



ИнфоМайн 

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

Обзор рынка серной кислоты в СНГ

*Издание 6-ое,
дополненное и переработанное*

Демонстрационная версия

*Москва
Май, 2010*

СОДЕРЖАНИЕ

Аннотация.....	8
ВВЕДЕНИЕ.....	9
I. Технология производства серной кислоты и используемое в промышленности сырье	11
I.1. Способы производства серной кислоты	11
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	37
II.4. Текущее состояние крупнейших производителей серной кислоты РФ	46
<i>II.4.1. ОАО «Аммофос» (г. Череповец, Вологодская обл.).....</i>	<i>46</i>
<i>II.4.2. ООО «Балаковские минеральные удобрения» (г. Балаково, Саратовская обл.)</i>	<i>52</i>
<i>II.4.3. ОАО «Воскресенские минеральные удобрения» (г. Воскресенск, Московская обл.).....</i>	<i>56</i>
<i>II.4.4. ООО «ПГ «Фосфорит» (г. Кингисепп, Ленинградская обл.)</i>	<i>60</i>
<i>II.4.5. ОАО «Среднеуральский медеплавильный завод» (г. Ревда, Свердловская обл.).....</i>	<i>64</i>
II.5. Предприятия – производители серной кислоты на Украине	68
III. Экспорт-импорт серной кислоты.....	73
III.1. Экспорт-импорт серной кислоты в РФ	73
III.2. Тенденции и особенности экспортно-импортных поставок российской серной кислоты.....	75
III.3. Основные направления экспортно-импортных поставок серной кислоты в РФ	78
III.4. Крупнейшие зарубежные покупатели российской серной кислоты в 2005-2009 гг.....	81
III.5. Тенденции и особенности экспортно-импортных поставок серной кислоты на Украине.....	83
IV. Обзор цен на серную кислоту	87
IV.1. Внутренние цены на серную кислоту в России.....	87
IV.2. Динамика экспортно-импортных цен в РФ.....	90
IV.3. Динамика экспортно-импортных цен на Украине.....	93

V. Потребление серной кислоты в СНГ	95
V.1. Баланс потребления серной кислоты в РФ	95
V.2. Баланс потребления серной кислоты на Украине	96
V.3. Структура потребления серной кислоты в РФ	97
V.4. Основные отрасли и предприятия-потребители товарной серной кислоты	99
<i>V.4.1. Химическая и нефтехимическая промышленность</i>	<i>103</i>
<i>V.4.2. Цветная металлургия</i>	<i>106</i>
<i>V.4.3. Черная металлургия</i>	<i>109</i>
V.5. Способы переработки и утилизации избытков серной кислоты	112
<i>V.5.1. Технология производства фосфорсодержащих удобрений</i>	<i>112</i>
<i>V.5.2. Технология производства медного купороса</i>	<i>114</i>
<i>V.5.3. Технология производства искусственного гипса</i>	<i>115</i>
VI. Транспортировка серной кислоты в РФ	116
VII. Прогноз развития рынка серной кислоты в РФ на период до 2015 г.	118
Приложение 1. Внутризаводское потребление серной кислоты по предприятиям-изготовителям РФ в 2009 г. (в пересчете на моногидрат).	122
Приложение 2. Адресная книга крупнейших предприятий-производителей серной кислоты	125
Приложение 3. Адресная книга крупнейших предприятий – потребителей серной кислоты	127

