

**ПРОИЗВОДСТВО СЕРЫ ИЗ  
ПРИРОДНОГО ГАЗА И ПРОДУКТЫ  
НА ЕЕ ОСНОВЕ**

# ЧТО ТАКОЕ СЕРА?

Сера относится к пяти основным видам сырья химической промышленности (наряду с углем, нефтью, известняком и поваренной солью), так как является необходимым питательным минеральным элементом для растений, источником плодородия почв. В пр-ве 88 из 150 важнейших хим. продуктов используют серу или ее соединения.

Сера и ее соединения существуют в твердом, жидком и газообразном состоянии.

По отрицательному воздействию на окружающую среду соединения серы занимают одно из первых мест среди загрязняющих веществ. Их образование и выброс в атмосферу происходит, главным образом, при сжигании угля и нефтепродуктов. При этом 96% серы поступает в атмосферу в виде  $SO_2$ , остальное количество приходится на долю сульфатов,  $H_2S$ ,  $CS_2$ ,  $COS$  и других соединений. Элементарная сера в виде пыли раздражает органы дыхания, слизистые оболочки, а также вызывает экземы. ПДК в воздухе составляет 0,07 мг/м<sup>3</sup>.

Сера занимает в таблице Менделеева клетку под № 16.

## Периодическая система элементов Менделеева – Сера

<b>S</b> <sup>16</sup>  3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	<b>Сера</b>			
	t° кип. (°C)	444,674	Степ.окис.	-2 +4 +6
	t° плав.(°C)	119,3	Плотность	2070(a) 1960(b)
	ОЭО	2,60	в зем. коре	0,052 %

## • **Физико-химические свойства серы и ее соединений**

- Ни один элемент не встречается в природе в таком количестве форм, как сера. Различные ее формы отличаются не только числом содержащихся в молекуле атомов, но и их расположением. Сера проявляет ярко выраженную склонность к образованию цепей из атомов и дает различные классы соединений. Разнообразие свойств серы обусловлено присущим ей полиморфизмом, наличием изотопов, а также большой реакционной способностью.
- При обычных давлениях сера образует хрупкие кристаллы желтого цвета, она нерастворима в воде, но хорошо растворяется в сероуглероде, бензоле и некоторых других жидкостях. При испарении этих жидкостей сера выделяется в виде прозрачных желтых кристаллов имеющих форму октаэдров, у которых часть углов или ребер как бы срезана. Эта модификация серы называется ромбической.
- Молекулы серы состоят из восьми атомов ( $S_8$ ). Из таких же молекул, имеющих кольцевое строение, построены кристаллы ромбической и моноклинной серы, различие в свойствах модификаций серы обусловлено неодинаковой структурой кристаллов. Если медленно нагревать серу, она плавится, превращаясь в желтую легкоподвижную жидкость. При дальнейшем нагревании жидкость темнеет, приобретая красновато-бурый цвет, а при  $250^\circ\text{C}$  становится очень вязкой. Выше  $300^\circ\text{C}$  жидкая сера снова становится подвижной. При  $444,6^\circ\text{C}$  сера закипает, образуя оранжево-желтые пары. При охлаждении те же явления повторяются в обратном порядке. Эти переходы вязкости серы обусловлены изменением строения ее молекул: при обычных условиях характерны восьмиатомные кольцевые коронобразные молекулы, которые при  $150-160^\circ\text{C}$  начинают разрываться, переходя в открытые цепи; дальнейшее нагревание выше  $300^\circ\text{C}$  приводит к уменьшению средней длины таких цепей, и вязкость уменьшается. Наличие коротких нестабильных цепочек является причиной необычно высокой химической активности серы даже в ничтожной концентрации.

При наличии незначительных примесей в жидкой сере вязкость ее значительно изменяется. Если расплавленную серу, нагретую до кипения, вылить тонкой струей в холодную воду, то она превращается в мягкую резиноподобную коричневую массу, растягивающуюся в нити. Эта модификация серы называется пластической серой, уже через несколько часов она становится хрупкой и постепенно превращается в ромбическую. Пластическая сера представляет собой смесь практически всех аллотропных форм, которые в момент ее образования находятся в аморфном состоянии, она обладает каучукоподобными свойствами: при растяжении ее длина может увеличиться на 1000%. Скорость перехода полимерной серы в растворимые в сероуглероде аллотропные формы составляет около 7% в месяц и существенно не зависит от типа кристаллической модификации.

Сера обладает ярко выраженной способностью возгоняться. Уже при 280°K создается заметное давление ее паров над твердой серой. Над жидкой фазой давление паров серы возрастает особенно резко выше 623°K, и при 717,6°K сера закипает. Парообразная сера содержит несколько форм, находящихся в равновесии. Наиболее достоверными являются  $S_8$ ,  $S_6$ ,  $S_4$ ,  $S_2$ . С повышением тем-ры паров число атомов в молекуле серы постепенно уменьшается, и при тем-рах 1073-1673°K пары состоят в основном из  $S_2$ , а при 1873°K все пары серы одноатомны.

Важным свойством серы является ее высокая растворимость во многих органических растворителях. Самым эффективным растворителем является сероуглерод, анилин, пиридин.

Сера соединяется почти со всеми элементами, кроме азота, йода, золота, платины и инертных газов. При комнатной т-ре во влажном воздухе сера слабо окисляется с образованием следов  $SO_2$ , при нагревании выше 530°K сера горит, образуя диоксид и частично триоксид серы. В особых условиях могут быть получены неустойчивые оксиды серы, например, монооксид серы.

# РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ СЕРЫ В ПРИРОДЕ

В природе встречаются значительные залежи самородной серы. Большая часть серных самородных руд сосредоточена в Ираке (335 млн т), США (200 млн т), Чили (100 млн т) и Мексике (100 млн т). Крупные месторождения серных руд известны в Польше, на Украине, в России, в Туркмении. В Японии значительные запасы серы вулканического происхождения. Основными добывающими странами являются США, Мексика и Ирак.

Из пирита ( $\text{FeS}_2$ ) производят, в основном, серную кислоту. Колчедан как источник серы, утратил свое значение во многих странах, за исключением Китая, на который приходится около 80% мирового объема добываемых колчеданов.

Битуминозные пески и глинистые нефтяные сланцы Канады содержат более 2 млрд т серы.

В вулканических местностях часто наблюдается выделение из-под земли  $\text{H}_2\text{S}$ ; в этих же регионах он встречается в растворенном виде в серных водах.

Вулканические газы часто содержат  $\text{SO}_2$ . Широко распространены месторождения различных сульфидных и сульфатных соединений.

Каменные угли содержат в среднем 1,0-1,5% серы.

Сера в виде различных соединений может входить в состав нефти и природных газов.

В земной коре содержание серы оценивается в 0,05%.

Сера входит также в состав природного угля и белковых тел. Самым распространенным газообразным соединением серы является сероводород.

Наименее распространена в природе жидкая сера, представляющая собой сероорганические соединения в составе нефти.

Итак, формы, в которых в природе встречается сера, чрезвычайно разнообразны: самородная сера, сульфидные и сульфатные минералы, сложные сераорганические соединения в нефти, сульфиды и гидросульфиды в природном и попутном газе и др.

К сульфидным и сульфатным минералам, содержащим серу, прежде всего, относятся пирит  $\text{FeS}_2$ , цинковая обманка  $\text{ZnS}$ , свинцовый блеск  $\text{PbS}$ , калькопирит  $\text{CuFeS}_2$ , железоникелевый колчедан  $(\text{FeNi})_9\text{S}_8$ , гипс  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , ангидрит  $\text{CaSO}_4$ , мирабилит  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Вероятное содержание серы в нефти и природном газе оценивается в  $2 \cdot 10^9$  т, то есть в пять раз больше, чем запасы природной серы. В углеводородном сырье сера представлена в основном в виде сероводорода, меркаптанов и других сераорганических соединений. В разведанных запасах природных газов содержится более  $6 \cdot 10^8$  т серы.

Мировые природные запасы серы, включая месторождения серных руд и серу в у/в, составляют свыше 5 млрд т. Разведанные месторождения самородной серы содержат примерно 1,2 млрд т серы.

# ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

Сера в самородном состоянии, а также в виде сернистых соединений была известна человеку с древнейших времен – с IV века до нашей эры, она входила в состав курений, совершаемых при проведении религиозных обрядов (считалось, что запах продуктов ее горения отгоняет злых духов). С древнейших времен серу использовали для религиозно-мистических целей, ее зажигали при различных церемониях и ритуалах. Разные горючие смеси для военных целей также содержали серу. Еще у Гомера упоминаются «сернистые испарения» и смертельное действие продуктов горения серы. Так же давно серу употребляли при изготовлении косметических и лекарственных мазей для лечения кожных заболеваний, ее жгли для отбеливания тканей и для борьбы с насекомыми. Добыча серы значительно увеличилась после того, как был изобретен черный порох, сера – обязательный его компонент.

Более широкое применение сера получила с начала 18 века, когда зародилась химия и в бурно развивающейся промышленности стали широко использовать серную кислоту.

Одна из причин известности серы — распространенность самородной серы в странах древнейших цивилизаций.

Природный сросток кристаллов самородной серы →



# ПРОИЗВОДСТВО СЕРЫ

До 1960-х годов основными источниками серы были самородная сера, и сера, получаемая при выплавке металлов из сульфидных руд. С середины прошлого века начали интенсивно вовлекаться в переработку нефть и газ с повышенным содержанием серы.

Производство серы возможно из всех встречающихся в природе форм и зависит лишь от технико-экономической эффективности применяемых технологий.

Известно несколько методов получения серы из серных руд. При открытом способе добычи серы шагающий экскаватор снимает пласты пород, взрывами рудный пласт дробят, после чего глыбы руды отправляют на сероплавильный завод, где из концентрата извлекают серу. Если сера залегает глубоко и в значительном количестве, то ее получают по методу, предложенному в 1890 г Германом Фрашем - серу расплавляют под землей и через скважину, выкачивают на поверхность

В США и Мексике применяют в основном метод Фраша. В Италии используют разные методы переработки серных руд вплоть до самых старых – термических. Япония имеет значительные запасы серы вулканического происхождения. Франция и Канада, не имеющие самородной серы, производят серу из природных газов.



# ПРОИЗВОДСТВО СЕРЫ ИЗ СЕРНИСТЫХ ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ

Вероятное содержание серы в нефти и природном газе в пять раз больше, чем запасы природной серы. Нужды промышленности заставляют перерабатывать разнообразное углеводородное сырье, в том числе и с повышенным содержанием серы. Побочным продуктом очистки у/в сырья является кислый газ, который направляется на получение серы. В настоящее время более 90% серы производится этим способом, чему способствует ужесточение экологических требований. В у/в сырье сера представлена в виде сероводорода, меркаптанов и других сероорганических соединений. Сероводородсодержащие природные газы выявлены в семнадцати газонефтеносных бассейнах нашей страны, концентрация сероводорода в них колеблется от 0,015 до 26,5%. Преобладающая часть мировых запасов таких газов сосредоточена в России (около 65%), Средней Азии и Казахстане (35%). Основные страны – производители газовой серы: Канада (до 40%), Россия, Казахстан, Саудовская Аравия, Иран, ОАЭ. Обзор газовой промышленности США в 2009г. показал в 83 из 577 (14%) ГПЗ наличие мощностей для извлечения серы. Сырьевой базой для производства серы являются газы с содержанием сероводорода не менее 1% об.

Извлекаемая из природного газа смесь кислых газов наполовину и более по объему состоит из сероводорода. Остальная часть включает углекислый газ и небольшие количества серооксида углерода и углеводороды (метан, этан). Кислый газ, побочный продукт очистки углеводородного сырья от сернистых соединений, направляют на получение газовой серы.

# ХАРАКТЕРИСТИКА СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ

- **Сероводород ( $H_2S$ )** – бесцветный газ с запахом тухлого яйца, сильный нервно-паралитический яд, концентрация 1 мг/л – смертельна. ПДК в производственных помещениях - 0,01 мг/л. В природных газах Оренбургского месторождения 4-6%  $H_2S$ , Астраханского – до 25%. Перед подачей потребителю их подвергают очистке ввиду ядовитости  $H_2S$ , его коррозионной агрессивности, отравляющему действию на катализаторы. В природных газах содержание  $H_2S$  может достигать 50-70%, например, в некоторых месторождениях Канады, США, КНР. .
- Требования к степени очистки от  $H_2S$  зависят от его дальнейшей переработки. Для химических синтезов содержание  $H_2S$  от 1 до 50 мг/м<sup>3</sup>, его допустимое содержание в газе, закачиваемом в магистральные газопроводы, не должно превышать 20 мг/м<sup>3</sup>. Более 30% мирового производства серы – из природных газов; более 5 млн. т/год серы производят Оренбургский и Астраханский ГПЗ.
- **Сероуглерод (дисульфид углерода,  $CS_2$ )** – летучая бесцветная жидкость, в воде не растворяется, но придает ей запах. В воздухе легко воспламеняется. При повышенных т-рах реагирует с водородом, образуя сероводород. Ядовит, вызывает острые отравления при концентрациях 0,001 мг/м<sup>3</sup>.  
**Серооксид углерода ( $CO_S$ )** – бесцветный легко воспламеняющийся очень ядовитый газ не имеющий запаха, ПДК – не более 1 мг/м<sup>3</sup> в производственных помещениях.
- **Меркаптаны (тиолы,  $RSH$ )** – аналоги спиртов, в которых кислород замещен атомом серы, более активны, чем спирты, нерастворимы в воде, хорошо растворимы в органических растворителях. Резкий запах меркаптанов используется при применении их в качестве одорантов природного газа. При контакте с металлами протекает так называемая меркаптановая коррозия. Для большинства катализаторов являются ядами.
- **Сульфиды и дисульфиды ( $R-S-R$ ,  $R-S-S-R$ )** – хорошо растворимы в у/в, но практически нерастворимы в воде. При нагревании до 400°C сульфиды разлагаются с образованием сероводорода и алкенов, а дисульфиды – еще и меркаптанов.

## МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ГАЗОВ ОТ СЕРОВОДОРОДА

*Абсорбционные методы* включают три группы методов

-*Физическая абсорбция* основана на физическом растворении  $H_2S$  в абсорбенте( N-метилпирролидон, гликоли, трибутилфосфат, сульфолан).

-*Хемосорбция* основана на химическом взаимодействии сероводорода с активной частью абсорбента, в качестве которого применяют амины и щелочи.

-*Физико-химическая абсорбция* использует комбинированные абсорбенты. Одним из широко распространенных процессов является «Сульфинол», в котором применяют сульфолан и диизопропаноламин - смесь физического абсорбента с химическим.

- *Адсорбционные методы* основаны на селективном извлечении сероводорода твердыми поглотителями – адсорбентами.

-*Физическая адсорбция* - основана на физическом поглощении  $H_2S$  в порах твердых поглотителей, которыми являются активные угли или синтетические цеолиты.

-*Химическая адсорбция* - извлекаемый компонент вступает с адсорбентом в химическое взаимодействие.

- *Каталитические методы* :

- *окислительные* - окисление  $H_2S$  до серы или меркаптанов до дисульфидов в присутствии катализаторов, например, комплексных соединений хлорида железа с динатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты (Трилон Б) или горячего раствора мышьяковых солей щелочных металлов;

- *восстановительные* - гидрирование сернистых соединений в сероводород. После каталитического гидрирования газ направляют на очистку от  $H_2S$ .

Разрабатываются новые методы: микробиологические, мембранные, фотохимического разложения.

# Выбор метода очистки

Зависит от многих факторов: начальные и конечные допустимые концентрации  $\text{H}_2\text{S}$ , область применения очищенного газа, экономические факторы, но основным из них является концентрация  $\text{H}_2\text{S}$  и сероорганических соединений в исходном газе.

При высоких концентрациях предпочтение отдается абсорбционным методам. Хемосорбционные и комбинированные процессы рекомендуются при средних парциальных давлениях сернистых соединений в газе, а адсорбционные и окислительные используют при малых начальных содержаниях примесей [до 3-5% (об.)], но они позволяют глубоко очистить газ.

Очень важное значение имеет правильный выбор поглотителей, которые должны удовлетворять следующим общим требованиям:

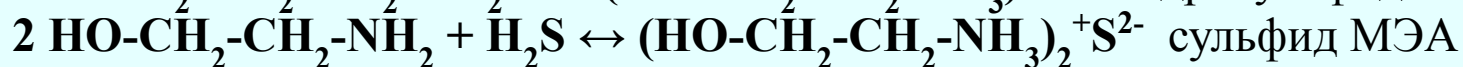
- -поглотитель должен иметь низкое давление насыщенного пара при температурах сорбции, чтобы потери его с очищаемым газом были минимальны;
- -поглотитель должен обладать высокой способностью поглощать кислые соединения из газа в широком интервале их парциальных давлений;
- -поглотитель должен иметь невысокую вязкость, обеспечивающую хороший межфазный контакт с газом, малую растворяющую способность в отношении углеводородов;
- -поглотитель должен обладать низкой коррозионной активностью, высокой стойкостью к окислению.
- Для выделения сероводорода с целью получения из него серы применяют хемосорбционный метод с использованием различных аминов.

# Хемосорбционные процессы очистки аминами

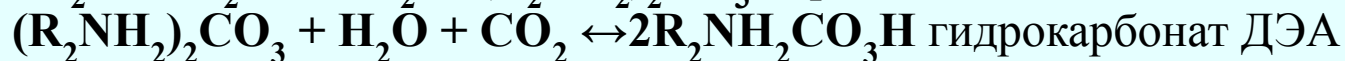
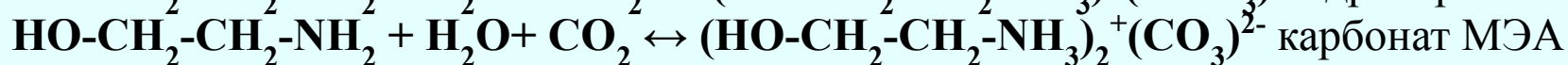
МЭА и ДЭА извлекают из газов как  $\text{H}_2\text{S}$ , так и  $\text{CO}_2$ , а МДЭА и ТЭА—только  $\text{H}_2\text{S}$ . При 20-40° С и повышенном давлении идет поглощение кислых газов, а при 105-130°С и давлении, близком к атмосферному, -регенерация поглотителя и выделение кислых газов. Обычно применяют 15-20%-ные растворы МЭА, а также смеси МЭА и ДЭА

Взаимодействие аминов с  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_2$  протекает по схеме:

1). Реакция  $\text{H}_2\text{S}$ /амин – мгновенная

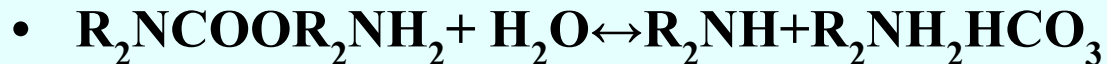


2). Реакция  $\text{CO}_2$ /амин – быстрая



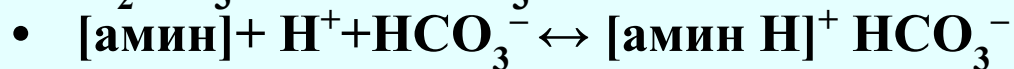
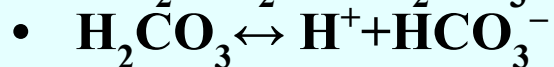
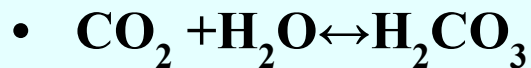
где R: -  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

МЭА и ДЭА способны реагировать с  $\text{CO}_2$  с образованием карбаматов– нестойких соединений, в слабощелочной среде разлагающихся с образованием гидрокарбонатов:



где **R**:  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

У третичного алканоламина нет подвижного атома  $\text{H}^+$  в аминной группе, поэтому их быстрая реакция с  $\text{CO}_2$  по карбаматному типу невозможна, их реакция с  $\text{CO}_2$  проходит через медленную стадию образования и диссоциации угольной кислоты:



При выборе хемосорбента руководствуются данными о доступности и цене алканоламинов, а также следующими положениями:

