура обжига для реакционной смеси стехиометрического состава достигает порядка $1500^\circ C$. Однако в практических условиях возможность повышения температуры в печи ограничена тем обстоятельством, что после $1300^\circ C$ футеровка печи и газоходов быстро разрушается.

В общем случае при сжигании серы получают обжиговый газ, содержащий 13-14% SO₂.

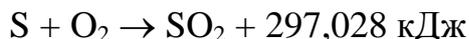
Промышленное производство серной кислоты из серы предусматривает двойное контактирование и двойную абсорбцию (рисунок 1.).

Рисунок 1. Схема производства серной кислоты из серы



- | | | | |
|-----|-------------------------------|----|-------------------------------|
| 1 | серная печь | 8 | теплообменники |
| 2 | котел-утилизатор | 9 | олеумный абсорбер |
| 3 | экономайзер | 10 | сушильная башня |
| 4 | пусковая топка | 11 | первый моногидратный абсорбер |
| 5,6 | теплообменники пусковой топки | 12 | второй моногидратный абсорбер |
| 7 | контактный аппарат | 13 | сборники кислоты |

Воздух после очистки от пыли подается газодувкой в сушильную башню, где он осушается 93-98%-ной серной кислотой до содержания влаги 0,01% по объему. Осушенный воздух поступает в серную печь после предварительного подогрева в одном из теплообменников контактного узла. В печи сжигается расплавленная сера, подаваемая форсунками:



Газ, содержащий 10-14% по объему SO₂, охлаждается в котле, и после разбавления воздухом до содержания SO₂ 9-10% по объему при 420°C поступает в контактный аппарат на первую стадию конверсии, которая протекает на трех слоях катализатора по реакции:



после чего газ охлаждается в теплообменниках. Затем газ, содержащий 8,5-9,5% SO₃, при 200°C, поступает на первую стадию абсорбции в абсорбер, орошаемый олеумом и 98%-ной серной кислотой:



Далее газ проходит очистку от брызг серной кислоты, нагревается до 420°C и поступает на вторую стадию конверсии, протекающую на двух слоях

катализатора. Перед второй стадией абсорбции газ охлаждается в экономайзере и подается в абсорбер второй ступени, орошаемый 98%-ной серной кислотой, и затем после очистки от брызг выбрасывается в атмосферу (рисунок 1).