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 2007-2009 гг., тыс. т.....	26
Таблица 4. Импорт серы производителями серной кислоты Украины в 2007-2009 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 1994-2009 гг., тыс. т	33
Таблица 8. Структура производства серной кислоты в РФ в 1997-2009 гг., %.	37
Таблица 9. Производство серной кислоты в 1997-2009 гг. (тыс. т) и мощности предприятий РФ (по состоянию на 01.01.2010)	39
Таблица 10. Производство серной кислоты и загрузка мощностей крупнейших производителей РФ в 2009 г., %	42
Таблица 11. Поставки сырья на ОАО «Аммофос» в 2007-2009 гг., тыс. т	48
Таблица 12. Поставки серной кислоты на ОАО «Аммофос» в 2006-2009 гг., тыс. т	49
Таблица 13. Основные потребители серной кислоты производства ОАО «Аммофос» в 2007-2009 гг., тыс. т	50
Таблица 14. Поставки серной кислоты в ООО «БМУ» в 2007-2009 гг., тыс. т ..	53
Таблица 15. Поставки серы на ООО «Балаковские минеральные удобрения» в 2007-2009 гг., тыс. т	54
Таблица 16. Основные потребители серной кислоты и олеума производства ООО «БМУ» в 2007-2009 гг., тыс. т	55
Таблица 17. Поставки серы на ОАО «Воскресенские минеральные удобрения» в 2007-2009 гг., тыс. т	57
Таблица 18. Основные потребители серной кислоты и олеума ОАО «Воскресенские минудобрения» в 2007-2009 гг., тыс. т.....	58
Таблица 19. Поставки серы на ООО «ПГ «Фосфорит» в 2007-2009 гг., тыс. т ..	60
Таблица 20. Поставки серной кислоты на ООО «ПГ «Фосфорит» в 2007-2009 гг., тыс. т.....	62
Таблица 21. Структура потребления моногидрата производства ОАО «СУМЗ» в 2007-2009 гг., тыс. т.....	65
Таблица 22. Крупнейшие потребители серной кислоты и олеума ОАО «СУМЗ» в 2007-2009 гг., тыс. т.....	66
Таблица 23. Производство серной кислоты на Украине в 1998-2009 гг., тыс. т	71
Таблица 24. Объем экспорта-импорта серной кислоты в РФ в 1997-2009 гг., тыс. т	73

Таблица 25. Доля экспорта моногидрата в 2003-2009 гг. в общем объеме его производства в РФ	75
Таблица 26. Экспорт товарной серной кислоты предприятиями РФ в 2005-2009 гг., т	76
Таблица 27. Импорт серной кислоты предприятиями РФ в 2005-2009 гг., т.....	77
Таблица 28. Направления экспорта российской серной кислоты в 2005-2009 гг., т	78
Таблица 29. Направления импорта серной кислоты в РФ в 2005-2009 гг., т.....	80
Таблица 30. Крупнейшие зарубежные покупатели российской серной кислоты в 2005-2009 гг., т.....	81
Таблица 31. Импорт серной кислоты Украиной в 2005-2009 гг., т.....	84
Таблица 32. Доля экспорта моногидрата в 2003-2009 гг. в общем объеме его производства на Украине	85
Таблица 33. Экспорт серной кислоты предприятиями Украины в 2005-2009 гг., т	85
Таблица 34. Направления экспорта серной кислоты Украиной в 2005-2009 гг., т	86
Таблица 35. Цены производителей серной кислоты РФ в 2010 г., руб./т с НДС	89
Таблица 36. Среднегодовые цены на импортируемую Россией серную кислоту и олеум в 2005-2009 гг., \$/т	90
Таблица 37. Среднегодовые экспортные цены на серную кислоту российских производителей в 2005-2009 гг., \$/т	91
Таблица 38. Среднегодовые цены на импортируемую Украиной серную кислоту в 2005-2009 гг., \$/т	93
Таблица 39. Среднегодовые экспортные цены на серную кислоту и олеум украинских производителей в 2005-2009 гг., \$/т	94
Таблица 40. Объемы потребления моногидрата в России в 2000-2009 гг., тыс. т	95
Таблица 41. Объемы потребления моногидрата на Украине в 2002-2009 гг., тыс. т	96
Таблица 42. Структура потребления моногидрата в России в 2009 г., тыс. т, %	97
Таблица 43. Крупнейшие предприятия-потребители товарной серной кислоты и олеума в 2007-2009 гг., тыс. т.	100
Таблица 44. Индексы промышленного производства по отраслям промышленности РФ в 2003–2009 гг., % к предыдущему году	103
Таблица 44. Зависимость температуры серной кислоты от ее концентрации в процессе разложения апатитового концентрата	113
Таблица 46. Модели ж/д цистерн для перевозки серной кислоты и олеума.....	116
Таблица 46. Крупнейшие перевозчики серной кислоты железнодорожным транспортом в 2008-2009 гг., тыс. т.....	117