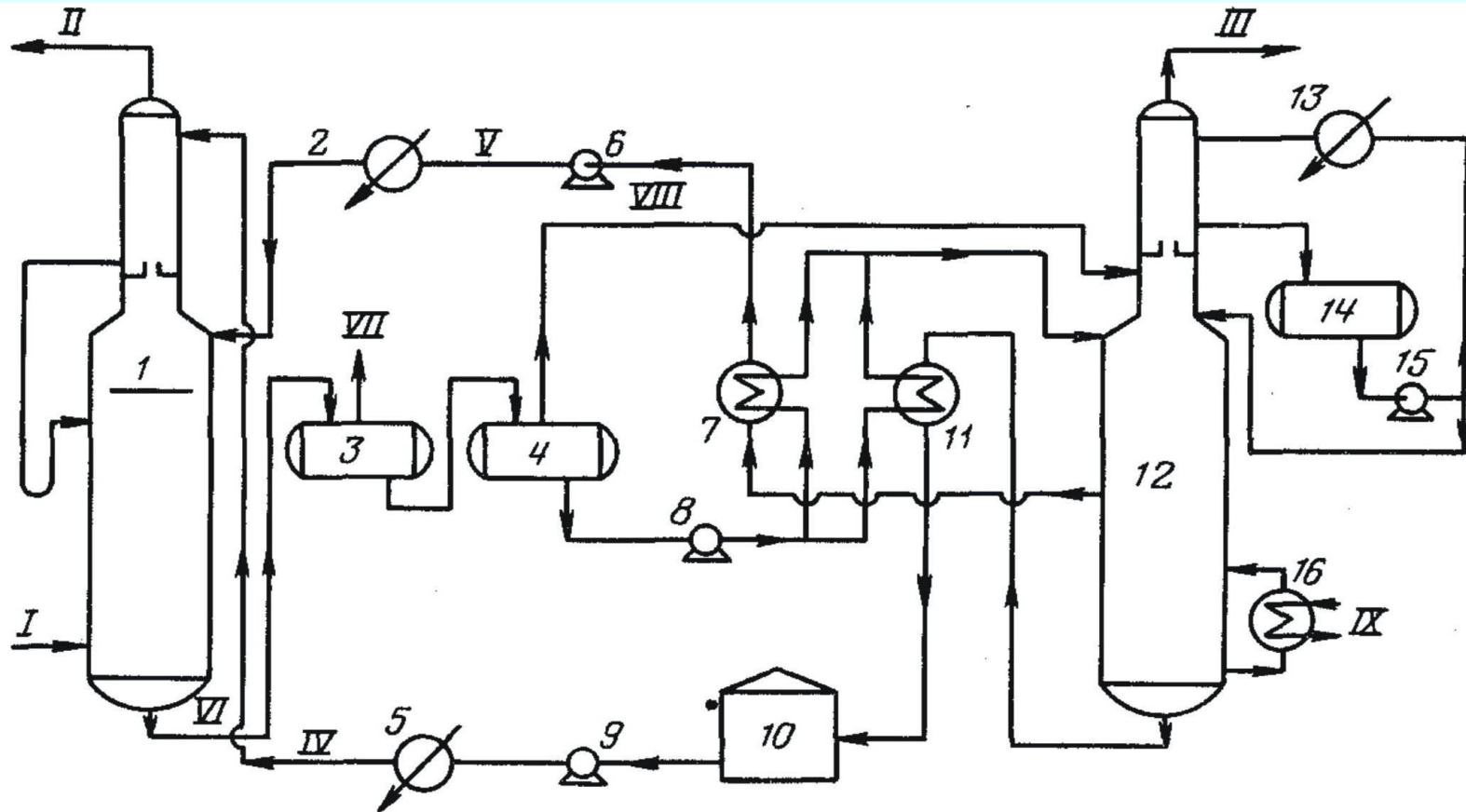
- Первичные алканоламины более реакционноспособны, имеют наименьшую молекулярную массу и поэтому концентрация их может быть меньшей. Обычные массовые концентрации: МЭА – 15-20%, ДЭА – 20-30%, МДЭА – 30-50%
- Вторичные амины предпочтительнее применять при наличии в газе  $\text{COS}$ , так как первичные амины образуют с  $\text{COS}$  нерегенерируемые побочные продукты
- Для одновременной очистки от  $\text{CO}_2$ ,  $\text{COS}$  и сероорганических соединений эффективны комбинированные поглотители, состоящие из амина и органического растворителя, например эфиров полигликолей
- Для селективной очистки от  $\text{H}_2\text{S}$ , когда содержание  $\text{CO}_2$  в очищенном газе не регламентируется, целесообразно использовать третичные амины.

# Структура и свойства аминов (хемосорбентов)

Соединение	Структурная формула	Молекулярная масса	Свойства				
			Плотность $\rho_4^{20}$	Температура, °С		Давление насыщенного пара при 20 °С, Па	Вязкость, $10^{-3}$ Па·с
				кипения при 0,1 МПа	застипания		
Моноэтаноламин (МЭА)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	61,1	1,018	171	10,5	48	24,1 (20 °С)
Дигликольамин (ДГА)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	105,1	1,055	221	-9,5	1,3	26 (24 °С)
Диэтаноламин (ДЭА)	$\begin{array}{c} \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \\   \\ \text{H} \end{array}$	105,1	1,092	Расп.	28	1,3	380 (30°С)
Диизопропаноламин (ДИПА)	$\begin{array}{c} \text{HO}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{OH} \\   \quad \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{H} \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	133,2	0,989	249	42	< 1,3	198 (45 °С)
Триэтаноламин (ТЭА)	$\begin{array}{c} \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \\   \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$	149,2	1,1258	360	21,2	< 1,3	1013 (45 °С)
Метилдиэтаноламин (МДЭА)	$\begin{array}{c} \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	119,2	1,030	231	-2,1	< 1,3	101 (20 °С)

# Схема аминовой очистки газа с разветвленными потоками раствора разной степени регенерации:

I-газ на очистку; II-очищенный газ; III -кислый газ; IV- тонко регенерированный амин; V-грубо регенерированный амин; VI-насыщенный амин; VII, VIII-экспанзерные газы; IX-водяной пар; 1-абсорбер; 2, 5,13-холодильники; 3, 4-экспанзерные газы; 6, 8, 9, 15-насосы; 7, 11-теплообменники; 10-емкость регенерированного амина; 12 - десорбер; 14 - рефлюксная емкость, 16 – кипятильник.





## Достоинства и недостатки МЭА-очистки

**Достоинства:** высокая скорость поглощения  $\text{H}_2\text{S}$ , низкая стоимость реагентов, легкость регенерации и низкая растворимость у/в.

**Недостатки:** образование нерегенерируемых соединений с  $\text{COS}$  и  $\text{CS}_2$ ; потери от испарения; низкая эффективность по меркаптанам; неселективность к  $\text{H}_2\text{S}$  в присутствии  $\text{CO}_2$ ; вспенивание.

**Вспенивание растворов аминов** возникает, как правило, в абсорберах. приводит к нарушению режима работы установки, ухудшению качества очищенного газа, возрастанию потерь аминов. Признаки вспенивания: увеличение объема пены на контактных тарелках, увеличение перепада давления в аппарате, появление значительного уровня жидкости в сепараторах. Основная причина вспенивания – примеси, поступающие с сырым газом и попадающие в абсорбент (жидкие у/в, пластовая вода, механические примеси, ингибиторы и продукты коррозии, ПАВ, смолистые вещества).

Для решения этой проблемы необходимо: сведение к минимуму содержания в газе примесей; подача регенерированного амина при  $t$ -ре на  $2-5^\circ\text{C}$  выше  $t$ -ры уходящего из абсорбера газа для предупреждения конденсации у/в; периодическая промывка и очистка аппаратов от шлама.

Эффективные средства против вспенивания – фильтрация раствора амина и применение антивспенивателей (пеногасителей) - различные силиконовые композиции, высококипящие спирты. Пеногасители используют в виде р-ров в амине и подают в систему либо постоянно небольшими порциями, либо кратковременно в момент вспенивания раствора.

Этаноламиновая очистка нередко не позволяет очистить газ до содержания  $\text{H}_2\text{S}$ , удовлетворяющего необходимым требованиям. Поэтому после МЭА-очистки обычно проводится *горячая щелочная очистка* при  $50\text{—}80^\circ\text{C}$  и давлении до 2 МПа:



Однако при щелочной очистке процесс необратим – щелочь связывает  $\text{H}_2\text{S}$  в нерегенерируемые соединения. Это приводит к расходу щелочи, образованию шлама в виде  $\text{Na}_2\text{S}$  и потере  $\text{H}_2\text{S}$  для дальнейшей переработки.

Кроме МЭА селективными абсорбентами для  $\text{H}_2\text{S}$  служат диэтаноламин (ДЭА), метилдиэтаноламин (МДЭА), дигликольамин (ДГА) и диизопропаноламин (ДИПА). Первые три абсорбента более устойчивы к действию  $\text{COS}$ ,  $\text{CS}_2$  и  $\text{CO}_2$ , меньше подвергаются уносу. Недостатки - меньшая химическая активность и поглощающая способность. ДИПА обеспечивает тонкую очистку газа от  $\text{H}_2\text{S}$  и, несмотря на высокую стоимость, получил широкое распространение за рубежом.

*ДЭА-процесс* используют для очистки газов от  $\text{COS}$  и  $\text{CS}_2$ , так как он образует с ними соединения, легко гидролизующиеся при повышенных т-рах с выделением  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_2$ .

ДЭА-процесс имеет ряд недостатков:

- -высокая стоимость ДЭА;
- -меньшая поглощательная способность, чем у МЭА (молярная масса ДЭА в 1,7 раза больше);
- -для одинаковой с МЭА степени очистки требуются более высокие скорости циркуляции растворителя.

Преимущества ДЭА-очистки по сравнению с очисткой МЭА:

- -обеспечение тонкой очистки газов в присутствии COS, CS<sub>2</sub> и тяжелых у/в;
- -более легкая регенерация абсорбента, благодаря меньшей прочности образующихся при хемосорбции соединений;
- -меньшие потери при испарении с кислым газом в десорбере;
- -меньшая вспениваемость, так как абсорбция проводится при т-рах на 10-20°С выше.

**ДГА-процесс** («Эконамин») - в качестве поглотителя 60-75%-е водные растворы дигликольамина, что позволяет снизить кол-во поглотителя и уменьшить энергозатраты и габариты оборудования. Процесс обеспечивает глубокую очистку от H<sub>2</sub>S и CO<sub>2</sub>, от COS, CS<sub>2</sub> и меркаптанов. ДГА в очень малой степени растворяет у/в. Регенерацию ДГА проводят под вакуумом (10-20 КПа), чтобы обеспечить т-ру регенерации не выше 170°С. Недостаток ДГА - его высокая стоимость и потери при эксплуатации.

**МДЭА / ДЭА-процесс** использует смесь диэтанолamina (ДЭА) с метилдиэтанолamiном (МДЭА) при содержании ДЭА 30-50%. В 1,5-2 раза ниже удельное орошение по сравнению с ДЭА, использует в процессе менее коррозионно-активный МДЭА что улучшает технико-экономические показатели процесса. . Этот способ применяется на Оренбургском ГПЗ.

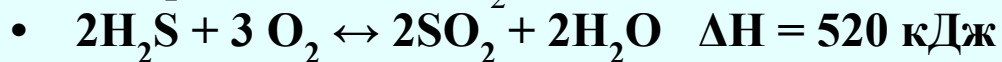
**ДИПА-процесс** в качестве хемосорбента 40%-ный водный раствор диизопропаноламина (ДИПА). Применение ДИПА обеспечивает тонкую очистку газа от H<sub>2</sub>S и CO<sub>2</sub> при низкой растворимости в нем у/в. При этом извлекается до 50% COS и RSR. Потери ДИПА при регенерации вдвое ниже, чем у МЭА, он не корродирует аппаратуру. Существенный недостаток ДИПА – высокая стоимость, но способ широко применяется за рубежом.

Получаемый кислый газ направляют на получение серы методом Клауса.

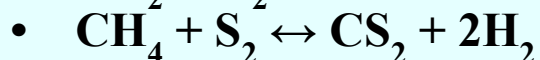
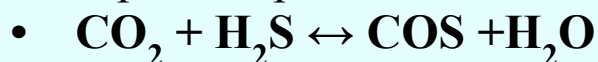
# ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПРОЦЕССА КЛАУСА

Процесс, названный по имени английского химика Карла Клауса, запатентовавшего его в 1883 году, основан на окислении  $\text{H}_2\text{S}$  до серы.

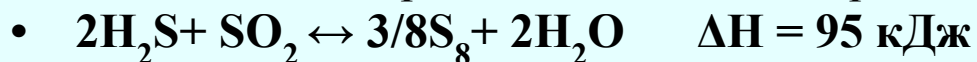
В модифицированном варианте окисление проводят в две стадии—термическую и каталитическую. На термической стадии ведут окисление  $\text{H}_2\text{S}$  воздухом при  $900 - 1350^\circ\text{C}$ . При этом часть  $\text{H}_2\text{S}$  окисляется до диоксида серы:



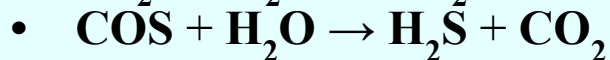
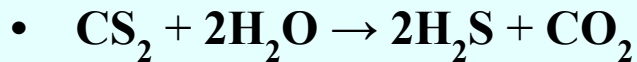
Так как в составе кислых газов, кроме  $\text{H}_2\text{S}$ , присутствуют другие компоненты, в процессе горения протекают также побочные реакции:



На каталитической стадии идет реакция между  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{SO}_2$  в присутствии кат-ра - боксита или активного триоксида алюминия при  $220-250^\circ\text{C}$ :



Протекает также гидролиз  $\text{CS}_2$  и  $\text{COS}$ :

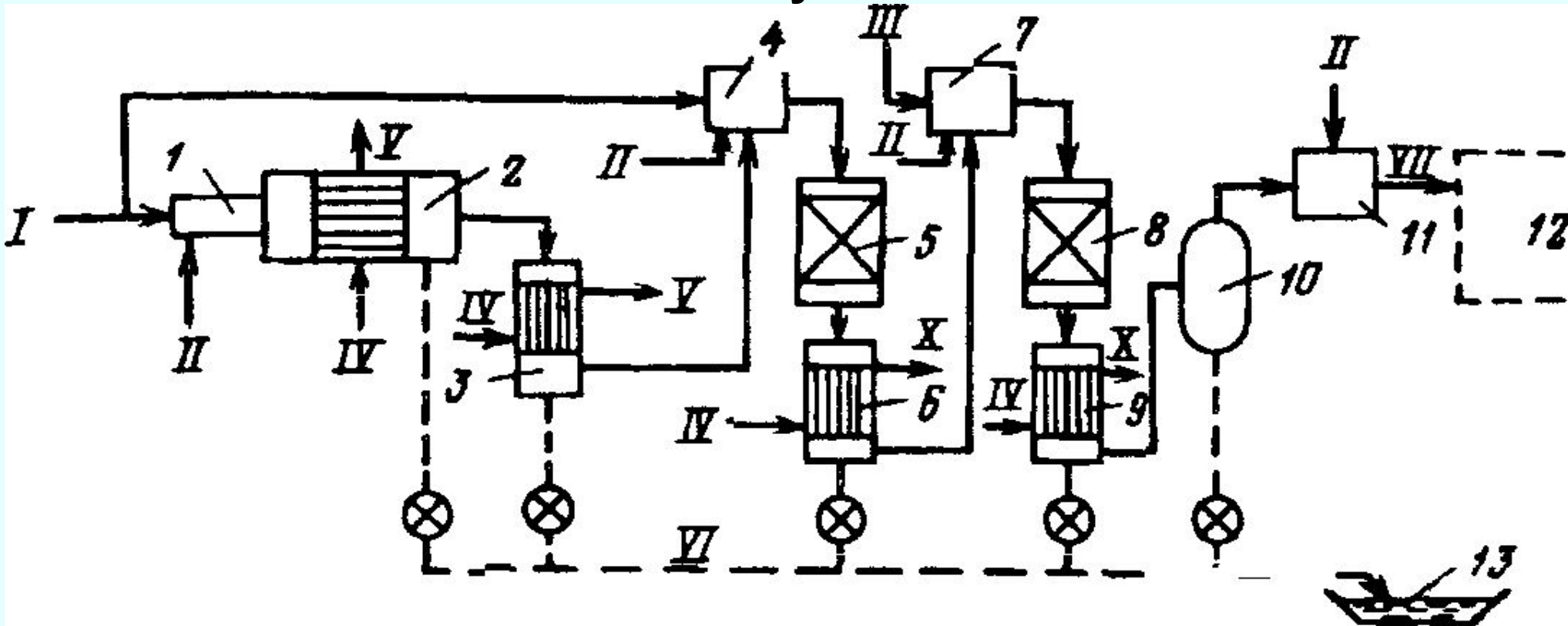


Одновременно с этими реакциями протекает прямое окисление  $\text{H}_2\text{S}$ :



Технология получения серы методом Клауса реализует указанные выше реакции обычно в три ступени.

# Принципиальная схема производства серы методом Клауса



1, 4, 7 - печи для сжигания газа; 2 - термический реактор с узлом генерации водяного пара;  
 3, 6, 9 - охладители (конденсаторы); 5, 8 - реакторы второй и третьей ступени;  
 10 -уловитель серы; 11 - печь дожига; 12 - блок доочистки газа (процесс "СКОТ");  
 13 - приемная емкость серы; / - кислый газ; // - воздух; /// - топливный газ; IV- вода;  
 V- водяной пар; VI - сера; VII и VIII - отходящий и очищенный дымовой газ

# Влияние технологических факторов

Технологическое оформление процесса зависит от состава кислого газа - содержания в нем  $\text{H}_2\text{S}$  и у/в. Содержание  $\text{H}_2\text{S}$  определяет стабильность горения кислого газа: при содержании его выше 45% (об.) горение стабильное, а если оно ниже, требуются меры для стабилизации горения (подогрев газа и воздуха и др.). Такие компоненты, как у/в, вода и  $\text{CO}_2$ , нежелательны в составе кислых газов, подаваемых на установку пр-ва серы. В кислом газе у/в должно быть  $\leq 4\%$ . У/в, особенно ароматические, при горении образуют смолы и сажу, которые, осаждаясь на поверхности кат-ра, снижают его активность, а, смешиваясь с серой, портят её качество, ухудшают ее цвет, увеличивают расход воздуха для горения, объем газов после горения и соответственно размеры оборудования. За счет реакций с  $\text{H}_2\text{S}$  углерод образует  $\text{CS}_2$  и  $\text{COS}$ , которые не подвергаются в дальнейшем конверсии и уменьшают выход серы. Большое содержание  $\text{CO}_2$  в кислом газе отрицательно влияет на процесс горения  $\text{H}_2\text{S}$

Количество полученной серы зависит от соотношения расходов воздуха и кислого газа на выходе из реакционной печи. Оно максимально при массовом соотношении  $\text{H}_2\text{S}/\text{воздух} = 1:2,3$ , что обеспечивает эквимольное отношение  $\text{H}_2\text{S}:\text{O}_2$ . При увеличении т-ры конверсия повышается и достигает максимума 75% при т-ре около 1200°C. Тем-ра в топке зависит от состава кислых газов.

В существующих реакторах-генераторах время реакции составляет около 1с, при повышении его можно увеличить степень конверсии - при 2с с 75% до 90%.

Конверсия в каталитической ступени существенно зависит от тем-ры, времени контакта и концентрации  $\text{H}_2\text{S}$ . Процесс ведут при тем-рах, близких к 300°C.

## *Катализаторы процесса получения серы методом Клауса*

Первоначально процесс получения серы методом Клауса заключался в сжигании  $\text{H}_2\text{S}$  в слое кат-ра – природных бокситов, состоящих из оксидов алюминия и железа. Они содержат также кремнезем, оксиды титана, кальция, магния, марганца, фосфор и др. Использование боксита в качестве кат-ра было обусловлено его дешевизной и переработкой незначительных объемов  $\text{H}_2\text{S}$ . Степень превращения  $\text{H}_2\text{S}$  составляла не более 80-90%,.

В дальнейшем процесс был разделен на две отдельные стадии - термическую и каталитическую, которые реализовывали один и тот же метод. На термической ступени в современных установках Клауса переводят в серу 60-70%  $\text{H}_2\text{S}$ , а оставшуюся смесь  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{SO}_2$  направляют на каталитическую стадию, обеспечивающую суммарно с термической 94-98% превращения  $\text{H}_2\text{S}$  в серу. Эффективность катализаторов - основа для обеспечения высокого выхода серы и основной фактор экологической безопасности процессов переработки  $\text{H}_2\text{S}$ . На протяжении всего развития методов получения серы из  $\text{H}_2\text{S}$  велись работы по увеличению степени конверсии, применению новых, более совершенных кат-ров.