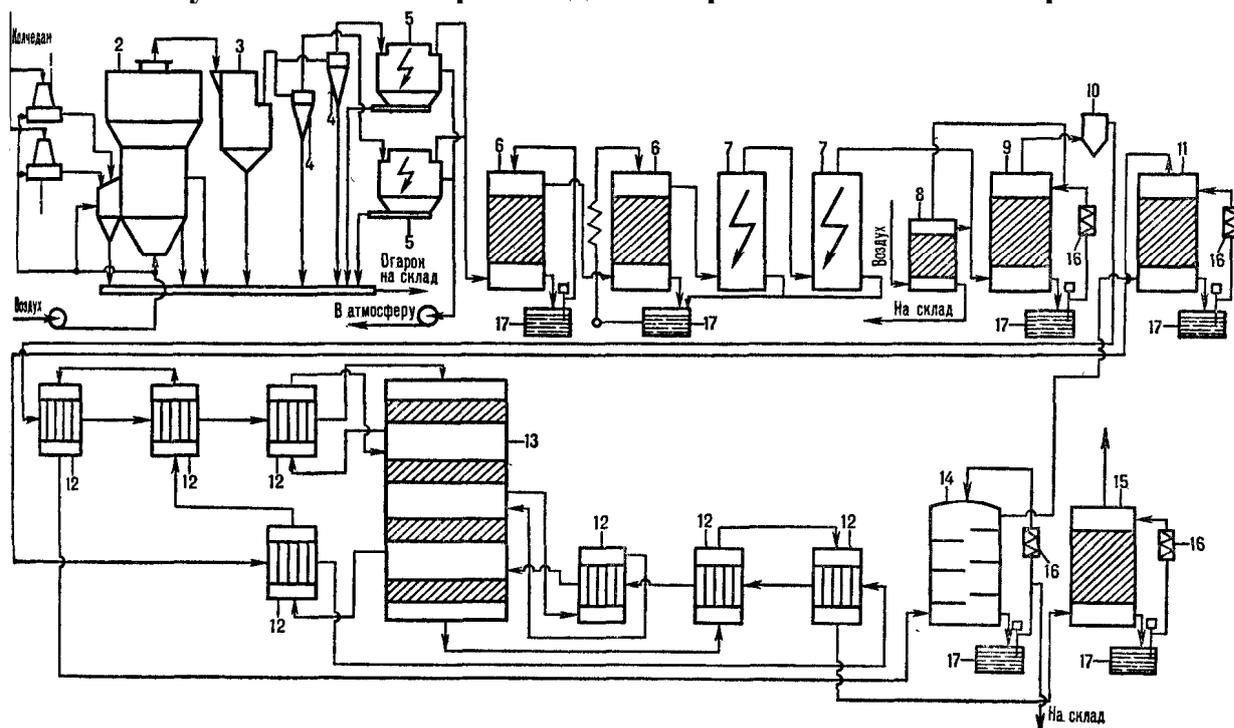
Б. Обжиг сульфидов металлов

Производство серной кислоты с использованием в качестве сырья отходящих сернистых газов, образующихся в процессе металлургической плавки сульфидных концентратов различных металлов (меди, никеля, цинка и др.), осуществляется на комбинатах цветной металлургии. Но наиболее широко для получения диоксида серы из сульфидов металлов используется пирит (железный колчедан) в виде пиритного концентрата. Обжиг пиритного концентрата для производства серной кислоты осуществляется в трубчатых вращающихся или многоподовых печах, а также в печах с кипящим слоем. При этом протекает следующая реакция:



Схема производства серной кислоты из пирита приведена на рисунке 2.

Рисунок 2. Схема производства серной кислоты из пирита



- | | |
|-------------------------|----------------------------------|
| 1 тарелочный питатель | 10 брызгоуловитель |
| 2 печь | 11 первый моногидратный абсорбер |
| 3 котел-утилизатор | 12 теплообменники |
| 4 циклоны | 13 контактный аппарат |
| 5 электрофильтры | 14 олеумный абсорбер |
| 6 промывные башины | 15 второй моногидратный абсорбер |
| 7 мокрые электрофильтры | 16 холодильники |
| 8 отдувочная башня | 17 сборники |
| 9 сушильная башня | |

Обжиговой газ с содержанием SO_2 13-14%, имеющий температуру 900°C , поступает в котел, где охлаждается до 450°C . Очистка от пыли ведется в циклоне и электрофилт্রে. После этого газ проходит через две промывные башни, орошаемые 40%-ной и 10%-ной серной кислотой. При этом газ окончательно очищается от пыли, фтора и мышьяка. Для очистки газа от аэрозоля H_2SO_4 , образующегося в промывных башнях, предусмотрены две стадии мокрых электрофилтров. После осушки в сушильной башне, перед которой газ разбавляется до содержания 9% SO_2 , его газодувкой подают на первую стадию конверсии (3 слоя катализатора). В теплообменниках газ подогревается до 420°C благодаря теплу газа, поступающего с первой стадии конверсии. SO_2 , окисленный на 92-95% до SO_3 , идет на первую стадию абсорбции в олеумный и моногидратный абсорберы, где освобождается от SO_3 . Далее газ с содержанием $\text{SO}_2 \sim 0,5\%$ поступает на вторую стадию конверсии, которая протекает на одном или двух слоях катализатора. Предварительно газ нагревается в другой группе теплообменников до 420°C благодаря теплу газов, идущих со второй стадии катализа. После отделения SO_3 на второй стадии абсорбции газ выбрасывается в атмосферу (рисунок 2).

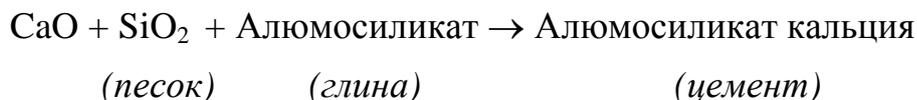
Следует отметить, что производство серной кислоты из пирита существенно сложнее, чем из серы, и при этом возникают дополнительные трудности с утилизацией пиритного огарка.

В. Восстановление гипса или ангидрита

Согласно этому методу, гипс или ангидрит нагреваются во вращающейся печи при 1400°C с коксовой мелочью, песком и глиной; необходимая температура создается сгоранием угольной пыли:



Твердый остаток данного процесса, не нашедшего промышленного распространения, может использоваться при выпуске цемента:



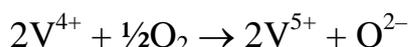
II. Вторая стадия производства серной кислоты – **окисление диоксида серы** – реализуется двумя способами, отличающимися методом окисления SO_2 – контактным (с использованием твердых катализаторов – контактов) и нитрозным (с применением оксидов азота).

А. **Контактный способ**, известный с 1900 г., применяется для производства концентрированной серной кислоты. Данным методом сейчас вырабатывается порядка 80% H_2SO_4 в мире. Он заключается в одностадийном или двухстадийном катализе, в результате чего 99,7% SO_2 переходит в SO_3 .