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 1994-2009 гг., %	34
Рисунок 5. Динамика производства серной кислоты в странах СНГ в 1994-2009 гг., тыс. т.....	35
Рисунок 6. Динамика производства серной кислоты и фосфатных удобрений на ОАО «Аммофос» в 2000-2009 гг., тыс. т.....	48
Рисунок 7. Производство основных видов товарной продукции ООО «Балаковские минеральные удобрения» в 2000-2009 гг., тыс. т.....	53
Рисунок 8. Производство основных видов товарной продукции ОАО «Воскресенские минеральные удобрения» в 2000-2009 гг., тыс. т.....	56
Рисунок 9. Производство основных видов товарной продукции ООО «ПГ «Фосфорит» в 2000-2009 гг., тыс. т.....	61
Рисунок 10. Динамика производства серной кислоты (тыс. т) и загруженность мощностей (%) на ОАО «СУМЗ» в 2000-2009 гг.	65
Рисунок 11. Динамика производства серной кислоты на Украине в 1998-2009 гг., тыс. т.....	68
Рисунок 12. Динамика экспортно-импортных операций с серной кислотой в России в 1997-2009 гг., тыс. т.....	73
Рисунок 13. Структура экспорта серной кислоты РФ в 2005-2009 гг., %.....	79
Рисунок 14. Динамика экспортно-импортных операций с серной кислотой на Украине в 2003-2009 гг., тыс. т.....	83
Рисунок 15. Динамика средних по РФ цен на серную кислоту в 2007–2010 гг., руб./т без НДС.....	87
Рисунок 16. Структура потребления товарной серной кислоты и олеума РФ в 2009 г., %	99
Рисунок 17. Выпуск серной кислоты в России и прогноз его производства (потребления) на период до 2015 г., млн т	120

Аннотация

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

Отчет состоит из 7 частей, содержит 125 страниц, в том числе 17 рисунков, 46 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 с 1994 по 2009 г. в СНГ. В данном разделе приведены данные об объемах производства, прослежена динамика выпуска этой продукции по предприятиям России и Украины с оценкой загруженности мощностей, 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 2015 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 РФ (показатели производства продукции), ОАО «РЖД» (статистика железнодорожных перевозок), Федеральной таможенной службы РФ и Украины (данные по внешнеторговым операциям). Также были привлечены данные предприятий, использована база данных «Инфолайн».

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

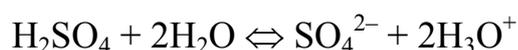
ВВЕДЕНИЕ

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 $98,3\% \text{ H}_2\text{SO}_4$ и $1,7\% \text{ H}_2\text{O}$.

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.

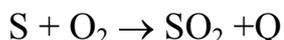
I. Технология производства серной кислоты и используемое в промышленности сырье

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.

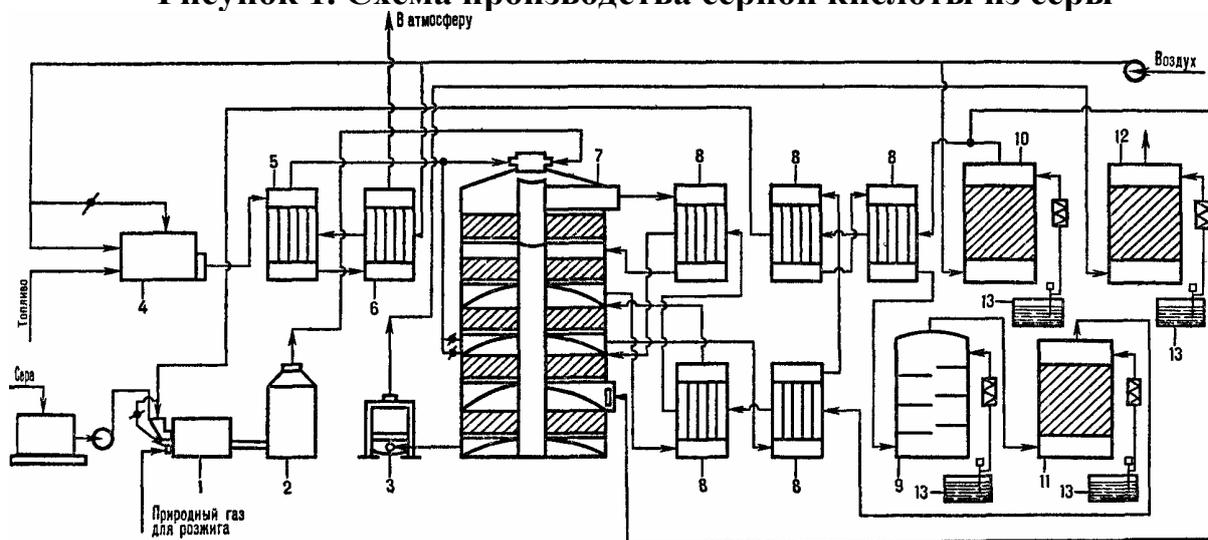
Концентрация диоксида серы в образующемся продукте горения (обжиговом газе) зависит от соотношения серы и воздуха, подаваемых на сжигание. Если воздух берется в стехиометрическом количестве, т.е. на каждый моль серы приходится 1 моль кислорода, то при полном сгорании серы концентрация достигнет объемной 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.