Организация крупного промышленного пр-ва серы из  $\text{H}_2\text{S}$  потребовала более эффективных кат-ров, и боксит был заменен кат-ром на основе оксида алюминия. Кат-ры Клауса выпускают на катализаторных фабриках из гидроксида алюминия. Самыми устойчивыми формами оксида алюминия являются  $\alpha$ - и  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## Техническая характеристика отечественных катализаторов процесса Клауса

( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  – диаметр 4-6 мм,  $\text{TiO}_2$  – диаметр  $3\pm 0,5$  мм, длина  $5\pm 1$  мм)

Показатель	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	Показатель	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$
Состав, % (масс.)			удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	300	110-140
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	94	10±1	общий объем пор, см <sup>3</sup> /г	0,4	-
$\text{MoO}_2$	-	3,5±1	сопротивление раздавливанию, кг	10	-
$\text{Na}_2\text{O}$	0,03	-	потери при прокаливании, % масс.	5	-
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	-	2±0,5	плотность, г/см <sup>3</sup>	0,7	0,8-1
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,02	1±0,5			
$\text{SiO}_2$	0,02	0,25			
$\text{TiO}_2$	-	83±2			



**Физико-химические характеристики промышленных катализаторов  
на основе  $\gamma$ - $Al_2O_3$  (по данным фирм изготовителей)**

Показатели	Фирмы							
	Rhone poulenc (Франция)				Alcoa (США)		Catalysts Chemicals (Япония)	Россия
	CR	DR	AM	CRS-21	S-100	S-400	CSR-2 для реакции Клауса	На основе $\gamma$ - $Al_2O_3$
Размер частиц, мм	4-6	2-5	4-6	4-6			2-5	4-6
Состав, % масс.								
$Al_2O_3$	>95	>95	90	90	95,1	95,0	95,2	94
$Na_2O$	0,1	0,5	Сульфат железа	-	0,3	0,3	0,38	0,03
$Fe_2O_3$	0,04	0,04		-	0,02	0,02	0,03	0,02
$SiO_2$	0,02	-		-	0,02	0,02	0,03	0,02
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	260	350	250	240	340	325	308	300
Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	0,67	0,75	0,75	0,72	0,72	0,67	0,84	0,70
Объем пор, см <sup>3</sup> /г	0,40	0,45	0,40	-	0,55	0,55	0,42	0,40
Потери массы при прокаливании, %	4	4	3-5	4	4,5	4,6	4,3	5
Прочность на раздавливание, кг/гранула	12	10	14	14	25	18	22	10

# Физико-химические характеристики промышленных катализаторов на основе $\text{TiO}_2$ (по данным фирм изготовителей)

Показатели	Фирмы			
	Rhone-poulenc, Франция	Shell, США	Catalysts and chemicals Industries, Япония	Россия
Размер частиц, мм	CRS-31 4	S-701 3-4	CSR-3 4-7	На основе $\text{TiO}_2$ $3 \pm 0,5$ (длина $5 \pm 1$ )
Форма гранул	цилиндры	сфера	цилиндры	цилиндры
Состав % масс.				
• $\text{TiO}_2$	> 85	> 95	86,9	$83 \pm 2$
• $\text{Al}_2\text{O}_3$	-	-	5,8	$10 \pm 1$
• $\text{Na}_2\text{O}$	-	-	-	-
• $\text{Fe}_2\text{O}_3$	-	-	-	$1,0 \pm 0,5$
• $\text{SiO}_2$	-	-	3,9	0,25
• $\text{MoO}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$	-	-	-	$3,5 \pm 1/2, 0 \pm 0,5$
Потери при прокаливании, % масс.	3,0	3,2	3,5	-
Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	120	200	63	110-140
Насыпная плотность, $\text{г}/\text{см}^3$	0,95 - 1,05	0,8	0,98	0,8-1
Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	0,4	0,35	0,26	-
Прочность на раздавливание, кг/гранула	9	10	11	-

## Сопоставление стандартной ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и комбинированной ( $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ ) загрузок I реактора

Загрузка	Срок эксплуатации, мес	Степень конверсии, %	
		$\text{COS}$	$\text{CS}_2$
$\text{Al}_2\text{O}_3$	55	97	72
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$	24	88	58
	36	84	57

Фирмой «Эльф-Акитен» (Франция) разработан модифицированный сульфатом железа алюмооксидный кат-р - торговая марка АМ, фирма «Рон-Пуленк» (Франция) совместно с фирмой «Эльф-Акитен» разработала кат-р на основе диоксида титана - торговая марка GRS-31. Кат-р высокоактивен в реакциях окисления  $H_2S$  диоксидом серы и гидролиза  $COС$  и  $CS_2$ , но с учетом высокой стоимости предлагается его использование для загрузки только первого конвертора или части каталитического слоя на выходе из конвертора. Степень конверсии достигает свыше 95%. При загрузке кат-ра во второй и третий конвертор степень конверсии  $COС$  и  $CS_2$  составляет 98,2% (максимальное значение, допускаемое термодинамическим равновесием).

Продолжительность эксплуатации кат-ра получения серы из  $H_2S$  колеблется от одного до 6-7 лет в зависимости от условий его работы, состава кислых газов и других факторов. Средний срок активной жизни кат-ров на основе оксида алюминия составляет четыре года.

К наиболее важным причинам, вызывающих дезактивацию кат-ров Клауса, следует отнести:

- снижение удельной поверхности за счет термической деструкции  $\gamma-Al_2O_3$
- снижение числа активных центров за счет хемосорбции  $SO_2$ ;
- сульфатирование поверхности катализатора;
- снижение удельной поверхности и объема пор за счет отложений жидкой серы;
- блокировка поверхности и пор кат-ра углеродистыми отложениями.

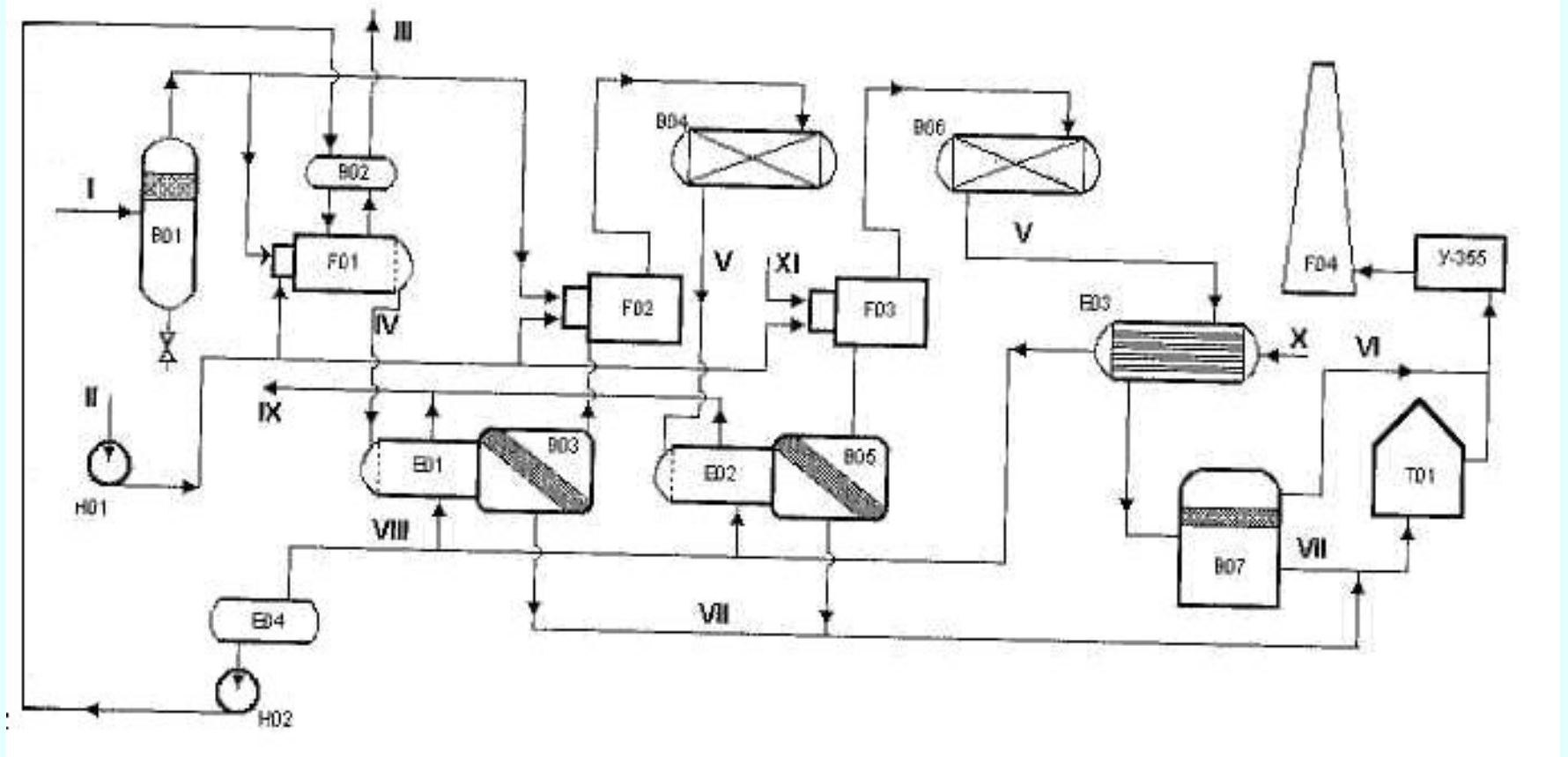
## МОДИФИКАЦИИ ПРОЦЕССА КЛАУСА

$H_2S$ , % об.	Модификация процесса	Выход S, % мас.
> 50	Прямоточный (пламенный)	96-97
30-50	Разветвленный	94-98
20-30	Разветвленный с предварительным подогревом кислого газа и воздуха	94-95
< 20	Прямое окисление	86

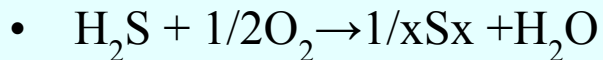
- **Пламенный (прямоточный) способ** применяется при конц.  $\text{H}_2\text{S}$  в кислых газах выше 50 % об, у/в менее 2 % об. Метод основан на окислении  $\text{H}_2\text{S}$  кислого газа сжиганием его в недостаточном для полного сгорания кол-ве воздуха. В топке печи-реактора т-ра 1100-1300° С, выход серы- 70-75 %. Дальнейшее превращение  $\text{H}_2\text{S}$  в серу проводят в две-три ступени на кат.-рах при 220-260°С. Степень конверсии  $\text{H}_2\text{S}$  в серу 95 – 96% для двухступенчатой схемы, 97 – 98% для трехступенчатой схемы.
- **Разветвленный способ (треть—две трети)** применяется при конц.  $\text{H}_2\text{S}$  в кислых газах 30—50 % об., у/в -до 2% об. По этой схеме 1/3 кислого газа сжигается в печи-реакторе с получением  $\text{SO}_2$
- $\text{H}_2\text{S} + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$   
Оставшиеся 2/3 поступают на кат.ступень, минуя печь-реактор. В первой кат.ступени серу получают при взаимодействии  $\text{SO}_2$  с  $\text{H}_2\text{S}$ , содержащегося в остальной части (2/3) исходного кислого газа. Выход серы 94—95 %.
- $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \rightarrow 3/2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$
- **Разветвленный процесс Клауса (треть - две трети) с предварительным подогревом кислого газа и (или) воздуха** используется при конц.  $\text{H}_2\text{S}$  в кислом газе 20—30 %, когда минимально допустимая т-ра в топке печи-реактора (930°С) не достигается. Для достижения требуемой тем-ры кислый газ и воздух подогревают в т/о перед подачей в реакционную печь. Основной недостаток процесса - низкое качество серы по содержанию золы.
- **Схема прямого окисления** используется при конц.  $\text{H}_2\text{S}$  в кислых газах ниже 20 %, в схеме отсутствует высокотемпературная стадия окисления газа. Кислый газ смешивается со стехиометрическим количеством воздуха и подается сразу на каталитическую конверсию. Выход серы - 86 %.
- На двух российских ГПЗ (Астраханский и Оренбургский) используют одинаковую технологию получения серы из  $\text{H}_2\text{S}$  – модифицированный двухреакторный процесс Клауса с прямым потоком и установки доочистки отходящих газов Sulffreen.

# Технологическая схема установки прямооточного процесса Клауса

V01 — сепаратор; V02 — барабан первого котла; V04, V06 — каталитические реакторы первой и второй ступеней; V03, V05, V07 — коагуляторы серы; F01 — печь-реактор; F02, F03 — печи подогрева технологического газа; F04 — печь дожига и дымовая труба; E01, E02 — конденсаторы серы; E03 — экономайзер; E04 — емкость горячей воды; T01 — серная яма; H01 — воздуходувка; H02 — насос; Y355 — установка доочистки хвостовых газов

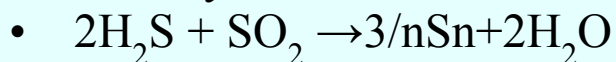


Установка прямоточного процесса Клауса состоит из двух ступеней - термической и каталитической. Кислый газ сжигается в термической ступени, кислород воздуха подается в топку в количестве, необходимом для протекания окисления  $\text{H}_2\text{S}$  до серы:



На термической ступени применяют цилиндрические реакторы, состоящие из топочной камеры и трубчатого т/о. В торцевой части топочной камеры расположены горелочные устройства. Основная часть сероводородного газа и воздуха обычно подается по тангенциальным каналам. В зоне смешения горение происходит в закрученном потоке. Затем, проходя решетку из расположенного в шахматном порядке огнеупорного кирпича, продукты сгорания поступают в основной топочный объем также цилиндрической формы, но большего диаметра.

Далее продукты сгорания охлаждаются водой, проходя по трубному пространству трубчатого т/о, и поступают в конденсатор, откуда полученная в термической ступени сера выводится в хранилище. Технологический газ после термической ступени, содержащий непрореагировавший  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ , образовавшийся при пламенном сжигании  $\text{H}_2\text{S}$ , а также серооксид углерода и сероуглерод (побочные продукты), вновь подогревается до  $220\text{-}300^\circ\text{C}$  и поступает на каталитическую ступень. В слое кат-ра происходит основная реакция:



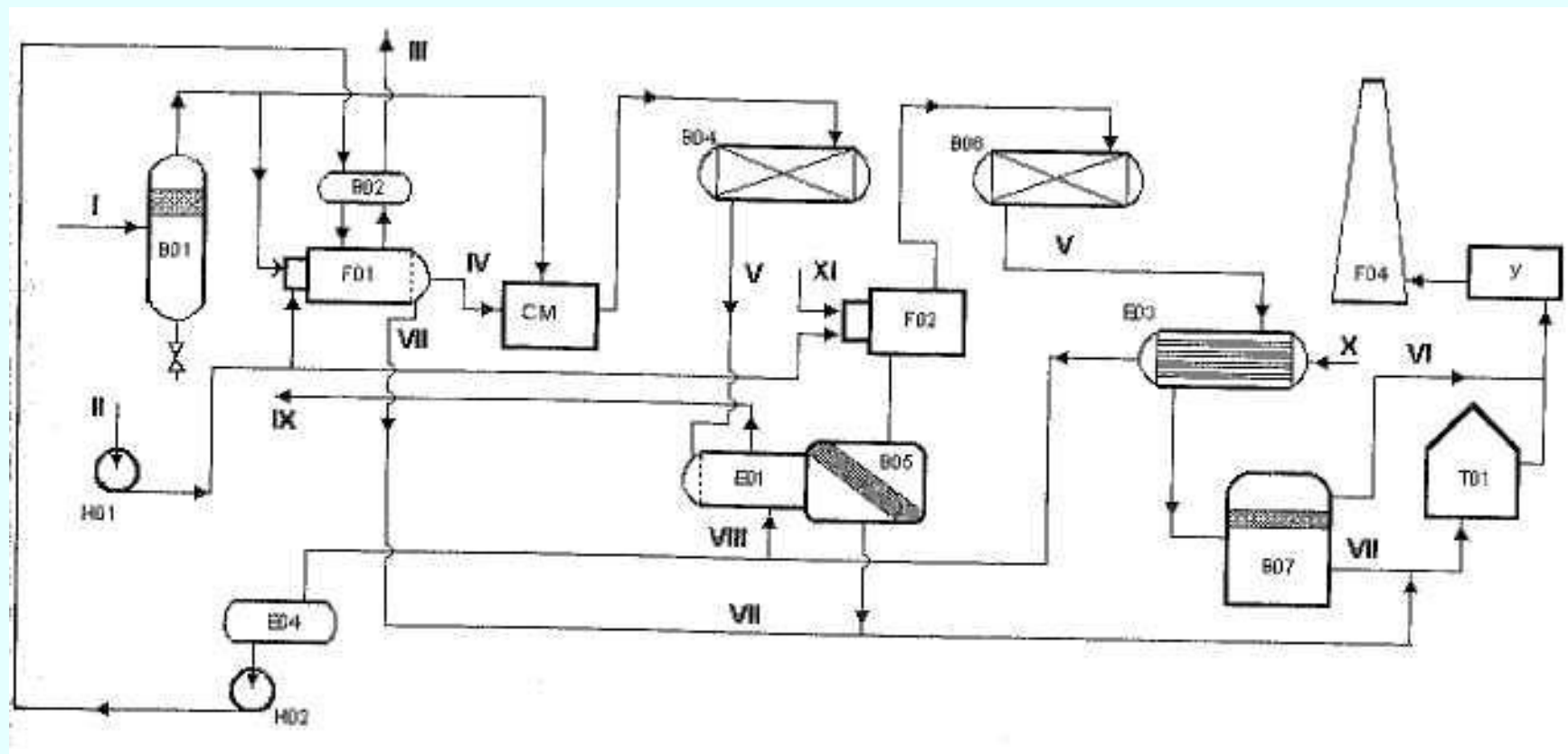
Каталитических ступеней обычно две или три. На выход серы большое влияние оказывают число ступеней конверсии, способ подогрева газов, соотношение  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{SO}_2$

Реакторы каталитических ступеней (конверторы) бывают горизонтальные, односекционные и многосекционные. Скорость газа на общее сечение конвертора не превышает  $0,15$  м/с. Высота слоя катализатора изменяется в пределах  $0,8\text{—}1,5$  м.

## Технологическая схема установки Клауса с разветвленным потоком

**В01** - сепаратор; **В02** - барабан первого котла; **В04**, **В06** - каталитические реакторы; **В05**, **В07** - коагуляторы серы; **F01** - печь-реактор; **F02** - печь подогрева газа; **F04** - печь дожигания; **E01** — конденсатор серы; **E03** — экономайзер; **E04** — емкость горячей воды; **T01** — серная яма; **H01** — воздуходувка; **H02** — насос; **СМ** — смеситель; **У** — установка доочистки хвостовых газов.

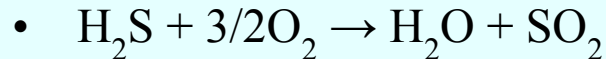
**I** - кислый газ; **II** - воздух; **III** - пар среднего давления; **IV**, **V** - продукты реакции; **VI** - отходящие газы; **VII** - жидкая сера; **VIII** - горячая вода для питания котлов; **IX** — пар низкого давления; **X** — химически очищенная вода; **XI** — топливный газ



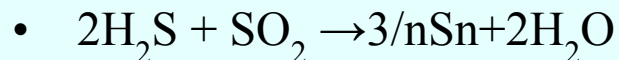


В схеме разветвленного процесса Клауса в печь-реактор F01 поступает 1/3 всего потока кислого газа, а 2/3 потока, минуя термическую ступень, поступают в смеситель СМ на смешение с газом, отводимым из котла-утилизатора реакционной печи F01.