В настоящее время на современных предприятиях применяются ванадиевые катализаторы, вытеснившие платину и оксиды железа. Чистый

оксид ванадия (V_2O_5) обладает слабой каталитической активностью, резко возрастающей в присутствии солей щелочных металлов, причем наибольшее влияние оказывают соли калия.

В ходе производства серной кислоты контактным методом диоксид серы, очищенный от контактных ядов (в частности, соединений мышьяка) и от взвешенных частиц, путем промывания в специальных башнях, а затем мокрой и сухой электрофильтрацией, обогащается кислородом и пропускается над катализатором. При этом активный компонент в условиях катализа находится в расплавленном состоянии. Схема окисления SO_2 в SO_3 может быть представлена следующим образом:

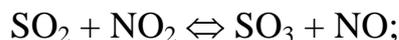


На первой стадии достигается равновесие; вторая стадия протекает медленно и определяет скорость процесса.

Выход SO_3 в виде белого тумана составляет 99%. В башенном абсорбере SO_3 реагирует с концентрированной H_2SO_4 с образованием пиросерной кислоты $H_2S_2O_7$. Из этого соединения путем контролируемого разбавления водой получают либо чистую (бесцветную 100%-ную) серную кислоту, либо концентрированные водные растворы H_2SO_4 .

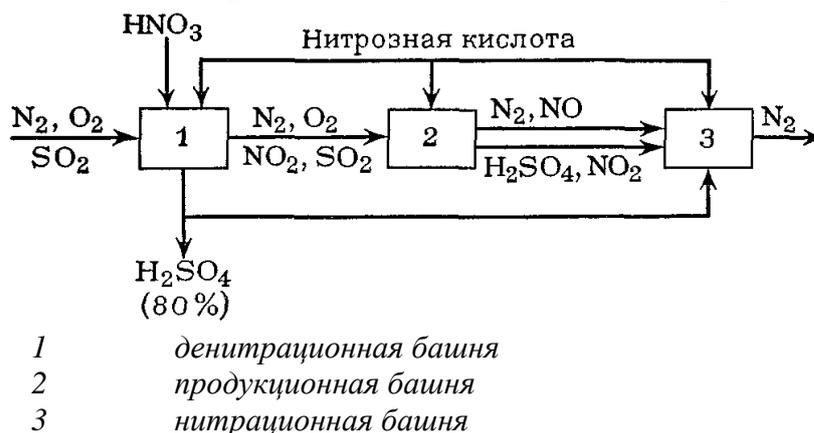
Б. Нитрозный (башенный, камерный) способ получения серной кислоты, известен примерно с 1750 г. Этим способом выпускают пятую часть продукции в мире. При этом данным методом вырабатывается менее концентрированная по сравнению с контактным способом H_2SO_4 .

Схема нитрозного метода получения серной кислоты представлена на рисунке 3. Содержащий диоксид серы воздух проходит через денитрационную башню при $100^\circ C$, где нитрозилсерная кислота – $SO_2(OH)(O-NO)$ – главная составная часть поступающей в эту же башню нитрозной кислоты – переходит в H_2SO_4 . Нитрозная кислота (или нитроза) представляет собой серную кислоту, в которой растворены оксиды азота. Отходящая газообразная смесь из NO_2 , SO_2 и воздуха пропускается через продукционную башню, куда также подается нитрозная кислота. При этом происходит полное окисление SO_2 :



Образующийся SO_3 реагирует с водой с образованием серной кислоты. Смесь H_2SO_4 , NO , NO_2 и N_2 подается в нитрационную башню, где происходит синтез нитрозной кислоты. Для восполнения потери нитрозных газов в денитрационную башню вводится также азотная кислота.

Рисунок 3. Схема нитрозного метода получения серной кислоты



Аппаратурное оформление башенного нитрозного процесса несложно: SO_2 перерабатывается в 7 – 8 футерованных башнях с керамической насадкой, одна из башен (полая) является регулируемым окислительным объемом. Башни имеют сборники кислоты, холодильники, насосы, подающие кислоту в напорные баки над башнями. Для очистки газа от аэрозоля серной кислоты служит электрофильтр. Оксиды азота, необходимые для процесса, получают из азотной кислоты. В нитрозном процессе они не расходуются и возвращаются в производственный цикл, но вследствие неполного их поглощения серной кислотой, частично уносятся отходящими газами. Для сокращения выброса оксидов азота в атмосферу и 100%-ной переработки SO_2 между продукционной и абсорбционной зонами устанавливается безнитрозный цикл переработки диоксида серы в комбинации с вводно-кислотным методом глубокого улавливания оксидов азота.

Достоинствами нитрозного метода являются простота аппаратного оформления, более низкая себестоимость (на 10-15% ниже контактной) и возможность полной переработки SO_2 , а к недостаткам – низкое качество продукции: концентрация серной кислоты 75-80%, наличие оксидов азота и других примесей.