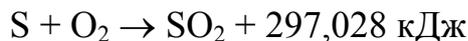
Промышленное производство серной кислоты из серы предусматривает двойное контактирование и двойную абсорбцию (рисунок 1.).

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).

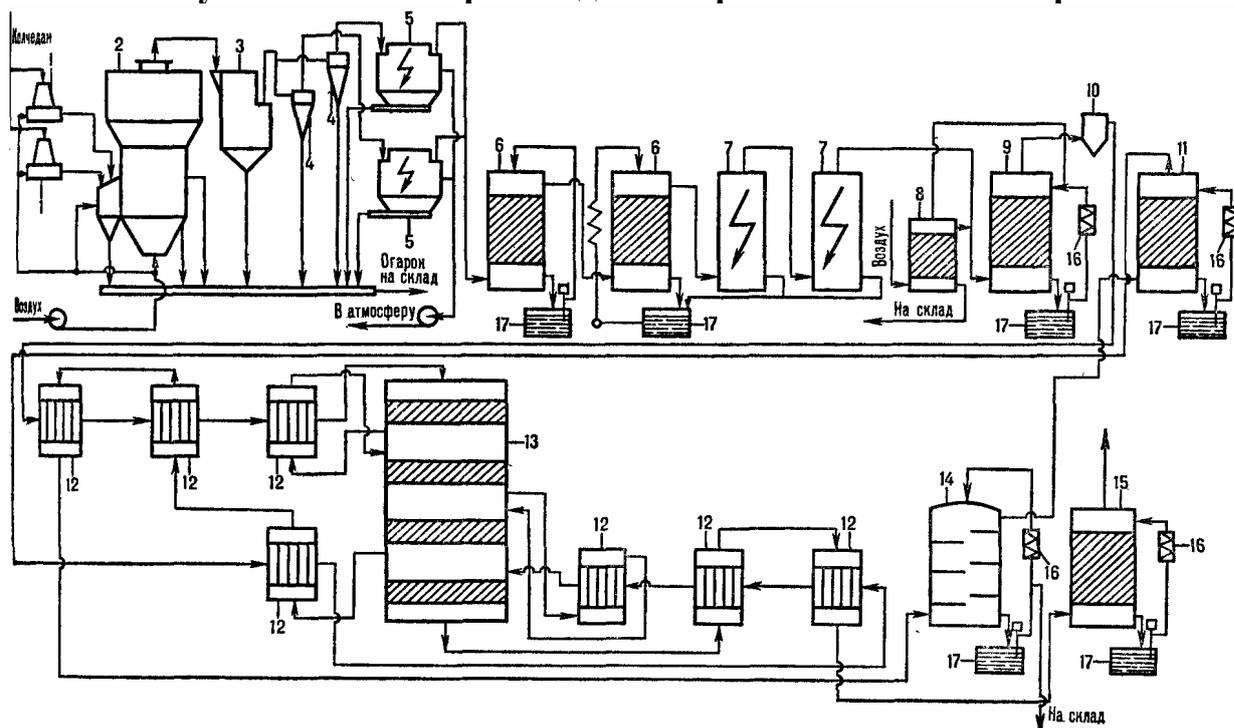
Б. Обжиг сульфидов металлов

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 электрофилтеры | 14 олеумный абсорбер |
| 6 промывные башни | 15 второй моногидратный абсорбер |
| 7 мокрые электрофилтеры | 16 холодильники |
| 8 отдувочная башня | 17 сборники |
| 9 сушильная башня | |

Обжиговый 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).