В печи-реакторе идет окисление сероводорода до  $\text{SO}_2$  по реакции:



Для получения оптимальной т-ры в реакционной печи при низком содержании  $\text{H}_2\text{S}$  сжигание кислого газа проводят с более высоким расходом воздуха, чем в прямом Клаус-процессе, чтобы обеспечить стабильное пламя. Чем ниже конц.  $\text{H}_2\text{S}$  в кислом газе, тем больше соотношение воздух : кислый газ. Оставшиеся две трети  $\text{H}_2\text{S}$ , которые, минуя печь, подаются в смеситель, а затем в реактор В04, взаимодействуют на катализаторе с полученным в печи-реакторе  $\text{SO}_2$  с образованием серы:



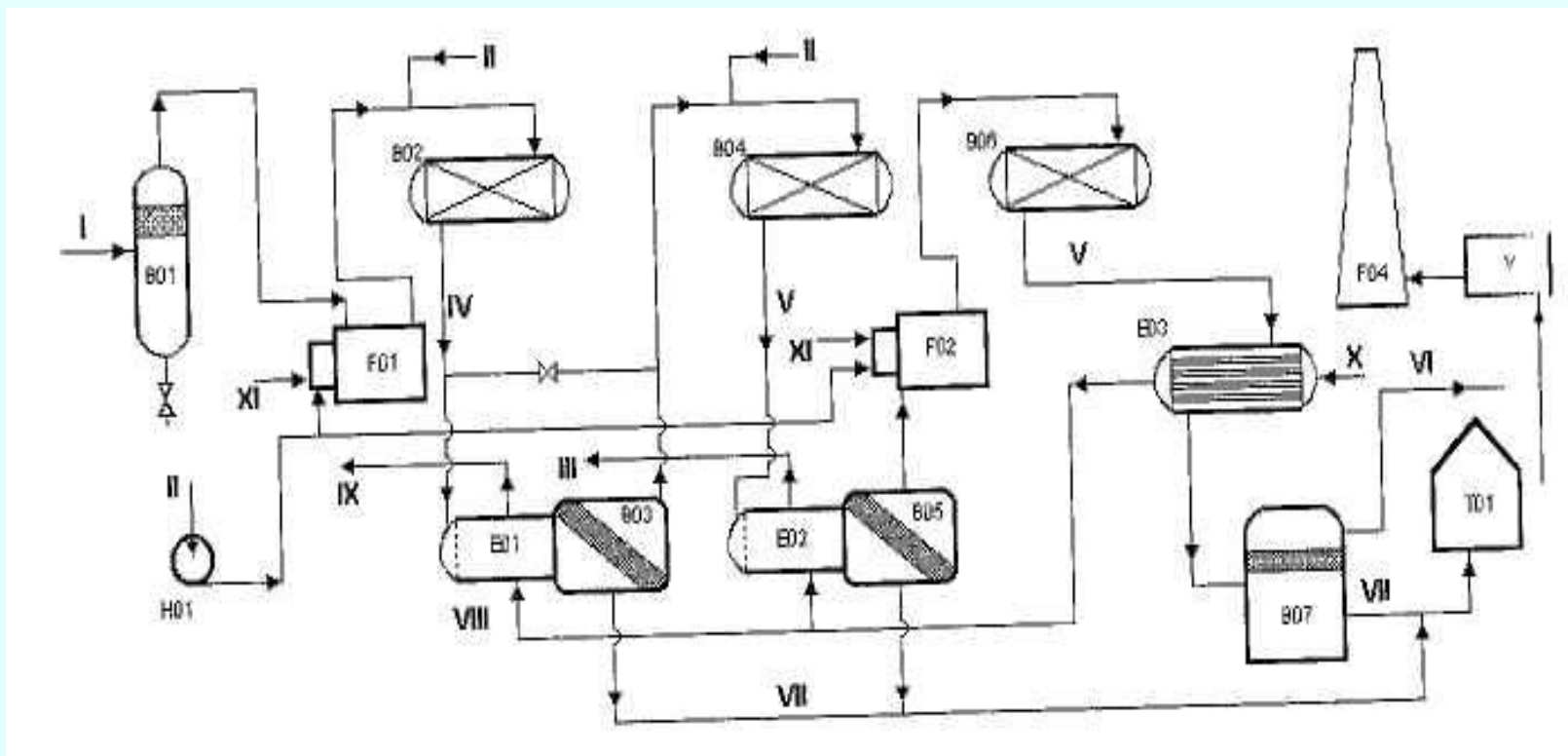
Если т-ра горения 1/3 потока кислого газа в реакционной печи оказывается слишком низкой, чтобы обеспечить протекание реакций образования  $\text{SO}_2$ , резко увеличивается вклад побочных реакций, особенно с участием у/в. Поэтому такая схема работает хорошо только при содержании у/в в кислом газе до 2 %.

Как показывает опыт эксплуатации действующих установок с разветвленным потоком кислого газа, выход серы на них быстро падает из-за отложений углерода. В первом каталитическом реакторе они образуются тем быстрее, чем ниже конц.  $\text{H}_2\text{S}$  и выше конц. у/в в кислом газе.

Применение кислорода в процессе Клауса экономически целесообразно. Хотя при этом резко увеличиваются капитальные затраты, себестоимость снижается примерно в три раза, что дает положительный экономический эффект. Главным же фактором малой распространенности установок данного типа является низкое качество серы по содержанию золы.

## Технологическая схема установки Клауса с прямым окислением

В01 - сепаратор; В02, В04, В06 - каталитические реакторы; В03, В05, В07 - коагуляторы серы; F01, F02 — печи подогрева газа; F04 — печь дожига и дымовая труба; E01, E02 — конденсаторы серы; E03 — экономайзер; T01 — серная яма; H01 — воздуходувка; У— установка доочистки хвостовых газов. I — кислый газ; II — воздух; III — пар низкого давления; IV, V — продукты реакции; VI— отходящие газы; VII — жидкая сера; VIII — горячая вода для питания котлов; IX— пар среднего давления; X— техническая вода; XI — топливный газ



Технологическая схема работает следующим образом. Кислый газ проходит через скруббер В01, где от него отделяется вода. Затем он поступает в печь подогрева F01, где нагревается до 200°С за счет сжигания топливного газа. После предварительного нагрева газ смешивается с воздухом и поступает в реактор первой ступени В02, где протекают реакции над катализатором. Специальный клапан регулирует количество воздуха, добавляемого в систему (реактор первой и второй ступени). Достаточное количество воздуха обеспечивает сжигание одной трети сероводород в поступающем потоке газа. Для поддержания температуры на вы ходе из первого реактора ниже 510°С в систему включен регулятор т-ры.

Поток газа, содержащий  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{SO}_2$ , пары серы и воды, выходит из реактора первой ступени, охлаждается в конденсаторе E01 и поступает в коагулятор В03. Сконденсировавшаяся сера из В03 стекает в хранилище серы. Газ, из которого удалено более 70 % серы, смешивается с воздухом и направляется в реактор второй ступени большего объема. Т-ра потока, поступающего во второй реактор, регулируется перепуском некоторого количества газа из первой ступени, имеющего т-ру около 480—500°С.

Пары и непрореагировавшие газы, выходящие из реактора второй ступени и содержащие серу,  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{SO}_2$ , охлаждаются в конденсаторе E02, проходят для отделения серы коагулятор В05, подогреваются в печи подогрева F02 теплом продуктом сгорания топливного газа и поступают в последний каталитический реактор В06. Продукты реакции из В06, где т-ра ниже, чем в предыдущем реакторе, проходят для охлаждения и отделения образовавшейся серы через экономайзер E03 и коагулятор В07, после чего непрореагировавшие газы направляются для утилизации на установку доочистки хвостовых газов и затем через дымовую трубу выбрасываются в атмосферу.

Одним из способов повышения производительности установок Клауса является обогащение воздуха кислородом, что дает возможность переработать больший объем кислого газа и уменьшить размеры оборудования. Единственным ограничением при использовании кислорода является подъем тем-ры в печи, что связано с огнеупорными свойствами материала печи. Обычно этот предел составляет 1550°C.

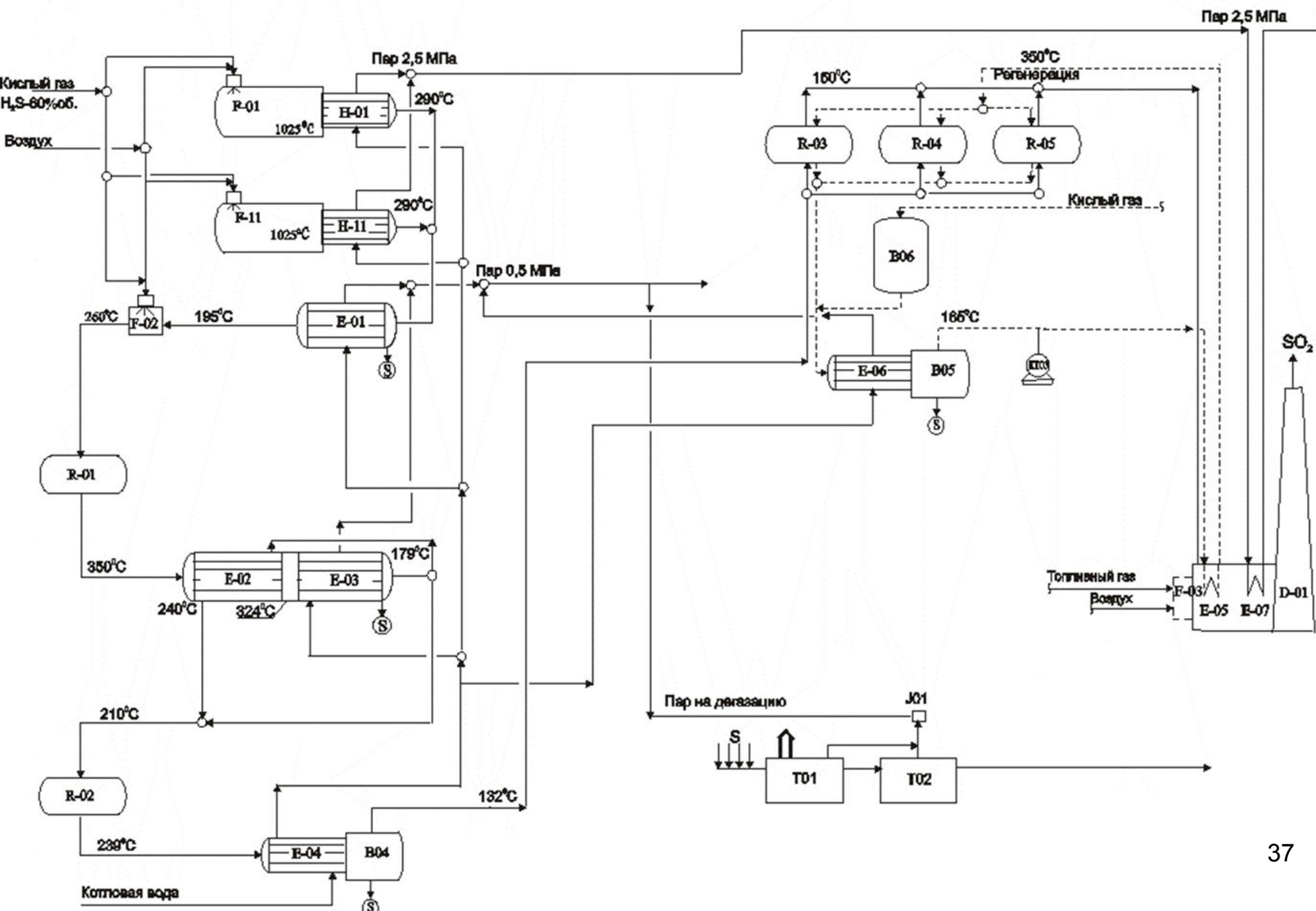
Фирмы «Lurgi Oil Gas» и «Придчед Ко» разработала кислородную технологию процесса Клауса, не предусматривающую рециркуляции газа (части продуктов термической стадии).

Фирма «Brown and Roth Brown» (США), разработала процесс NOTICE с разбавлением кислорода  $SO_2$ . Замена воздуха смесью  $SO_2$  и  $O_2$  увеличивает на 80-100% у выработку серы, необходимо лишь изменение конструкции горелки.

Процесс «Claus Plus» разработан фирмой «American combustion» и отличается тем, что включает вторую термическую ступень, состоящую из реакционной печи, котла-утилизатора и конденсатора. Две каталитические ступени работают последовательно. Преимущества процесса: низкая стоимость, малые затраты времени на подключение к действующей установке, высокая гибкость и легкость поддержания соотношения газов.

Фирмой «ВОС» (США), разработаны две схемы процесса - с двойным сгоранием и дополнительной горелкой.

# Принципиальная схема получения серы на Астраханском ГПЗ



# Усовершенствования процесса Клауса по патентам

Предлагаемое усовершенствование	Полученный результат	Патенты(страна, год)
Реактор терм. ступени процесса Клауса с тангенциальным горелочным устройством.	Повыш-е ст. конв. $H_2S$ , перемеш. возд. и газа в горелке, уменьш. $[O_2]$ в прод. горения, увелич. срока службы кат-ра.	RU 2145257 C1, Россия, 2000г. RU 18651 U1, Россия, 2001г. RU 2171776 C1, Россия, 2001г.
Ввод доп. газовой смеси (мол. отнош. $H_2S:O_2$ 0,59:1) в терм. реакц. зону.	Повышение степени извлечения серы в термической зоне до 86,4 об.%. Упрощение технологического пр-са	SU 1181992 A, СССР, 1985г. 2277765 C01, Франция, 1982г. 731888, Нидерланды, 1980г. 974934, Франция, 1984г.
В терм. реакц. зону вводят $SO_2$ , мол. отношение $H_2S:SO_2$ (3-5):1.	Предотвращение закоксовывания катализатора.	2247421, Франция, 1982г. 3970743, США, 1984г.
Терм. сжигание в две стадии двух газовых потоков, один из кот. сод. $H_2S$ и $NH_3$ .	Увеличение выхода серы до 99,2 - 99,9 мас.%	RU 2056347 C1, Россия, 1996г. 2085480 C1, Франция, 1997г.
Двухступенчатое кат. превращ. $H_2S$ в S с различ. об. соотнош. $O_2:H_2S$ и $H_2S:SO_2$	Увеличение выхода серы-99 мас.%, снижение кап. и эксплуатационных энергетических затрат.	SU 911852 A, СССР, 1984г.
Попеременное изменение места ввода и вывода реакц. смеси из слоя кат-ра.	Увеличение выхода серы – 99 мас.%, увеличение срока службы катализатора.	RU200211560A, Нидерланды, 2004г.
Пропускание газовой смеси(10 об.% $H_2O$ ) через катализатор в сульфидной форме в присутствии $H_2$ .	Повышение активности кат-ра.	825131, СССР, 1981г.
Кат-р, содержащий $TiO_2$ и оксид Fe.	Повышение активности катализатора.	SU 1248648 A1, СССР, 1986г.
Катализатор на основе цеолита NaX с отношением $SiO_2/Al_2O_3$ , равным 2,35.	Увеличение степени конверсии $H_2S$ до 92% в одном слое, упрощ. техсхемы,	SU 1289815 A1, СССР, 1987г.

<p>Окисление <math>H_2S</math> в реакторе со взвешенным слоем кат-ра при <math>250^{\circ}C</math>, в реактор вводят <math>H_2O</math>.</p>	<p>Повышение эффективности процесса за счет увеличения выхода серы.</p>	<p>RU 2041163 C1, Россия, 1995г.</p>
<p>Двухстадийная уст-ка Клауса и одностадий-ный пр-с доочистки хвост. газов MODOP.</p>	<p>Увеличение срока службы кат-ра, упрощение уст., снижение энергозатрат.</p>	<p>RU 2081816 C1, Россия, 1997г.</p>
<p>Пропускание газа послед-но ч/з три слоя кат-ра, поочередно работ. выше и ниже точки росы <math>S</math>, с изменениями послед-ти пропуск. газа ч/з слои.</p>	<p>Степень превращения 99,7-99,9%, требует меньшего количества теплообменников, более прост в управлении, низкая энергоемкость.</p>	<p>RU 2041162 C1, Россия, 1995г.</p>
<p>Из парогазовой смеси после 2-й ступ. катализа выд-ют пары <math>H_2O</math> охлаждением, и вводом воздуха для полн. окисления <math>H_2S</math>.</p>	<p>Увеличение выхода серы-99 мас.%, уменьшение вредных выбросов в атмосферу.</p>	<p>812705, СССР, 1981г.</p>
<p>Контакт-е <math>H_2S</math> и <math>SO_2</math> в прис. алюмооксидного кат-ра при <math>140^{\circ}C</math>. В реакторах размещают последним по ходу газа слой ультрамикрорпор-го адс-та.</p>	<p>Снижение потери серы, повышение степени ее извлечения до 93,7-94,4%.</p>	<p>RU 2088520 C1, Россия, 1997г.</p>
<p>Очистка и осушка газа абсорбцией рром ЭГ (40-60 мас.%) в МЭА(40-60 мас.%), при <math>30-40^{\circ}C</math>, дегазация-продувкой инертным газом при <math>30-40^{\circ}C</math> или <math>60^{\circ}C</math></p>	<p>Упрощение технологии процесса, повышение глубины и селективности очистки газа, возможность перерабатывать серосодержащие газы с повышенным содержанием <math>CO_2</math>.</p>	<p>RU 2186092 C1, Россия, 2001</p>
<p>Очищаемый газ пропускают при <math>250-350^{\circ}C</math> ч/з кат-р(<math>TiO_2</math>) и охлаждают.</p>	<p>Увеличение выхода серы до 99,7%, упрощение способа очистки.</p>	<p>2031696, Франция, 1995г.</p>
<p>Контактир-е очищаемого газа с абсорбентом в режиме псевдооживления с плотностью орошения <math>80 м^3/м^2*ч</math>, скорость подачи газа <math>7 м/с</math>.</p>	<p>Оздоровление экологии окружающей среды, исключение ступенчатой очистки газа от <math>H_2S</math>.</p>	<p>RU 2098348 C1, Россия, 1997г.</p>

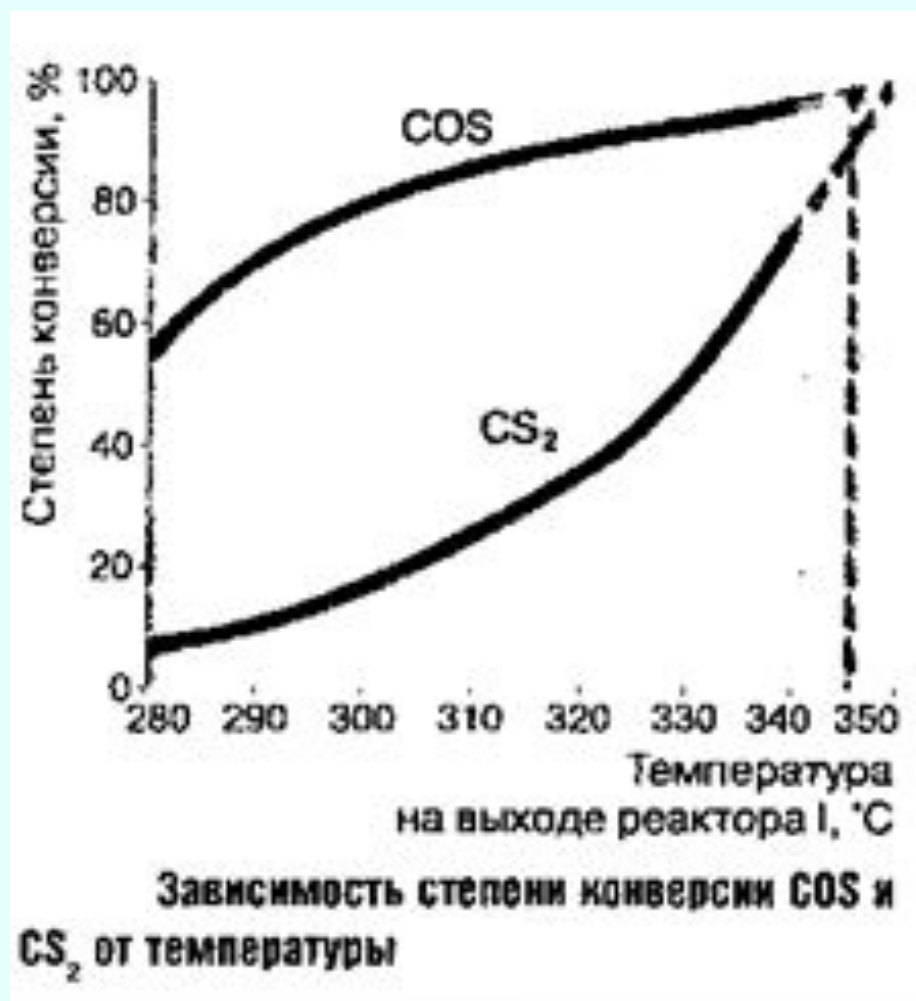
## Производство серы на российских н/г предприятиях по федеральным округам

Федеральный округ, предприятие	Производство			Доля от РФ, %		
	тыс. т	тыс. т	тыс. т			
<b>Центральный ФО</b>	<b>35,2</b>	<b>40,0</b>	<b>113,64</b>	<b>0,68</b>	<b>0,73</b>	<b>106,83</b>
Московский НПЗ	35,2	40,0	113,64	0,68	0,73	106,83
<b>Северо-Западный ФО</b>	<b>10,9</b>	<b>12,1</b>	<b>111,01</b>	<b>0,21</b>	<b>0,22</b>	<b>104,36</b>
Киришинефтеоргсинтез	10,9	12,1	111,01	0,21	0,22	104,36
<b>Приволжский ФО</b>	<b>867,7</b>	<b>909,1</b>	<b>104,77</b>	<b>16,78</b>	<b>16,53</b>	<b>98,50</b>
Оренбургский ГПЗ	771,0	800,0	103,76	14,91	14,55	97,55
Уфимский НПЗ	40,0	50,0	125,00	0,77	0,91	117,51
Салаватнефтеоргсинтез	25,6	25,8	100,78	0,50	0,47	94,74
Новоил	12,8	15,0	117,19	0,25	0,27	110,47
Саратовский НПЗ	7,5	7,5	100,00	0,15	0,14	94,01
Куйбышевский НПЗ	7,0	7,0	100,00	0,14	0,13	94,01
Нефтегорский ГПЗ	2,5	2,5	100,00	0,05	0,05	94,01
Отрадененский ГПЗ	1,3	1,3	100,00	0,03	0,02	94,01
<b>Южный ФО</b>	<b>4176,1</b>	<b>4456,5</b>	<b>106,72</b>	<b>80,78</b>	<b>81,04</b>	<b>100,32</b>
Астраханский ГПЗ	4151,0	4431,4	106,75	80,29	80,58	100,36
Волгограднефтепереработка	20,0	20,0	100,00	0,39	0,36	94,01
Химпром	5,1	5,1	100,78	0,10	0,09	94,75
<b>Уральский ФО</b>		<b>0,02</b>			<b>0,0004</b>	
Магнитогорский металлургический комбинат		0,02			0,0004	
<b>Сибирский ФО</b>	<b>80,1</b>	<b>81,6</b>	<b>101,92</b>	<b>1,55</b>	<b>1,48</b>	<b>95,82</b>
Норильский горнометаллургический комбинат	60,0	60,0	100,00	1,16	1,09	94,01
Омский НПЗ	20,0	21,5	107,70	0,39	0,39	101,25
Сибволокно	0,06	0,06	100,00	0,001	0,001	94,01
Сивинит	0,02	0,02	100,00	0,0004	0,0004	94,01
<b>РОССИЯ, ВСЕГО</b>	<b>5170,0</b>	<b>5499,4</b>	<b>106,37</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>



Повышение конверсии  $\text{COS}$  и  $\text{CS}_2$ , которые могут составлять более 50% общих потерь серы, является важным направлением совершенствования процесса Клауса. Эту проблему можно решить повышением тем-ры в реакторе 1 до  $350\text{-}400^\circ\text{C}$  и снижением ее на входе реактора 2 до минимально допустимой. Это обеспечивает максимально возможную конверсию сероводорода в серу в течение 6 лет работы алюмооксидного кат-ра и увеличивает конверсию  $\text{COS}$  и  $\text{CS}_2$ .

Применение этого усовершенствования на Оренбургском ГПЗ (тем-ра на выходе первого реактора  $380\text{-}450^\circ\text{C}$ , два последующих реактора с обычным температурным режимом, во всех реакторах алюмооксидный кат-р). В Р-1 достигается полное превращение  $\text{CS}_2$  и практически 90%-ное превращение  $\text{COS}$ . Оставшийся  $\text{COS}$  полностью исчезает после Р-2. Отсутствие  $\text{COS}$  и  $\text{CS}_2$  фиксируется в течение всего срока загрузки кат-ра (до 70 мес). Близкие результаты получены и на Астраханском ГПЗ.



## Превращение COS и CS<sub>2</sub> на установках Клауса с высокотемпературным реактором I

Реактор	Показатель на выходе реактора				
	Температура °С	Остаточное объемное содержание, %		Степень конверсии, %	
		COS	CS <sub>2</sub>	COS	CS <sub>2</sub>
P-1	410	0,088	0,000	89,9	100
P-2	277	0,000	-	100	-

Использование только одного метода Клауса не позволяет достаточно полно утилизировать серу, и значительное количество ее сбрасывается в атмосферу в виде токсичных оксидов. Так, при производительности по сере 2000 т/сут. со степенью извлечения серы 95% теряется в течение года  $4 \cdot 10^4$  т серы при выбросе в атмосферу  $8 \cdot 10^4$  т SO<sub>2</sub>. Проектная степень конверсии H<sub>2</sub>S в серу на двухступенчатых установках Клауса 94-96%, на практике - 90-92% при длительном использовании кат-ра, поэтому процессы получения серы необходимо оборудовать установками доочистки отходящих газов, повышающими степень конверсии SO<sub>2</sub> в серу до 99-99,9%.

## Доочистка отходящих газов процесса Клауса

Отходящие газы установок Клауса обычно содержат 1-2% (об.)  $\text{H}_2\text{S}$ , до 1% (об.)  $\text{SO}_2$ , небольшие количества  $\text{COS}$ ,  $\text{CS}_2$ , капельной и паровой серы, а также водород,  $\text{CO}$ , углекислоту, водяные пары и азот.

Нормы по содержанию сернистых соединений в отходящих газах жесткие – не более 0,05 мг/м<sup>3</sup>. Экологические требования диктуют необходимость доочистки отходящих газов процесса Клауса. С одной стороны, это связано с постоянным ужесточением экологических нормативов на выбросы серосодержащих соединений в атмосферу, с другой – с наблюдающейся тенденцией к вовлечению в переработку сырья со все большим содержанием серы на единицу производимой продукции.

Поэтому во всем мире разработка и совершенствование технологий получения серы из кислых газов идут параллельно с созданием технологий глубокой очистки хвостовых газов перед их сбросом в атмосферу

Разработано более 20 различных процессов доочистки хвостовых газов.

Эти процессы можно условно разделить на три группы:

- основанные на продолжении реакции Клауса – реакции прямого превращения  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{SO}_2$  в серу;

- каталитической гидрогенизации  $\text{SO}_2$  и других серосодержащих соединений в  $\text{H}_2\text{S}$  с дальнейшим его извлечением;

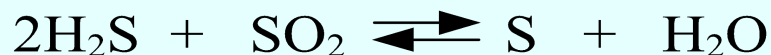
- основанные на окислении всех сернистых соединений до  $\text{SO}_2$  или до серы с последующим их извлечением различными методами.

# Основные процессы доочистки отходящих газов Клауса

Процессы	Суммарная максимальная степень извлечения серы %	Число действующих и проектируемых установок	Год промышленной реализации	Остаточное содержание ppm	H <sub>2</sub> S,	Стоимость установки, % от стоимости установки Клауса
<b>Процессы, основанные на реакции Клауса</b>						
Клаусполь 1500	99,9	>40	1969	-		60-70
CBA	99	13/84	-	-		40-50
SULFREEN	99,6	>75	1994	250		30-45
<b>Процессы, основанные на окислении сернистых соединений в SO<sub>2</sub></b>						
Уэлдман-Лорд	99,95	18	-	-		20
Selectox	99,5	21	1995	-		45-50
LO-CAT	99	120	1992	-		-
ATC	99,5	3	-	-		70-100
<b>Процессы, основанные на восстановлении сернистых соединений в H<sub>2</sub>S</b>						
SCOT	99,9	120	1975	50		80-100
LTGT	99,9	6	2001			90-100
RESULF		39		150		-
Beavon+модификации	99	>100		10		-
CrystaSulf	-	2	2002	-		-
HCR	-	>10	1988	<250		-
Flexsorb solvents	99,9	50	2000	<10		-
Суперклаус	99,5	6				80

### *Процессы, основанные на продолжении реакции Клауса.*

Эти процессы получили наибольшее распространение благодаря невысокой стоимости, высокой степени извлечения серы (до 99,6%) и хорошей совместимости с процессом Клауса. В основе этих процессов лежит реакция между оставшимися в хвостовых газах  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{SO}_2$ :  
Реакция проводится на кат-ре (активированном глиноземе) при т-ре 130 – 150°C.

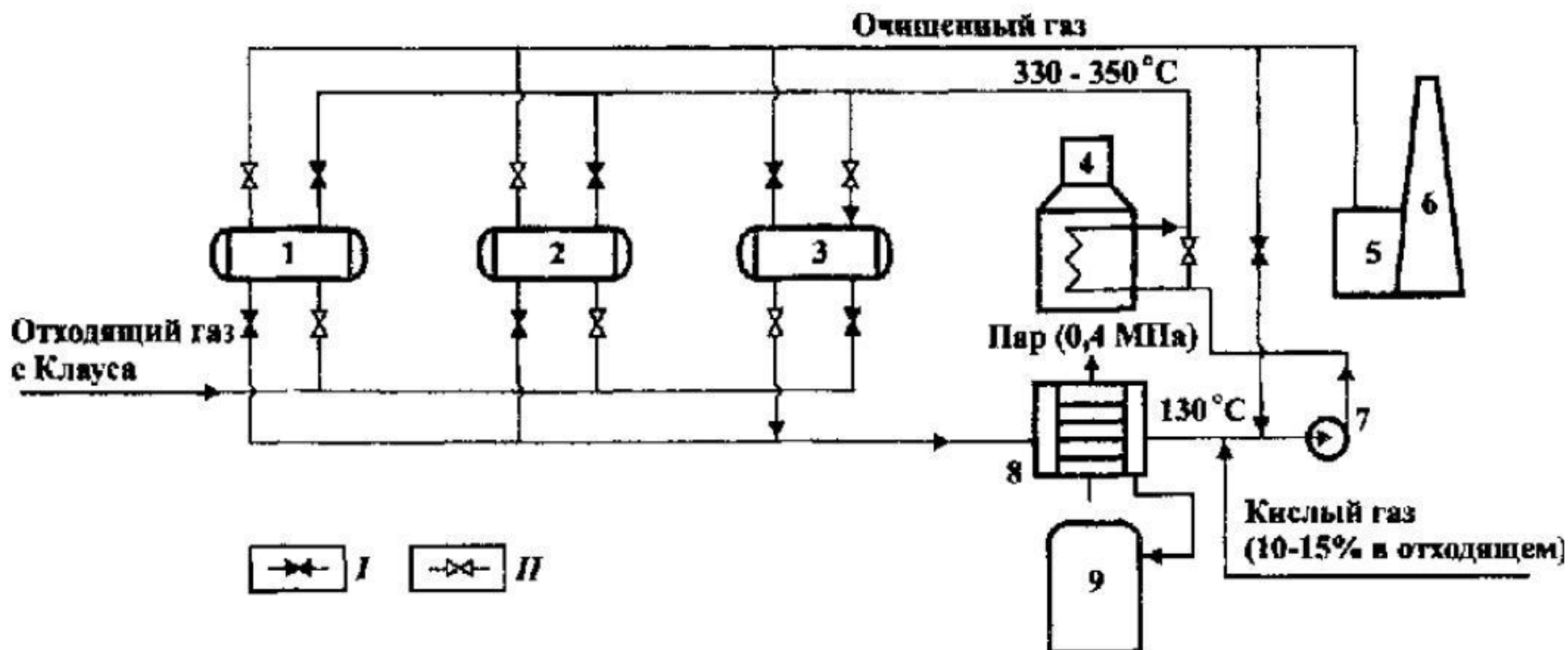


Образующаяся сера адсорбируется в жидком виде на кат-ре. После дезактивации кат-ра она удаляется обработкой горячим (300°C) очищенным газом. Разные типы установок различаются по последовательности процесса последующей переработки. Наиболее распространенным среди них является процесс Sulfreen. Процесс основан на адсорбционно-каталитическом продолжении реакции Клауса, проводится на кат-ре при пониженной т-ре с одновременной конденсацией паров образовавшейся серы. Процесс – периодический, после адсорбции определенного кол-ва серы кат-р подвергают регенерации путем отдувки серы горячим газом. Для непрерывной работы устанавливается 2 или 3 каталитических реактора, которые работают в едином цикле: один – в фазе регенерации, другой (другие) – в фазе адсорбции. Степень конверсии 99,5%.

Металло-оксидные катализаторы доочистки имеют недостатки: они эффективно работают только при определенных соотношениях  $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2/\text{H}_2\text{O}$ , кат-ры довольно дорогие, особенно титанооксидные. Поэтому актуален вопрос разработки более эффективных катализаторов. Более совершенными процессами из этой группы являются «Оксисалфрин» и СВА. Первый позволяет повысить степень извлечения серы до 98,8% и не зависит от соотношения  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{SO}_2$  в отходящих с установок Клауса газах. Второй - использует для регенерации катализатора горячую реакционную смесь с установки Клауса, что значительно удешевляет процесс.

## Принципиальная схема процесса Sulfreen

I - закрыто, II - открыто, 1-3 – реакторы, 4- печь подогрева газа регенерации, 5 – печь дожига, 6 – дымовая труба, 7 – газодувка, 8 – конденсатор, 9 – серная яма



## ***Процессы, основанные на гидрировании серосодержащих компонентов хвостового газа Клауса до $H_2S$***

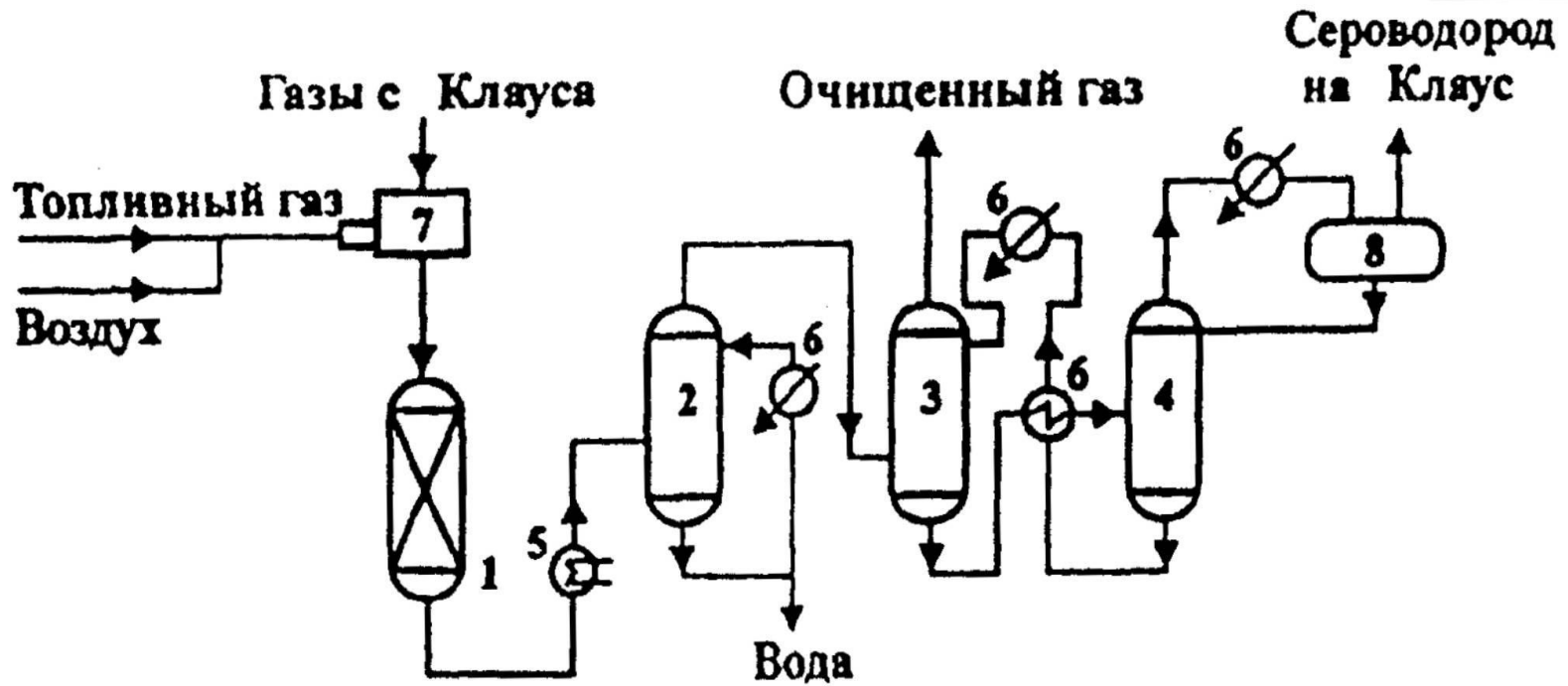
Эта группа методов используется при очистке газов, содержащих значительное количество соединений, не способных вступать на установках Клауса в реакции с образованием серы –  $CO_2$ ,  $CS_2$  и др. Наибольшее распространение из процессов этой группы нашли «Бивон» и «СКОТ». В процессе «Бивон» нагретую газовую смесь пропускают через слой алюмокобальтмолибденового катализатора, где протекают реакции гидрирования. Затем газовый поток с целью извлечения из него образовавшегося  $H_2S$  направляют на окисление до элементной серы. Процесс «СКОТ», разработанный в Нидерландах, основан на гидрировании всех сернистых соединений до  $H_2S$  на аналогичном кат-ре. Основное отличие в том, что образовавшийся  $H_2S$  извлекается раствором алканоламинов, а выделенный при регенерации аминов кислый газ возвращают на установку Клауса. Степень утилизации  $H_2S$  по данной технологии может достигать 99,9% и выше.

## ***Процессы, основанные на окислении серосодержащих компонентов в хвостовом газе в $SO_2$ для дальнейшей его переработки***

Суть этой группы процессов заключается в окислении всех газообразных соединений серы ( $H_2S$ ,  $CO_2$ ,  $CS_2$ , сера – парообразная и капельная) до диоксида серы. Из процессов третьей группы промышленное применение нашли два – процесс «Уэллмэн Лорд» и АТС. Эти процессы основаны на дожиге всех сернистых соединений до диоксида серы с последующим его извлечением и получением серы, серной кислоты или тиосульфата аммония. Процессы различаются способом переработки  $SO_2$ . Степень утилизации  $H_2S$  по данной технологии может достигать 99,9% и выше.

# Принципиальная технологическая схема процесса СКОТ

1 - реактор гидрирования; 2 - охладительная колонна; 3 - абсорбер; 4 - адсорбер; 5 - котел-утилизатор; 6 - холодильники; 7 - печь; 8 –сепаратор





Сравнение показателей работы установок доочистки, имеющихся на ГПЗ компании “Тенгизшевройл” Sulfreen и SCOT показало, например, что на установке SCOT более высокая степень извлечения  $H_2S$ , чем на установке Sulfreen (99,9 % против 81,5 %), а следовательно меньшее содержание диоксида серы в рассеиваемом в атмосферу газе.

### Показатели работы установок Sulfreen и SCOT

Установка	Степень извлечения сероводорода, %	Суммарная степень извлечения (включая уст. Клаус), %	Содержание $SO_2$ в отходящем газе, %
Sulfreen	81,5	99,737	0,38
SCOT	99,9	99,997	0,035

Есть и другие разработки процессов доочистки, например, разложение  $\text{H}_2\text{S}$ , технологии восстановления-окисления и выделение  $\text{SO}_2$  при небольших количествах его в отходящих газах.

При выборе процесса доочистки необходимо учитывать правила регламентирования по загрязнению, первоначальные вложения, долгосрочные эксплуатационные расходы, эксплуатационные преимущества и недостатки каждого технологического процесса.

Для улучшения показателей работы установки Sulfreen на Астраханском ГПЗ предложено увеличить продолжительность цикла регенерации катализатора и снизить температуру газа регенерации для конденсации паров серы на протяжении всего цикла.

# Нормирование содержания сероводорода в жидкой сере

Сера, получаемая на установках Клауса, содержит сероводород ( $H_2S$ ) и полисульфиды водорода ( $H_2Sn$ ). При обработке серы эти компоненты могут послужить источниками токсичных и взрывоопасных ситуаций, по этой причине требуется их удаление.

Известны неоднократные случаи пожаров и взрывов при хранении или транспортировке жидкой серы. Эти инциденты послужили причиной проведения исследований растворимости технологических газов в жидкой сере при ее производстве.

Многие компании проводили измерения конц.  $H_2S$  в газовых пространствах своих резервуаров-хранилищ жидкой недегазированной серы. Измеренные значения концентраций варьировались от 50 ppm до концентрации, превышающей нижний предел взрываемости. Фирма "SNEA" провела испытания при транспортировке серы в ж/д и автодорожных цистернах. Автоцистерны загружали жидкой серой, содержащей 100 ppm  $H_2S$ , при этом в газовом пространстве автоцистерны в течение часа достигался нижний предел взрываемости  $H_2S$  а с воздухом.

Аналогичные испытания были проведены с жидкой серой, содержащей 15 и 7 ppm  $H_2S$ . Установлено, что безопасное хранение и транспортировка жидкой серы возможны при содержании  $H_2S$  не более 15 ppm.