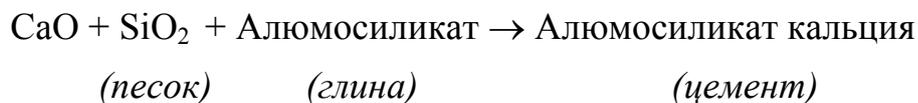
Следует отметить, что производство серной кислоты из пирита существенно сложнее, чем из серы, и при этом возникают дополнительные трудности с утилизацией пиритного огарка.

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:

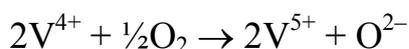


II. Вторая стадия производства серной кислоты – **окисление диоксида серы** – реализуется двумя способами, отличающимися методом окисления SO_2 – контактным (с использованием твердых катализаторов – контактов) и нитрозным (с применением оксидов азота).

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 двустадийном 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 электрофилтрацией, 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:

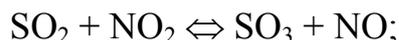


На первой стадии достигается равновесие; вторая стадия протекает медленно и определяет скорость процесса.

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 .

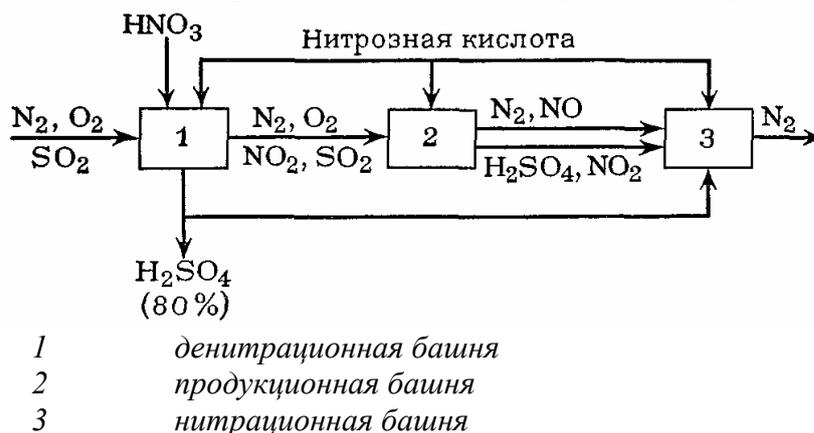
Б. Нитрозный (башенный, камерный) способ получения серной кислоты, известен примерно с 1750 г. Этим способом выпускают пятую часть продукции в мире. При этом данным методом вырабатывается менее концентрированная по сравнению с контактным способом H_2SO_4 .

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.

1.2. Основные поставщики сырья для производства серной кислоты

Традиционно основными источниками сырья для сернокислотного производства являются сера и железный колчедан (пирит). Значительное количество данного продукта вырабатывается также на базе отходящих газов цветной металлургии и газов, образующихся при переработке нефти.

Современные методы промышленного производства *серы* могут быть сведены к трем принципиальным типам:

1. Добыча из самородных руд;
2. Получение из сероводорода промышленных и природных газов;
3. Получение из диоксида серы.

Общие мощности предприятий СНГ по выпуску серы на начало 2009 г. составили более 9,8 млн т в год (таблица 1).

Таблица 1. Способы производства и мощности предприятий по выпуску серы в СНГ

<i>Способ производства серы</i>	<i>Мощность, тыс. т/год</i>
Переработка природного газа	6796
Переработка попутного нефтяного газа	1757
Переработка нефти	978
Металлургические процессы	298
Производство кокса	25
Разработка месторождений серы	15
ИТОГО по СНГ	9869

Источник: «Инфолайн»

Крупнейшие производители *серы* в странах СНГ сосредоточены на территории **Российской Федерации**. В 2009 г. предприятия РФ выпустили 5,5 млн т продукта, что на 15% меньше уровня 2008 г. и связано с сокращением промышленного производства в условиях мирового финансового кризиса.

Основным способом получения серы в стране является *переработка* насыщенного сероводородом *природного газа*, поскольку природными месторождениями данного элемента Россия не располагает. (Разрабатываемое ранее «Куйбышевским серным заводом» Водинское месторождение (Самарская обл.) было законсервировано в 1992 г. в связи с убыточностью разработки.)