После дегазации серы максимальное содержание  $H_2S$  в товарной жидкой сере должно быть не более 10 ppm.

Проблема, возникающая при использовании недегазированной серы, заключается в том, что в связи с перемешиванием и понижением температуры, полисульфиды, содержащиеся в жидкой сере, разлагаются с выделением сероводорода.

Проблемы, связанные с выделением  $H_2S$  при транспортировке и хранении жидкой серы, следующие:

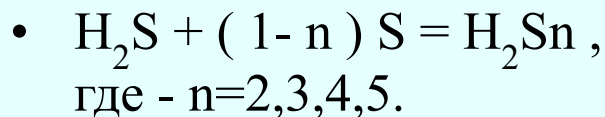
1. Концентрация  $H_2S$  может достичь токсичного уровня в окружающем воздухе во время загрузки или разгрузки жидкой серы. Атмосфера в газовых пространствах становится опасной при превышении содержания  $H_2S$  в окружающей среде выше 70 ppm, а концентрация становится смертельной по достижении уровня 600 ppm.

2. Нижний предел взрываемости сероводорода может быть легко превышен в условиях невентилируемых газовых пространств резервуаров-хранилищ или транспортных цистерн. Нижний предел взрываемости или нижний предел воспламеняемости  $H_2S$  в смеси с воздухом составляет 3,5% об. при 150°C.

3. При коррозии металла с участием  $H_2S$ , содержащегося в жидкой сере, происходит не только потеря массы, но и снижение механической прочности и пластичности.

Растворимость  $H_2S$  в жидкой сере была определена Finely в 1942 г. Fanelli заключил, что растворимость  $H_2S$  в жидкой сере является аномальной, поскольку его растворимость в жидкой сере с ростом тем-ры увеличивается. Позднее установлено, что необычный характер растворимости  $H_2S$  в жидкой сере обусловлен формированием полисульфидов водорода.

Полисульфид водорода - полимерное соединение  $H_2S$  и серы, который образуется по уравнению:



## Дегазация жидкой серы

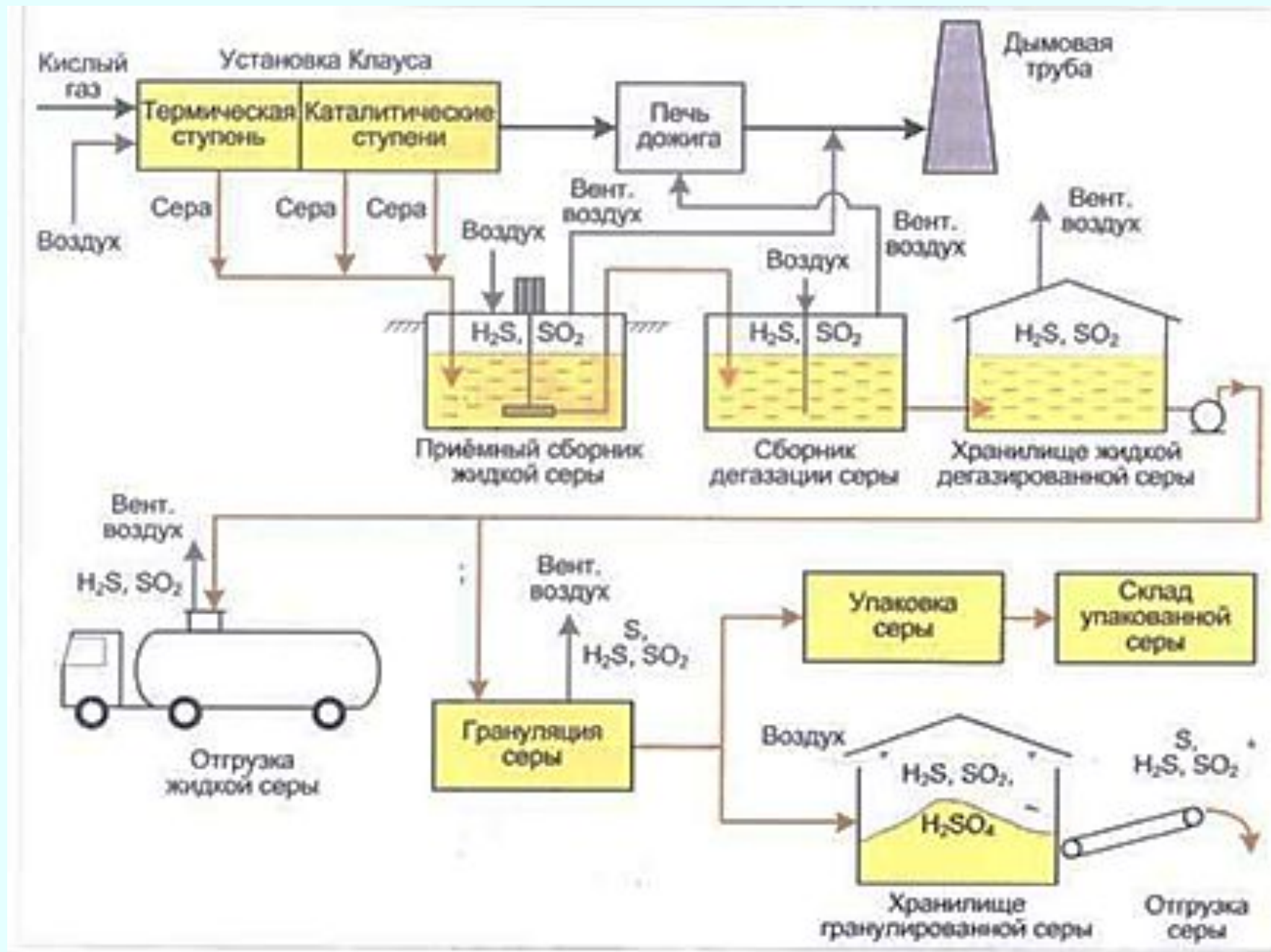
Сера с установки Клауса выводится в расплавленном виде при тем-ре выше 125°C. В ней растворен  $H_2S$ , (до 200-300 ppm по массе) в виде свободного  $H_2S$ , и химически связанного полисульфида водорода, что приводит к его выделению во время хранения и транспортировки жидкой серы. Такое выделение  $H_2S$  из жидкой серы опасно в связи с токсичностью и взрывоопасностью  $H_2S$ , недегазированная сера более коррозионно активна к аппаратуре и оборудованию. Эти проблемы решаются в процессе дегазации серы. Целью дегазации является уменьшение содержания  $H_2S$ , в расплавленной сере до 10 ppm (по массе) и ниже.

### Содержание $H_2S$ и $SO_2$ в жидкой сере

#### Содержание $H_2S$ и $SO_2$ в жидкой сере

	$H_2S$ , ppmw	$SO_2$ , ppmw
<b>в приемной емкости</b>	300	20
<b>вход на дегазацию</b>	150	10
<b>после дегазации</b>	10	3
<b>при хранении</b>	10	20

# Типичная схема производства серы



Существуют несколько промышленных процессов дегазации серы, отличающихся наличием катализатора, отдувочным газом, аппаратным оформлением и др. Но ни один из них полностью не удовлетворяет современным требованиям к качеству серы и нормам экологического контроля, поэтому разработка новых технологий постоянно продолжается. Технологии дегазации, применяемые на современных установках производства серы – например, SNE(a)P, применяемая на АГПЗ, имеют ряд недостатков. При дегазации используют большие по объему емкости сбора серы (для обеспечения времени дегазации 8-14 часов), что требует больших капитальных и эксплуатационных затрат.

В некоторых процессах для сокращения времени дегазации в качестве катализатора распада гидрополисульфидов применяют аммиак, но при этом образуются аммонийные соли. Самая устойчивая из них твердый четырехсернистый азот  $N_2S_4$  накапливается в сере, и возникает необходимость периодической чистки насосов, распылительных форсунок и трубопроводов. При применении аммиачной каталитической дегазации возникают проблемы забивки горелок на заводах производства серной кислоты. Аммиак плохо смешивается с серой, значительная часть его теряется.

# Методы дегазации серы

Метод	Год промреализации	Место промышленной реализации в России	Продувочный газ/ Катализатор	Время дегазации	[H <sub>2</sub> S] после дегазации, ppm
Shell	1981	Московский НПЗ	воздух/ (аммиак)	16-24 ч	10
Exxon	1980	-	Воздух/ катализатор	3-4 дня	10-20
Aqisulfur	1986	-	Воздух/ орг. катализатор	менее 10 ч	менее 10
Amoco	-	-	Воздух/ оксид алюминия	-	10
Procor HySpec	1999	-	Воздух/ амины	несколько минут	менее 5
SNE(a)P	1987	Астраханский ГПЗ Оренбургский ГПЗ	Воздух/ аммиак	несколько часов	10
Texasgalf	-	-	Воздух/ аммиак	-	-
D'GAASS	1996	-	Воздух	4 ч	10



## Сравнение способов дегазации серы

	<b>I способ</b>	<b>II способ</b>
<b>Продувочный газ</b>	Воздух	Воздух
<b>Катализатор</b>	Аммиак	-
<b>Время дегазации</b>	Несколько часов	4 часа
<b>Содержание <math>H_2S</math> после дегазации, ppm</b>	10	10

Главными задачами при разработке новых технологий дегазации серы сегодня являются: полный отказ от применения аммиачного кат-ра, отрицательно влияющего на качество серы, сокращение времени дегазации при одновременном повышении качества серы и минимальных затратах на реконструкцию узла дегазации.

Некоторым зарубежным фирмам (Shell и D'GAASS) удалось реализовать процесс дегазации серы, удовлетворяющей требованиям потребителей, т.е. с содержанием  $H_2S$  не более 10 ppm. без применения кат-ра, при использовании в качестве продувочного или барботажного газа воздуха. Это меньшая длительность процесса, отсутствие коррозии аппаратуры, образование дополнительного количества серы за счет присутствия кислорода воздуха. Некоторые из этих разработок нашли промышленное применение : SNE(a)P, Shell, Exxon, D'GAASS .

Серу, прошедшую процесс дегазации, согласно существующим нормам, можно перевозить в жидком виде при помощи автомобильного или железнодорожного транспорта. Кроме того, дегазация серы является обязательной стадией перед обработкой ее на установке грануляции. Заводы стараются максимальное количество серы доставлять потребителю в жидком или гранулированном виде.

# Товарные формы серы

**Комовая сера.** Технология получения очень проста – жидкая сера по обогреваемому трубопроводу поступает на склад, представляющий собой бетонированную площадку для заливки серных блоков. Застывшие блоки высотой 1-3 м затем разрушают на куски ковшовыми экскаваторами и транспортируют заказчику в твердом виде. Недостатки: большое количество пыли и потери серы при рыхлении, погрузке, складировании; невысокое качество серы; использование ручного труда.

**Жидкая сера** хранится в резервуарах, снабженных парообогревателями, перевозку осуществляют в ж/д или автодорожных цистернах с электрообогревом или на спецсудах. Транспорт жидкой серы экономически более выгоден, чем плавление ее на месте. Недостатки: опасность возгорания серы при сливе, затраты на строительство спецхранилищ и применение обогреваемых цистерн. Но высокая чистота серы, отсутствие потерь и загрязнений окружающей среды обуславливает постоянное увеличение объемов потребления жидкой серы.

**Формованная сера** известна в двух видах – **чешуированная и пластинчатая.** Производство чешуированной серы основано на охлаждении и кристаллизации серы на внешней стороне вращающегося барабана, который охлаждается холодной водой. Продукт получается в виде пластинок (чешуек) толщиной 0,5-0,7 мм.

Производство пластинчатой серы - более прогрессивный процесс. Способ основан на распределении тонкого слоя расплава серы по непрерывно движущейся ленте и охлаждении его водой в таком режиме, чтобы в конце ленты образовался застывший лист, который, выходя из конвейера, ломался на мелкие куски в виде пластинок.

## ***Гранулированная сера***

***Водная грануляция серы (пеллетирование)*** : капли серы, попадая в воду, охлаждаются быстрее, чем на ленте, что связано с большой удельной теплоемкостью воды и большим коэффициентом теплоотдачи жидкой серы – воде. Недостаток – повышенная хрупкость гранул серы, имеющих большой размер и неправильную форму и поэтому не удовлетворяют требованиям к продукту высшего качества.

***Грануляция в кипящем слое***: капли жидкой серы, охлаждаемые водой и воздухом, затвердевают и, поднимаясь в грануляторе вверх с воздушным потоком, продолжают смачиваться жидкой серой, которая застывает на их поверхности. Гранулы растут и по достижении размеров 4-7 мм выпадают из потока и выводятся из аппарата. Более современный процесс «Прокор» использует вращающийся барабанный гранулятор, в качестве хладоагента применяют увлажненный воздух. Барабанные установки «Прокор» имеют сложную схему, трудны в управлении, содержат много оборудования (барабанный гранулятор, транспортеры, воздуходувки, вибросита, насосы подачи серы, форсунки и т.д.)

***Воздушно-башенная грануляция*** состоит в диспергировании плава серы форсунками с помощью сжатого воздуха в верхней части грануляционной башни. Капли серы, падая в полости башни, остывают, кристаллизуются и попадают на дно башни, служащее одновременно хранилищем гранул. Более перспективный – способ воздушной грануляции - сера, диспергированная наверху башни, падает вниз в противотоке восходящего воздуха, гранулы в нижней части попадают на конусное дно и через отверстие в центре – на транспортную ленту.

**Молотая сера** – продукт размола комовой серы. Измельчение проводят в дробилке, затем в мельнице. Наиболее эффективны струйные мельницы, дающие тонкий помол (<2 мкм) и чистые продукты. Для грануляции порошковой серы применяют способы прессового гранулирования, отличающиеся составом связующей добавки и стадиями их ввода.

**Коллоидная сера** – молотая сера с размером частиц менее 20 мкм, применяется в сельском хозяйстве для борьбы с вредителями и в медицине в виде противовоспалительных и дезинфицирующих растворов.

*Способ получения коллоидной серы путем размола* позволяет использовать в качестве сырья самую различную серу (комовую, гранулированную, чешуированную).

*Способ получения коллоидной серы из расплавленной серы либо ее паров* - сера смешивается с бентонитом, образуя «серный бентонит», способный давать с водой устойчивые суспензии. Недостаток: низкое (не более 25%) содержание серы в растворе. Более перспективные технологии –охлаждение паров серы с инертным газом или жидкостью (сероуглерод, бензол, ксилол).

*Экстракционные способы получения коллоидной серы* - серу растворяют в органических растворителях, который затем испаряют. Эти способы не находят широкого применения из-за высокой токсичности и пожароопасности растворителей.

### **Специальные виды серы**

**Высокочистая сера** применяется в электронной технике, при изготовлении оптических приборов, люминофоров. Для её получения используют химические, дистилляционные и кристаллизационные методы.

**Медицинская сера** находит применение в производстве фармацевтических и косметических препаратов. Она входит в состав многих лосьонов, мазей, препаратов против кожных болезней.

# Области потребления серы

Об одном из самых древних применений серы рассказывают многие старинные книги. О “термообработке” грешников серой свидетельствуют и Новый и Ветхий заветы.

Среди вещей, окружающих нас, мало таких, для изготовления которых не нужны были бы сера или ее соединения. Бумага и резина, эбонит и спички, ткани и лекарства, косметика и пластмассы, взрывчатка и краска, удобрения и ядохимикаты — вот далеко не полный перечень предметов и веществ, для производства которых нужен элемент № 16. Промышленный потенциал страны довольно полно определяется потреблением серы.

Значительную часть мировой добычи серы поглощает бумажная пром-сть. Много серы в виде тонко измельченного порошка потребляет и резиновая промышленность — для вулканизации каучуков. Свои ценные свойства (упругость, эластичность и др.) каучук приобретает после смешивания его с серой и нагревания до определенной тем-ры.

В сельском хозяйстве сера применяется как в элементарном виде, так и в различных соединениях. Она входит в состав минеральных удобрений и препаратов для борьбы с вредителями. Наряду с фосфором, калием и другими элементами сера необходима растениям. Впрочем, большая часть вносимой в почву серы не усваивается ими, но помогает усваивать фосфор. Серу вводят в почву вместе с фосфоритной мукой. Имеющиеся в почве бактерии окисляют ее, образуя серную и сернистую кислоты реагируют с фосфоритами, и в результате получают фосфорные соединения, хорошо усваиваемые растениями.

Серу можно хранить в больших количествах и с малыми затратами транспортировать, поэтому во многих случаях ей отдается предпочтение как исходному сырью для производства химических продуктов. Химическая промышленность - основной потребитель серы. Химическая промышленность потребляет серу главным образом для производства серной кислоты, а также сероуглерода, сернистого ангидрида, хлористой серы и других химических продуктов.

Большая часть добываемой в мире серы идет на производство серной кислоты, роль которой в химической промышленности огромна. Чтобы получить одну тонну  $H_2SO_4$ , нужно сжечь около 300 кг серы. Роль серной кислоты в химической промышленности сравнима с ролью хлеба в нашем питании.

Особое место сера занимает в медицине, где ее используют при заболеваниях кожи, суставов, при отравлениях. Также широко применяются органические (сульфаниламидные) препараты серы, которые эффективны в борьбе с микробами (кокками и бациллами). Самым простым по химическому строению из сульфаниламидных препаратов является белый стрептоцид. Издавна с применением серных соединений лечились кожные заболевания.

Значительное количество серы (и серной кислоты) расходуется при производстве взрывчатых веществ и спичек. Сера является необходимым компонентом зажигательных смесей, используемых в ходе боевых действий. В VIII веке нашей эры в Китае научились применять серу в пиротехнических целях, а в X веке она вошла в состав "греческого огня", известного в Византии. В период арабской алхимии возникла гипотеза, согласно которой сера ("начало горючести") наряду со ртутью ("началом металличности") считалась составной частью всех металлов.

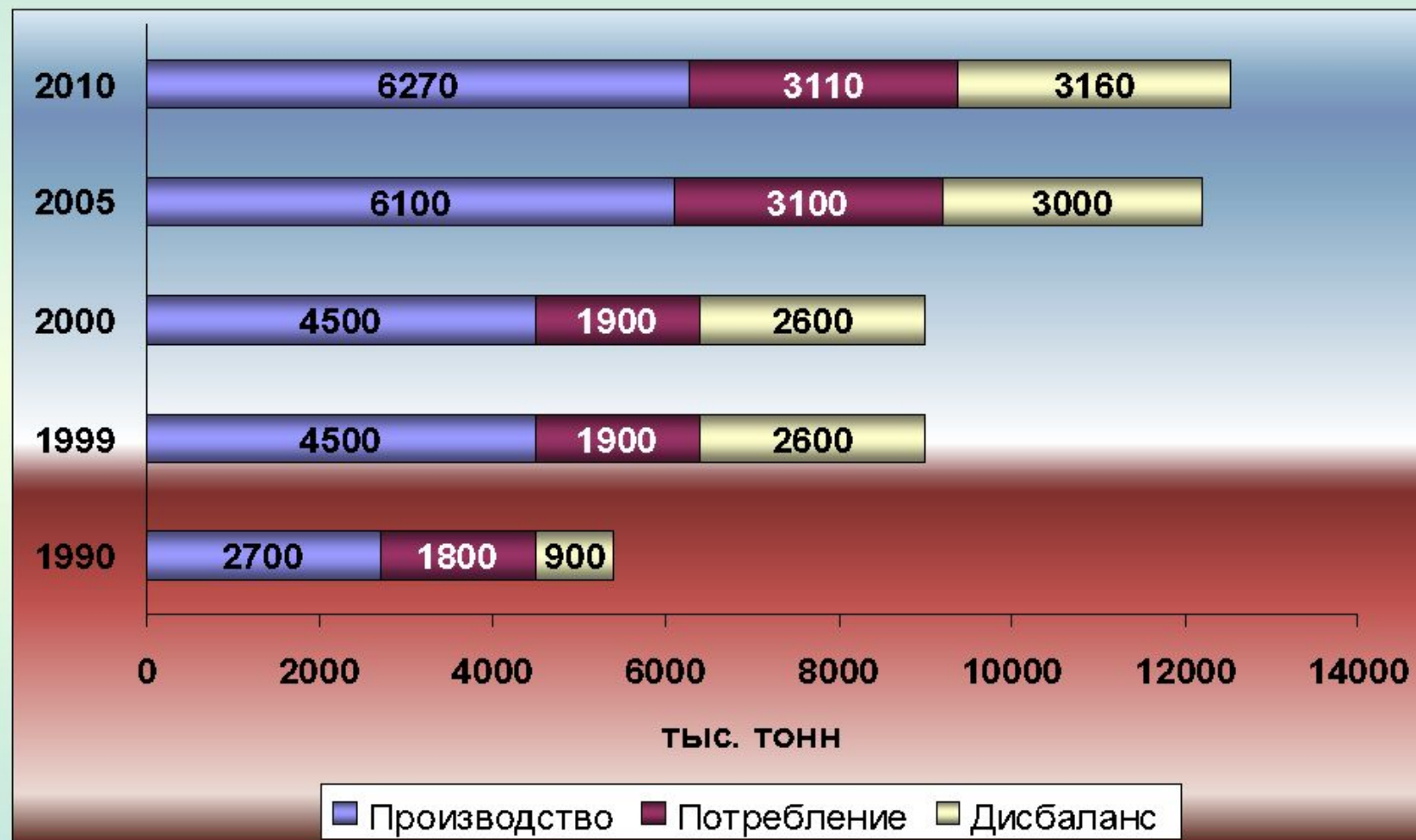
Чистая освобожденная от примесей сера нужна для производства красителей и светящихся составов.

10-15% серы используют для борьбы с вредителями сельскохозяйственных культур (главным образом винограда и хлопчатника) Наибольшее значение имеет раствор медного купороса  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Соединения серы находят применение в нефтехимической промышленности. В частности, они необходимы при производстве антидетонаторов, смазочных веществ для аппаратуры сверхвысоких давлений; в охлаждающих маслах, ускоряющих обработку металла, содержится иногда до 18% серы.



# Производство и потребление серы в России





## Применение серы в строительной индустрии

- Новые области применения серы предлагаются более всего в строительной индустрии. Разработана технология производства асфальта с добавлением шариков серы, что делает дорожные покрытия более прочными и устойчивыми к перепадам температуры.
- Всё большие объемы серы потребляет цементная промышленность. Начало этим работам положили исследования, проводившиеся в США и Канаде с 1920 года. Бетон, получаемый из цемента, включающего в свой состав серу, имеет пластмассоподобную поверхность, которую легко красить. Серобетон стоек в агрессивных с точки зрения коррозии условиях, обладает высокими прочностными характеристиками. Качество серобетона зависит от процессов, протекающих при изготовлении и твердении бетона, это связано со структурными изменениями, происходящими при плавлении и остывании серы. Поэтому при изготовлении бетона в качестве вяжущего применяется не расплав серы, а модифицированная, не образующая кристаллической структуры полимерная сера. Для обеспечения долговечности серобетона, способного противостоять коррозии и воздействию циклически меняющихся температур, разработан серобетон с использованием серы после химической обработки ее модификатором. В результате образуется серополимерный цемент, состоящий из длинноцепочных полисульфидов, препятствующих кристаллизации серы.
- В России разработаны химически стойкие серобетоны, обладающие высокой прочностью даже при минусовых т-рах, что важно при бетонировании в зимний период. ООО «Астраханьгазпром» использовало для модификации серы аппарат с вращающимся электромагнитным полем, при этом воздействие на межмолекулярные связи у/в соединений позволяют разрывать их, возникающие радикалы реагируют с жидкой серой, образуя длинноцепочные полисульфиды.

- Основной мировой производитель серобетонов – Канада, основной разработчик технологий – фирма Sulfurcrete.
- Серобетоны используются для пр-ва опор мостов, в морских платформах, корабельных причалах, для пропитки ж/д шпал, изоляции труб, кислотных цехах, для изготовления фундаментов домов, при постройке плотин, каналов и дамб. Особенно рекомендуется использование серобетонов во влажных и агрессивных средах. Серобетоны нашли широкое применение в ОАЭ – блоки из таких бетонов используют в качестве пешеходных дорожек, подъездных путей, пристроек к административным зданиям. Используют серобетоны для захоронения ядовитых и радиоактивных отходов. С использованием серы можно получать отличные асфальтовые покрытия, способные при сооружении автострад заменять трехкратное количество гравия.
- В США разработан саркофаг из серобетона над много лет назад затонувшей подводной лодкой.
- В Канаде изготовлен серный пенопласт для использования в строительстве шоссейных дорог и при прокладке трубопроводов в условиях вечной мерзлоты. В Монреале построен одноэтажный дом, состоящий из необычных блоков: 70% песка и 30% серы. По прочности и стойкости они не уступают цементным.



# Сравнительная стоимость бетонов на различных связующих

Компоненты	Стоимость компонентов, (\$ USA)		
	Серного бетона	Цементного бетона	Полимербетона
Цемент	-	22,6	-
Сера	16,1	-	-
Наполнитель-заполнитель	8,1	6,6	8,2
Модификатор	3	-	-
Полиэфирная смола	-	-	171
Общая стоимость 1 м <sup>3</sup> , (\$ USA)	27,2	29,2	179,2

# Сравнительные показатели труб из цемента и из серных композиций

Показатели	Трубы цементные	Трубы из серных композиций
Вид бетона	Тяжелый по ГОСТ 26633	Тяжелый по ТУ
Класс прочности на сжатие	B25	B40-B60
Отпускная прочность, %	70	100
Водонепроницаемость	W4	W10-W20
Водопоглощение по массе	6	0,5

Показатели	Требования ГОСТ 9128-97 Тип В, Марка 11	Фактические значения для составов		
		Битум БНД	СБВ-1(30% S, 70%БНД)	СБВ-2(40% S, 60%БНД)
Ср. плотность	не нормир.	2,4	2,37	2,4
Предел прочности при сжатии, МПа, при температурах:				
20 °С	2,2	3,18	4,15	3,98
50 °С	1,3	1,3	2,2	1,8
0 °С	не более 13	4,42	6,3	6,9
Водонасыщенность, % по объему	1,5-4,5	1,5	2,5	2,63
Коэффициент водостойкости	не менее 0,8	0,92	0,84	0,94 <sup>71</sup>

## Сравнительные показатели покрытий на основе стандартных красок (ЦПХВ, ЦПВА) и улучшенных сернистыми цинковыми белилами (ЦПХВ-У, ЦПВА-У)

Покрытия	Изгиб при трещине покрытия 0,5 мм, мм	Испытания на растрескивание при высыхании пленки	Трещиностойкость при толщине слоя 0,5 мм, мм	Морозостойкость, циклов
ЦПХВ-У	10	Не растрескивается при толщине слоя >0,5 мм	0,2	>40
ЦПХВ (ТУ 206-84)	15	Не растрескивается при толщине слоя <0,5 мм	0,06	>40
ЦПВА-У	5	Не растрескивается при толщине слоя >0,7 мм	0,3	35
ЦПВА (ГОСТ 19279-93)	7	Не растрескивается при толщине слоя >0,7 мм	0,3	31



# ПРОИЗВОДИТЕЛИ ГАЗОВОЙ СЕРЫ В РОССИИ

## *ОАО "Газпром"- крупнейший производитель серы в РФ*

Доля ОАО ГАЗПРОМ на рынке серы РФ среди 12 компаний, владеющих мощностями по пр-ву серы, свыше 90%. Доля "Газпрома" в поставках серы на внутренний рынок составляет не более 60%. С учетом поставок совместного с Казахстаном ("КазРосГаз«), эта доля превышает 80%. Реализацией серы на внешнем рынке занимается ООО "Газпром экспорт", на внутреннем - ООО "Газпром сера". "КазРосГаз" самостоятельно продает свою серу.

ООО "Газпром сера" образовано в 2008 год как единый оператор Газпрома по реализации серы на российском рынке. Его функции - координация отгрузок серы с Астраханского и Оренбургского ГПЗ, обеспечение транспортных коридоров вывоза серы потребителям (терминалы, перегрузочные мощности), формирование долгосрочных отношений с потребителями серы, развитие новых направлений использования серы, таких, как производство сероасфальта и серобетона.

На российский рынок Газпром сера и КазРосГаз отгрузили в 2009 году 1,518 млн т серы (1,085 млн т и 432,7 тыс т соответств.), а за 1-е полугодие 2010 года - 894,6 тыс т. (693,6 тыс т и 201 тыс т.). Основные потребители серы в России - компании, выпускающие фосфорные удобрения. За рубежом - гос-ва, производящие фосфорные удобрения, - Марокко и Тунис.

Конъюнктура рынка серы подвержена циклическим изменениям и сезонным колебаниям. Общий уровень цен имеет тенденцию к незначительному повышению. Но в 2008 наблюдался скачок цен - более чем 10-кратный их рост на мировом и на внутреннем рынках, что было обусловлено состоянием мировой экономики, в 2008 году впервые продажа серы во всем мире начала приносить прибыль. Мировой финансовый кризис привел к резкому снижению спроса на удобрения и к снижению цен на серу. С 2010 года, наблюдается оживление этого сегмента рынка, так как производители удобрений успели очистить свои склады от остатков продукции и им потребовались новые объемы серы. Только в первом полугодии 2010 года Газпром продал за рубеж около 2,3 млн т. серы, тогда как за весь 2009 год объем экспортных поставок составил порядка 2,5 млн т.

## **ООО "Газпром добыча Астрахань"**

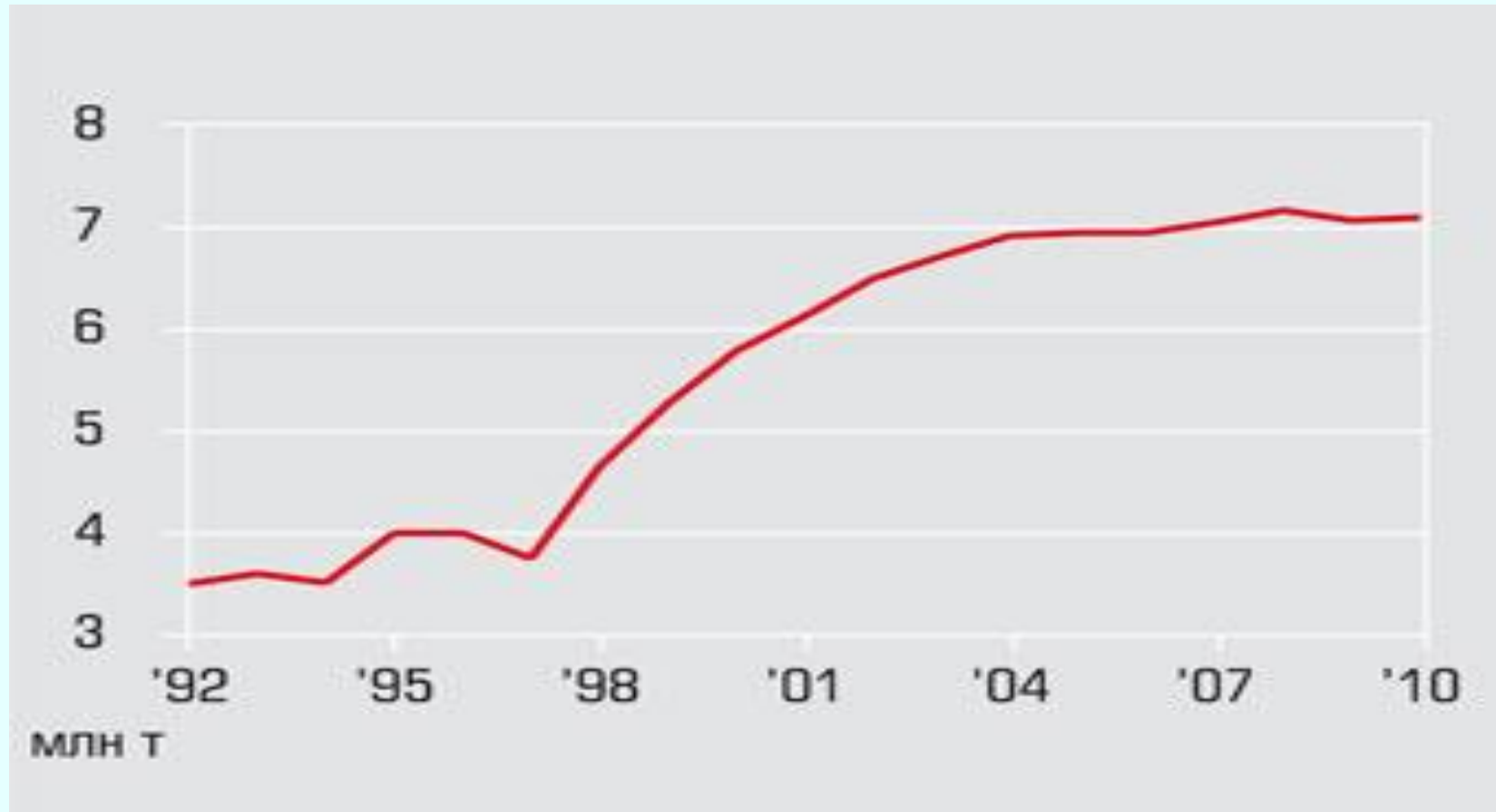
- Астраханское газоконденсатное месторождение характеризуется высоким содержанием сероводорода в газе и конденсате. Астраханский газовый комплекс (АГК), основанный в 1981 г, является крупнейшим предприятием юга России по добыче, переработке и транспортировке газа, серы и жидких углеводородов. АГК осуществляет переработку пластового газа и газового конденсата с получением широкого ассортимента продукции, среди которой сера занимает важное место. Мощности комплекса позволяют ежегодно перерабатывать до 12 млрд куб. м газа и до 7,3 млн т жидких углеводородов. «Газпром добыча Астрахань» (ГДА) – 100% дочерняя структура Газпрома, занимает третье место в мире по объёмам годового производства серы. Газ и сера в ГДА добываются с 1987 года. Решение о строительстве завода, было принято, исходя не столько из желания расширить производство товарного газа, сколько из необходимости производства дефицитного и дорогого продукта - серы.
- Астраханское газовое месторождение уникально с этой точки зрения — содержание серы здесь составляет 25%. В Канаде есть месторождения с еще более высоким содержанием серы, но они не такие крупные. При скромном объеме добычи газа 12 млрд кубометров на фоне общегазпромовских 500 млрд здесь производится порядка 5 млн тонн серы в год. Так что Астраханский ГПЗ — это скорее завод по производству серы, а не газа, как принято считать.
- Сера производится на заводе в результате очистки газа от  $H_2S$  и является побочным продуктом, но для завода и страны сера является товарным продуктом, в отличие от большинства предприятий-производителей серы, для которых она является отходом, Для многих НПЗ главная задача — избавиться от серы, и они часто продают ее ниже себестоимости или просто разрешают потребителям забирать продукт бесплатно, на условии самовывоза. В Канаде, арабских странах при добыче нефти и газа и очистке их от серы стоит та же проблема - как избавиться от нее. Для Астраханского ГПЗ сера – продукт, от реализации которого завод ожидает прибыль.

- После пуска Астраханского ГПЗ он довольно быстро попал в рыночные отношения, на которые не был рассчитан. Из-за распада СССР и глубокого кризиса спрос на серу внутри страны резко упал. Предприятие в 1990-е годы выживало за счет нефтепродуктов - на ГПЗ была небольшая нефтеперерабатывающая часть, где из стабильного газоконденсата вырабатывался 76-й бензин, дизельное топливо и мазут. Было также производство сжиженных газов.
- Руководители предприятия, не зная, куда девать горы непроданной серы поняли, что нет смысла продавать серу в промышленно развитые страны, где она является отходом, их потребителями стали страны и компании, где большое количество серы потребляют заводы по производству фосфоросодержащих удобрений - это ОСР в Марокко и GST в Тунисе. На этих покупателей сейчас приходится большая часть экспортных продаж серы «Газпром добыча Астрахань»



Это позволило «Газпром добыча Астрахань» (ГДА) не только распродать завалы на складах, но и увеличить добычу газа и серы почти в два раза

Динамика изменения производства серы в России в 1992-2010 годах



- В 2000–2001 годах в Газпроме прошла централизация управления и активов. Вся собственность на нефтепродукты и на конденсат ГДА перешла к Газпрому, а в 2008 году перешла в собственность Газпрома сера. С этого времени все контракты с зарубежными покупателями серы заключает Газпром экспорт, а внутренние продажи осуществляет Газпром сера. В это время ГДА прожила свой самый счастливый за всю историю год. Цены на серу были запредельными.



- Но сразу после пиковых цен на рынке из-за кризиса серу никто не хотел покупать в течение полугода. На складах стали скапливаться большие запасы (рис. 5), затем ситуация на рынках начала исправляться, спрос опять восстановился, и уже в 2010 году ГДА отгрузила 5,8 млн тонн серы, из них 5 млн тонн — на экспорт. В 2011 году цены на серу продолжают расти, и, по крайней мере еще года три на рынке серы сохранится превышение спроса над предложением, цены останутся высокими.



- В 2009 году объем производства серы на Астраханском ГПЗ составил порядка 4 млн т серы, что меньше обычных 5 млн
- Но в 2010 году Газпром добыча Астрахань поставило рекорд по отгрузке серы: 5 млн 800 тыс. т было отправлено покупателям ж/д транспортом и водным путём. Впервые предприятию удалось добиться такого значительного результата.
- Ежедневно с отгрузочных площадок АГПЗ отправляли до четырёх ж/д маршрутов с твёрдой серой и маршрут с жидкой. Для доставки серы на причал Бузан-порт было задействовано свыше пятидесяти большегрузных автомобилей



# Гранулированная сера на АГПЗ





## ***ООО "Газпром добыча Оренбург"***

- Другой объект - это Оренбургское нефтегазоконденсатное месторождение (добываемое на нем сырье также содержит сероводород), разработкой и эксплуатацией которого занимается ООО "Газпром добыча Оренбург". Получение серы, как продукта очистки газа, осуществляется на Оренбургском газоперерабатывающем заводе (ГПЗ). Как и на Астраханском ГПЗ, природный газ, содержащий сероводород, контактирует с абсорбентом, в результате чего получается кислый газ, содержащий поглощенный из газа сероводород. Следующий этап - это уже производство серы высокой чистоты, которая затем направляется потребителям в жидком и гранулированном виде, либо в виде комовой серы.
- В 2009 году объем производства серы на Оренбургском ГПЗ составил порядка 1,1 миллиона тонн серы, что в сумме с астраханской серой составило около 5,1 миллиона тонн. При этом вынуждены были сдерживать производство серы на Астраханском ГПЗ из-за прекращения импорта серы рядом основных потребителей вследствие кризисных явлений в мировой экономике. В обычные годы объем производства на этих двух заводах составляет примерно 6 миллионов тонн, из которых две трети объемов идет на экспорт.
- Оренбургский ГПЗ накопил огромный опыт в процессах получения элементной серы из сероводородсодержащего сырья. На заводе производились опытно-промышленные испытания катализаторов, систем оптимизации процесса, реконструировались печи, испытывались отечественные катализаторы на установках Клауса и Sulfreen.

# МИРОВОЙ РЫНОК СЕРЫ

Экономика производства серы носит нетипичный характер. Производство большинства товаров следует сценарию спроса-предложения. Производители изменяют объемы производства в соответствии со спросом. Экономика пр-ва серы другая, так как сера, является побочным продуктом. Динамика пр-ва серы слабо связана с циклом спроса-предложения. Когда спрос на серу падает, компания не может снизить объемы ее прва, так как ее извлечение обусловлено экологическими требованиями, затраты на извлечение серы становятся издержками производства и производители серы сталкиваются с проблемой утилизации излишков серы. Уровень выработки серы в мире - побочного продукта переработки нефти и природного газа, зависит не от объемов потребления серы, а от объемов очищаемого от серы сырья. Из 25 стран, которые производят более 500 тыс. т серы в год, 18 получают серу в качестве побочного продукта при переработке сернистого сырья - на эти страны приходится свыше 92% общемировой добычи серы. *Страны-крупнейшие производители серы*

В 2000-2008 гг. мировое пр-во серы постоянно росло - с 59,3 млн т в 2000 г. до 69,6 млн т – в 2008 г. В 2009 г. мировое пр-во сократилось на 2,4 до 67,9 млн т, а в 2010 г. составляло 68 млн т. К числу наиболее крупных производителей серы относятся США, Китай, Канада, Россия, а также Германия, Япония, Саудовская Аравия, Казахстан.