Максимальным потенциалом для производства серы в России обладает Астраханский газохимический комплекс, использующий в качестве сырья природный высокосернистый газ **Астраханского месторождения**, открытого в 1976 г. Месторождение характеризуется крупнейшими в Европе разведанными запасами природного газа, достигающими 4,2 трлн м³, а также высочайшим содержанием сероводорода (до 25% H₂S по объему). В 1985 г. началось строительство Астраханского газоперерабатывающего завода, первая очередь которого была нацелена на производство технической серы, бензина, мазута,

дизельного топлива, товарного природного газа. К настоящему времени завод преобразован в ООО «Газпром добыча Астрахань», входящее в состав ОАО «Газпром».

Другим важнейшим производителем серы в России является Оренбургский газохимический комплекс, работающий на высокосернистом газе **Оренбургского месторождения**, запасы которого оцениваются в 1,6 трлн м³. ООО «Газпром добыча Оренбург», основанное в 1968 г. и также входящее в настоящее время в структуру ОАО «Газпром», представляет собой многопрофильное высокоразвитое предприятие, ежегодно выпускающее 45 млрд м³ очищенного газа. В последние годы предприятие активно осваивает нефтяные месторождения, расположенные в южной части региона.

Основным промышленным методом очистки природного газа от сероводорода с получением газовой серы на всех предприятиях СНГ остается многостадийный процесс Клауса. Данный процесс в стандартном исполнении включает высокотемпературную стадию, в ходе которой отделенные от углеводородной фазы кислые газы окисляются кислородом воздуха (вследствие чего сероводород преобразуется в диоксид серы) – и последующие каталитические стадии, где остаточный H₂S взаимодействует с SO₂ с образованием воды и элементарной серы.

Помимо выпуска серы из природного газа, выработка продукции в России ведется и из *попутного нефтяного газа*. К подобному типу производителей относятся газоперерабатывающие заводы, входящие в структуру ОАО "Роснефть": ЗАО "Нефтегорский ГПЗ" (г. Нефтегорск, Самарская обл.) и ЗАО "Отраденский ГПЗ" (г. Отрадный, Самарская обл.), также АО "НГК-Славнефть" и ОАО "Татнефть" им. В. Д. Шашина (г. Альметьевск, Татарстан).

Другим значительным источником получения серы в РФ является сероводород, образующийся при *переработке нефти*, поскольку доля сернистых и высокосернистых нефтей (с содержанием 1-3% S) в общем балансе добычи страны составляет две трети. Переработку нефти в России ведут более 30 специализированных предприятий – нефтехимические комплексы и нефтеперерабатывающие заводы (НПЗ), а также 300 мини-НПЗ. Поскольку операция сероочистки в процессе нефтепереработки обязательна, большинство таких предприятий располагает установками по утилизации серосодержащих продуктов, сводящейся либо к их улавливанию и нейтрализации, либо к выпуску товарной серы или серной кислоты. На большинстве нефтеперерабатывающих заводов образование сероводорода происходит в процессе сероочистки попутных продуктов, выходящих наряду со сжиженным газом с газофракционирующей установки (ГФУ). В свою очередь, исходной продукцией, поступающей на ГФУ, служат газовые фракции, образующиеся в ходе первичной переработки нефти. Важно отметить, что, несмотря на обязательность операции сероочистки, лишь на 21 российском НПЗ ведется промышленный выпуск серы (или серной кислоты, являющейся, как правило, альтернативой S), и только четыре предприятия осуществляют выработку обоих этих продуктов.

Производство серы в РФ осуществляется и с использованием в качестве сырья *отходящих сернистых газов*, образующихся в процессе металлургической плавки сульфидных концентратов цветных металлов. Такая технология получения серы действует сейчас на предприятиях, входящих в структуру ОАО «ГМК Норильский никель».

Следует отметить, что на большинстве предприятий цветной металлургии отходящие газы утилизируются путем улавливания SO₂ после плавки концентратов в печах Ванюкова с дальнейшей переработкой непосредственно в серную кислоту. Однако, учитывая отдаленное расположение Заполярного филиала (ЗФ) ОАО "ГМК Норильский никель" от основных потребителей серной кислоты, а также трудности при транспортировке этого химически агрессивного продукта, предприятия ЗФ – Медный и Надеждинский металлургические заводы перерабатывают отходящие газы производства в товарную серу.

Исходным сырьем серного производства для Медного завода служит медный концентрат, поступающий с Норильской обогатительной фабрики, для Надеждинского завода – медный и никелевый концентраты Талнахской фабрики, содержащие в своем составе 29-35% серы.

«Метановый» метод производства серы, реализованный на Медном заводе, предусматривает на первом этапе восстановление в реакторе очищенного от пыли и тумана серной кислоты отходящего газа печи Ванюкова. Вслед за данной операцией следует конверсия восстановленного газа в каталитическом аппарате, осаждение серы в конденсаторах с ее последующим доизвлечением из технологического газа в сероуловителе и, наконец, дожиг хвостового сбросного газа. Производство серы на Надеждинском металлургическом заводе велось аналогичным методом, но в настоящее время законсервировано вследствие износа оборудования. Строительство нового сероутилизационного производства мощностью 500 тыс. т серы в год на Надеждинском заводе запланировано на 2010 г.

Интенсивное развитие нефтегазовой промышленности **Казахстана** позволило этой республике занять второе место в СНГ по объему производства серы, составляющему в последние годы порядка 1,6-1,7 млн т в год. Уникальные запасы природных источников углеводородов, оцениваемые в 23 млрд т, сосредоточены в основном в Каспийском шельфе. В настоящее время на территории Казахстана открыто более 250 нефтегазовых месторождений, центральное место среди которых занимает **Тенгиз**, обладающее извлекаемыми ресурсами нефти свыше 1 млрд т. Производство серы на основе нефти и газа этого месторождения ведется ТОО «ТенгизШевройл» (п. Кульсары, Атырауская обл.). Эта компания является крупнейшим нефтедобывающим объектом в республике и получает более 1 млн т S в год из «сырого» природного газа, присутствующего в нефтяных и газовых месторождениях. В 2008 г. ТОО «ТенгизШевройл» начало также разработку нефтегазоконденсатного месторождения **Карачаганак**, запасы газа которого оцениваются в 1,3 трлн м³, а извлекаемые запасы конденсата – в 700 млн т.

Из действующих на территории республики Казахстан газо- и нефтеперерабатывающих заводов, товарную серу производят ОАО

«Жаназолский ГПЗ» (г. Актобе), ОАО «Павлодарский НПЗ» (г. Павлодар) и ОАО «Атырауский НПЗ» (г. Атырау).

Серу в Узбекистане получают в основном путем переработки природного газа, объемы разведанных запасов которого составляют 2 трлн м³. Основной объем газа сосредоточен в западной и юго-западной части страны и представлен **Мубарекским** и **Шуртанским** месторождениями, характеризующимися высоким (до 5% по объему) содержанием сероводорода. Производство серы организовано на Мубарекском газоперерабатывающем заводе и Шуртанском газовом комплексе; объемы выпуска продукта невелики и составляют, по нашим оценкам, около 250 тыс. т в год.

Помимо этого, в республике разрабатываются нефтяные месторождения Юго-Западного Гиссара (Кашкадарьинская область). Добываемая нефть через терминал в Шуртане поставляется на Бухарский и Ферганский НПЗ, входящие в состав НХК «Узбекнефтегаз». Их общая мощность составляет 11,2 млн т углеводородного сырья в год. Избыточные (по сравнению с собственной добычей) мощности позволяют заводам оказывать услуги по переработке давальческого сырья. С 2003 г. Узбекистан перерабатывает нефть месторождения Кумколь (Южный Казахстан). Выпуск серы узбекскими НПЗ составляет порядка 3 тыс. т в год.

В Белоруссии расположены два нефтеперерабатывающих завода, ориентированных на российскую нефть. Один из них – ОАО «Мозырский НПЗ» (г. Мозырь, Гомельская обл.) обладает действующей установкой по выпуску серы. Республикой производится около 40 тыс. т продукта в год.

Украина, в отличие от России, Казахстана и Узбекистана, располагает крупными месторождениями самородной серы, расположенными в Львовской области. Суммарный объем производства серы в стране несколько десятилетий назад достигал 1,5 млн т в год, однако в последние годы большинство месторождений были законсервированы, и выпуск продукции резко сократился. Основным производителем серы на Украине до недавнего времени было ГГХП «Сера» (г. Яворов, Львовская обл.), разрабатывавшее Язовское месторождение методом подземной выплавки, но в 2007 г. деятельность предприятия была полностью прекращена.

Производство серы на Украине в настоящее время ведется на трех из шести нефтеперерабатывающих заводах республики, ориентированных на российскую нефть: ОАО «Лисичанскнефтеоргсинтез» («ЛИНОС») (г. Лисичанск, Луганская обл.), входящего в состав российской «Тюменской нефтяной компании», ОАО «Одесский НПЗ» (г. Одесса), принадлежащего российской НК «ЛУКОЙЛ», а также на ЗАО «Укртатнафта» («Кременчугский НПЗ», г. Кременчуг, Полтавская обл.). Кроме этого Украина располагает установками по выпуску серы на трех коксохимических заводах: ОАО «Запорожжкокс» (Запорожская обл.), ОАО «Днепрококс» (Днепропетровская обл.) и ОАО «Мариупольский МК «Азовсталь» (Донецкая обл.), образованном в 2005 г. в результате слияния ЗАО «Маркохим» с ОАО «МК Азовсталь». Производство серы на Украине в последние два года, после прекращения

разработки месторождений самородной серы, составляет порядка 30 тыс. т/г в год.

Туркменистан осуществляет производство серы путем разработки ее самородных месторождений, сосредоточенных в Центрально-Каракумском и Говурдак-Кугитангском сероносных районах страны. Добыча руды в Каракумах была прекращена в 1961 г., после чего единственным ее источником осталось Говурдакское месторождение. Разработку месторождения самородной серы, осваиваемого с 1934 г., ведет ПО «Туркменминерал» (г. Говурдак, Туркменабадский велаят) методом подземной выплавки, а также карьерно-автоклавным методом с дальнейшим флотационным обогащением. В начале 90-х годов «Туркменминерал» осуществлял выработку этой продукции на уровне проектных мощностей в 34 тыс. т в год, однако сейчас ее производство значительно (по нашей оценке, на порядок) сократилось. Товарную серу в республике в настоящее время также производит «Туркменбашинский НПЗ» (г. Туркменбаши, Балканский велаят), после проведенной в 2005 г. модернизации предприятия и введения в строй установки гидроочистки дизтоплива. Общий выпуск продукта предприятиями Туркменистана составляет порядка 7 тыс. т в год.

Пирит по химическому составу соответствует сульфиду железа (FeS_2), содержание серы в котором обычно близко к теоретическому (54,3%). Концентраты данного минерала получают в результате обогащения руд цветных металлов на обогатительных фабриках. Мощностями по производству продукта для сернокислотного производства располагают Башкирский медно-серный комбинат, а также Гайский и Учалинский горно-обогатительные комбинаты (ГОК), расположенные в России. Все эти предприятия входят в состав Уральской горно-металлургической компании. С 2005 г. пиритный концентрат для производства серной кислоты поставляется только с Учалинского ГОКа.

ОАО «Учалинский горно-обогатительный комбинат» (г. Учалы, Республика Башкортостан) перерабатывает колчеданные руды Учалинского и Молодежного месторождений, отличающиеся сложностью вещественного состава и многообразием сортности. Однако подавляющая часть перерабатываемых руд (свыше 95%) относится к категории сплошных медно-цинковых колчеданов. Основные рудные минералы в них представлены пиритом (75-90%), сфалеритом (4-6%) и халькопиритом (3-5%); нерудные (5-7%) – кварцем, баритом, кальцитом, полевыми шпатами. Для Учалинского месторождения характерно тонкое взаимное прораствание полезных минералов, а также широкое развитие эмульсионной вкрапленности.

Добыча руды проводится открытым способом, а технологическая схема обогащения предусматривает трехстадийное дробление в открытом цикле, двухстадийное измельчение и коллективно-селективную флотацию с последовательным выделением медного, цинкового и пиритного концентратов.

Годовая мощность Учалинского ГОКа по выпуску пиритного концентрата составляет 2,5 млн т в год. Производство же данной продукции в последние годы составляет порядка 500-600 тыс. т в год.