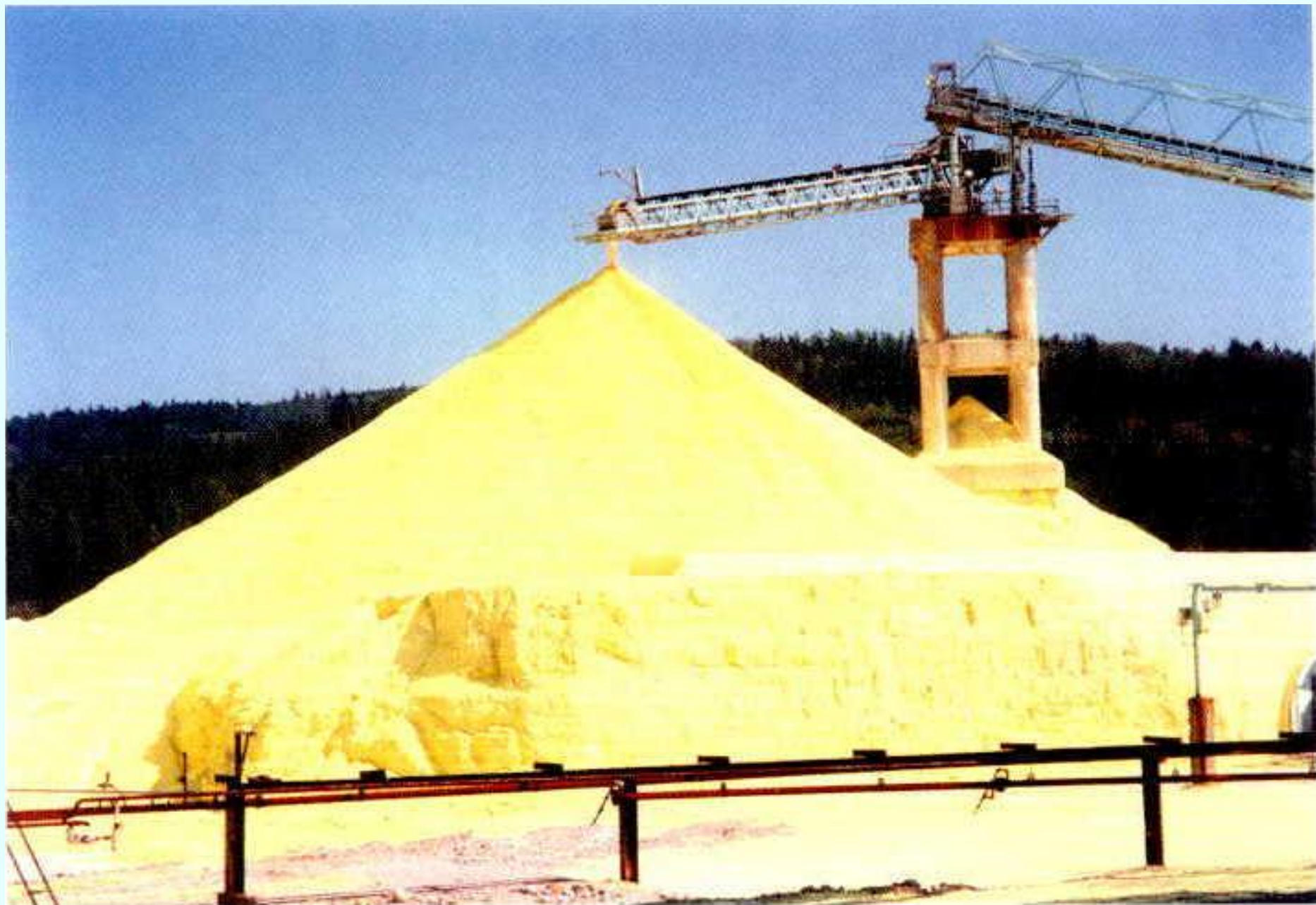
№	Страна	Объем производства в 2010 г. (млн тонн)
1	США	9,9
2	Китай	9,4
3	Россия	7,1
4	Канада	7
5	Германия	3,8
6	Япония	3,4
7	Саудовская Аравия	3,2
8	Казахстан	2
9	ОАЭ	2
10	Мексика	1,7
	Всего в мире	68

Структура мирового пр-ва серы за последние годы изменилась. Доля США сократилась с 15,7% в 2004 г до 14,6% в 2010 г, Канады – с 13,8% до 10,3%. Но постепенно растет доля Китая (с 10,3% в 2004 г до 13,8% в 2010 г), Саудовской Аравии (с 3,5% до 4,7%).

Качественная структура производства серы также меняется: добыча природной серы сокращается, объёмы побочной серы увеличивается. Около 98% элементной серы производится на газо- и нефтеперерабатывающих заводах при очистке у/в сырья. Причина - ужесточение нормативов по выбросам SO<sub>2</sub> в атмосферу на промышленных пр-вах, прежде всего в США, странах ЕС и Японии.

В последнее десятилетие возрастающие объемы добычи серосодержащего у/в сырья (газ, нефть) и более глубокая очистка от серы продуктов их переработки, приводят к накоплению мировых запасов серы. Объемы неостребованной серы в отдельные годы достигали 20-21 млн т. Самые большие хранилища серы в Канаде и Казахстане.

Вместе с тем, на протяжении последнего десятилетия сера пользовалась широким спросом, в основном благодаря взлету экономики в Китае (около 20% мирового потребления), а также стран – крупных производителей удобрений: США (свыше 25% мирового объема потребления серы), страны СНГ и Балтии (9%), Марокко (8%), Индия (7%) Тунис и Бразилия (по 5%). Увеличили закупки серы и страны Ближнего Востока – Израиль и Иордания. Мировой рынок серы можно разделить на регионы с избыточным предложением продукта и его дефицитом. К числу производителей относятся Северная Америка, Ближний Восток, страны СНГ и Балтии, Западная и Центральная Европа обладающие излишками серы, к числу потребителей - Африка, Азия, Латинская Америка и Океания, испытывающие дефицит серы, что обусловлено широким производством удобрений, а некоторых странах Азии – еще и ростом потребления серы в металлургической, резинотехнической, химической и нефтеперерабатывающей отраслях.





Рост спроса на серу странами-потребителями способствовал тому, что, несмотря на значительные мировые запасы, производители серы в 2007-2008 гг. увеличивали цены на серу. Так с мая 2007 г по май 2008 г средняя цена на серу увеличилась с 50-60 \$/т до 700-800 \$/т (в зависимости от рынка сбыта). Причины - возросший спрос на серу в Китае и Индии и высокие цены на фосфатные удобрения, а также проблемы, возникшие в этот период в Канаде (оползни и забастовка на железной дороге).

Обвал крупнейших мировых рынков из-за мирового финансового кризиса привел к сокращению потребления минеральных удобрений, что привело к падению спроса на серу и серную кислоту. В декабре 2008 г. цена на серу опустилась до прежнего уровня в 50-60 \$/т.



В 2009 г. - очередное падение цены, и в конце года цены на серу не превышали 10 \$/т. В начале 2010 г на мировом рынке серы наметилась тенденция подорожания в связи с ростом спроса на фосфатные удобрения. В марте-апреле 2010 г. сера стоила в среднем 130-190 \$/т, с мая цены стали снижаться, к концу года средняя цена не превышала 100 \$/т. В начале 2011 (январь-март) мировые цены на серу колебались в диапазоне 160-220 \$/т.

С появлением новых областей применения (для дорожно-строительных материалов), для серы характерна тенденция сокращения доли ее в производстве серной кислоты и минеральных удобрений, и роста доли применения для промышленных нужд. Но потенциал спроса в сельском хозяйстве сохраняется, что вызвано истощением почв.

Мировая торговля серой в 2009 г уменьшилась с 25 млн т в 2008 г до 20 млн т, а в 2010 г. составила 22 млн т. Но в 2009-м и 2010-м годах средние цены на серу оставались на уровне выше среднего.

На фоне остальных крупнейших мировых экспортеров серы в 2008-м и 2009-м годах наиболее низкие цены были предложены Казахстаном.

Цена на серу в будущем будет зависеть в первую очередь от общего состояния мировой экономики и рынка минеральных удобрений. Пока он стабилен. Кроме того, большое влияние на цены окажет активизация разработки нефтяных и газовых месторождений со значительным содержанием серы, в соответствии с чем аналитики прогнозируют значительное превышение предложения серы над спросом на нее.

На цены повлияет, например, увеличение газодобычи, а следовательно, выработки серы Китаем, который ранее являлся главным импортером серы, что не будет способствовать росту мировых цен на серу.

## Среднегодовые импортные цены на серу (долл. США/т )

Страна /Годы	2005	2006	2007	2008	2009	2010
Китай	96,0	80,6	132,5	458,0	118,2	147,8
Марокко	80,0	59,7	88,2	502,8	130,2	162,8
Бразилия	65,8	34,5	82,9	481,3	130,5	163,2
Индия	98,5	81,0	152,9	579,8	155,2	194,0
Южная Африка	68,2	63,9	86,8	522,0	140,8	176,0
Израиль	122,2	122,2	67,0	593,6	160,2	200,3
Бельгия	60,3	62,5	68,0	371,7	98,3	122,9
Австралия	61,6	59,4	52,3	211,7	62,0	77,6
Мексика	118,7	95,4	188,1	439,0	117,4	146,7



## Среднегодовые экспортные цены на серу (долл. США/т )

Страна или регион	2005	2006	2007	2008	2009	2010
Канада	65,28	57,16	80,06	364,91	70,44	98,61
Казахстан	31,57	25,04	29,74	190,12	40,12	56,17
РФ	19,38	18,41	28,54	417,64	80,00	112,00
Саудовская Аравия	69,31	66,26	94,54	450,30	85,56	119,78
США	84,37	68,18	95,87	460,95	87,58	122,61
Япония	50,05	48,33	62,14	228,00	43,32	60,65
Нидерланды	51,77	47,97	57,97	204,98	38,95	54,52
Евросоюз	63,11	70,72	83,49	342,36	65,05	91,07

В связи с введением новых стандартов качества моторных топлив в ближайшие годы переход на выпуск более чистых продуктов повлечет рост производства серы на предприятиях нефтепереработки. В целом это означает, что прогнозируется опережающий рост производства элементной серы по сравнению с ростом ее потребления в традиционных отраслях.

### Мировые объемы производства серы и добычи нефти



Существование диспропорции в производстве и потреблении серы прогнозируется до 2015-2020 гг. Свежи в памяти события конца 2008 - начала 2009 года, когда все экспортные сделки по сере приостановились, и она просто складировалась.

Но специалисты прогнозируют достаточно высокие цены на серу в ближайшие годы. Объясняют это несколькими причинами:

Во-первых, Канада, один из крупнейших производителей серы в мире, начинает резко сокращать объемы продаж - канадские месторождения газа входят в период падающей добычи. С другой стороны, Канада достаточно большой объем газа экспортировала в США, которые сейчас сокращают импорт газа, увеличивая свою добычу сланцевого газа. А серу в Канаде получают при очистке газа, экспортируемого в США.

Во-вторых, «Газпром добыча Астрахань» в 2010 году опустошила свои склады и в ближайшие годы не сможет столь же активно, как в 2010-м экспортировать серу.

В-третьих, на серном рынке отразилось землетрясение в Японии. Эта страна была крупнейшим экспортером серной кислоты в страны Южной Америки, которые сейчас испытывают нехватку серы для производства фосфоросодержащих удобрений.

Под действием прежде всего трех этих факторов цены на серу в ближайшее время будут держаться на достаточно высоком уровне.

Однако в 2015–2016 годах несколько арабских государств собираются вывести на рынок крупные объемы серы. Это в первую очередь Катар и ОАЭ. Сейчас они производят 1,8 и 2 млн тонн соответственно при мировом производстве 68 млн тонн, а через 3 года планируют выпускать по 6 млн тонн. Объем производства только за счет этих двух стран вырастет почти на 8 млн тонн. Они станут вытеснять российскую серу из Северной Африки, поскольку это для них ближайшие рынки. Из-за транспортных расходов наша сера проигрывает по цене, и североафриканские страны станут переходить на арабскую серу. Новых же потребителей серы у Газпром экспорт пока нет. Поэтому необходимо увеличивать внутреннее потребление серы за счет развития новых направлений использования серы, в первую очередь производство новых дорожно-строительных материалов. В этой области активно ведутся работы в Японии, Канаде, других странах, а Россия пока отстает.

Увеличение объемов производства серы за счет новых производителей и ужесточения требований к качеству продуктов, производимых из углеводородного сырья, приведет к увеличению запасов нереализованной серы, за счет этого ожидается снижение мировых цен на серу. Таким образом, динамика мирового производства, потребления, цен на серу имеет циклический характер, периоды циклов в международной торговле серой определяются сочетанием различных факторов: экономических, социально-политических, погодно-климатических.

## Заключение

Анализ состояния производства и потребления одного из важнейших химических продуктов - серы, тенденций и факторов, влияющих на объемы производства и потребления этой продукции, ее цену свидетельствует о влиянии на мировой рынок серы многочисленных факторов. Спрос на рынке серы со стороны российских потребителей и импортеров продукции, анализ факторов, влияющих на динамику производства серы, позволяют сформировать баланс спроса и предложения для прогноза развития рынка серы в РФ.

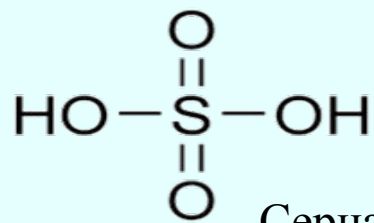
Нетрудно предположить, что мировое производство серы будет увеличиваться, при этом существенно изменится структура мирового производства серы за счет увеличения доли серы, получаемой как побочный продукт при очистке у/в сырья такими странами, как Китай, Саудовская Аравия, Катар и ОАЭ. Производство газовой и нефтяной серы возрастет и вследствие ужесточения экологических требований к очищаемым от серы продуктам. Россия может потерять свой рынок сбыта серы - Тунис, Марокко, Китай, что приведет к увеличению запасов нереализованной серы и снижению мировых цен на серу.

У нашей страны есть три-четыре года, чтобы подготовиться к этой неблагоприятной ситуации.

Действовать, скорее всего, необходимо в следующих направлениях:

- -снижение себестоимости серы за счет улучшения технологии процесса Клауса, включая доочистку отходящих газов, внедрение эффективных катализаторов, повышающих выход серы;
- -повышение качества серы за счет совершенствования процесса дегазации и увеличения доли выпуска гранулированной и жидкой серы, уменьшения выпуска комовой;
- -повышение потребления серы на внутреннем рынке за счет использования ее в производстве новых многотоннажных видов строительных материалов (сероасфальт, серобетон), а также увеличения объема производства минеральных удобрений, необходимом при высокоразвитом сельском хозяйстве.

Для дальнейшего расширения участия России в международной торговле серой необходимо также решить ряд серьезных проблем: обеспечение компаний квалифицированными кадрами с опытом проведения внешнеторговых коммерческих операций, развитие транспортных схем и обеспечение экологической безопасности транспортировки, расширение экспорта тех видов серы, которые востребованы на мировом рынке, сохранение завоеванных рынков и освоение новых, на которые можно переключить грузопотоки, развитие выпуска и экспорта новых товаров на основе серы, что обеспечит значительное превышение рыночных цен на экспортируемую продукцию по сравнению с ценами на серу как сырье.



# СЕРНАЯ КИСЛОТА

## Исторические сведения

Серная кислота известна с древности, встречаясь в природе в свободном виде, например, в виде озер вблизи вулканов. Первое упоминание о кислых газах, получаемых при прокаливании квасцов или железного купороса «зеленого камня», встречается в сочинениях, приписываемых арабскому алхимику Джабир ибн Хайяну.

В IX веке персидский алхимик Ар-Рзи, прокаливая смесь железного и медного купороса ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), также получил раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Этот способ усовершенствовал европейский алхимик Альберт Магнус, живший в XIII веке.

В XV веке алхимики обнаружили, что  $\text{H}_2\text{SO}_4$  можно получить, сжигая смесь серы и селитры, или из пирита — серного колчедана, более дешевого и распространенного сырья, чем сера. Таким способом получали  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на протяжении 300 лет, небольшими количествами в стеклянных ретортах. И только в середине 18 столетия, когда было установлено, что свинец не растворяется в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , от стеклянной лабораторной посуды перешли к большим промышленным свинцовым камерам.

Мельчайшие капельки  $\text{H}_2\text{SO}_4$  могут образовываться в средних и верхних слоях атмосферы в результате реакции водяного пара и вулканического пепла, содержащего большие количества серы. Получившаяся взвесь и большое количество мельчайших частиц вулканического пепла в верхних слоях атмосферы затрудняют доступ солнечных лучей к поверхности планеты.

Поэтому после сильных вулканических извержений могут произойти значительные изменения климата. Например, в результате извержения вулкана Ксудач (п-ов Камчатка, 1907 г.) повышенная концентрация пыли в атмосфере держалась около 2 лет, а характерные серебристые облака  $\text{H}_2\text{SO}_4$  наблюдались даже в Париже. Взрыв вулкана Пинатубо в 1991 году, отправивший в атмосферу  $3 \cdot 10^7$  тонн серы, привёл к тому, что 1992 и 1993 года были значительно холоднее, чем 1991 и 1994.

## Свойства серной кислоты

**Серная кислота**  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — сильная двухосновная кислота, отвечающая высшей степени окисления серы (+6) молярная масса 98,082. При обычных условиях концентрированная  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — тяжёлая маслянистая жидкость без цвета и запаха. В технике серной кислотой называют её смеси как с водой, так и с серным ангидридом. Если молярное отношение  $\text{SO}_3 : \text{H}_2\text{O} < 1$ , то это водный раствор серной кислоты, если  $> 1$  — раствор  $\text{SO}_3$  в серной кислоте (олеум). Растворы  $\text{SO}_3$  в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  образуют два соединения  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{SO}_3$ . Олеум содержит также пирсерную кислоту, получающуюся по реакции:



$\text{H}_2\text{SO}_4$  кипит с разложением, образуя азеотропную смесь (98,3%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 1,7%  $\text{H}_2\text{O}$ ) с тем-рой кипения  $338,8^\circ\text{C}$ . Смешивается с водой и  $\text{SO}_3$  во всех соотношениях. В водных растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  практически полностью диссоциирует на  $\text{H}^+$ ,  $\text{HSO}_4^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ . Образует гидраты  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где  $n=1, 2, 3, 4$  и  $6,5$ . Тем-ра кипения водных растворов  $\text{H}_2\text{SO}_4$  повышается с ростом её концентрации и достигает максимума при конц. 98,3%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Тем-ра кипения олеума с увеличением конц.  $\text{SO}_3$  понижается. При увеличении конц. водных растворов  $\text{H}_2\text{SO}_4$  общее давление пара над растворами понижается и при содержании 98,3%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  достигает минимума. С увеличением конц.  $\text{SO}_3$  в олеуме общее давление пара над ним повышается. Пар над водными растворами  $\text{H}_2\text{SO}_4$  состоит из смеси паров воды,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{SO}_3$ , при этом состав пара отличается от состава жидкости при всех конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .



## Свойства серной кислоты и ее соединений

Показатель	$H_2SO_4 \cdot 6,5H_2O$	$H_2SO_4 \cdot 4H_2O$	$H_2SO_4 \cdot 3H_2O$	$H_2SO_4 \cdot 2H_2O$	$H_2SO_4 \cdot H_2O$	$H_2SO_4$	$H_2SO_4 \cdot SO_3$	$H_2SO_4 \cdot 2SO_3$
Содержание $H_2SO_4$ при т. пл., % по массе	45,58	57,64	65,79	73,13	84,48	100	110,1	113,9
Содержание своб. $SO_3$ , %	—	—	—	—	—	—	44,95	62,0
Т. пл., °C	-52,88	-28,36	-36,39	-39,47	8,48	10,31	35,85	1,2
Т. кип., °C	117,9	134,0	152,9	174,8	223,0	279,6	89,8	61,0
$d_4^{20}$	1,3623	1,4726	1,5622	1,6471	1,7738	1,8305	1,9890	2,0010
$C_p^0$ , Дж/(моль·К)	570,7	382,5	319,2	261,0	240,1	138,9	247,6	421,6
$\Delta H_{пл}^0$ , кДж/моль	34,29	30,66	24,01	18,25	19,45	10,73	—	—
$S_{298}^0$ , Дж/(моль·К)	588,29	414,87	345,62	276,58	211,64	156,9*	—	—
$\eta$ , $10^{-3}$ Па·с	3,022	4,752	7,199	11,073	19,724	24,740	53,6	45,8
$\rho$ , Ом·см	1,645	2,417	3,588	5,682	10,214	74,074	555,500	6666,670

\* Для газа  $S_{298}^0$  299,17 Дж/(моль·К),  $\Delta H_{обр}^0$  -732,74 кДж/моль. Для жидкости  $\Delta H_{обр}^0$  -813,99 кДж/моль,  $\Delta G_{обр}^0$  -690,14 кДж/моль,  $\Delta H^0$  бесконечного разбавления С. к. 92,1096 кДж/моль.

## Свойства водных растворов серной кислоты и олеума

Содержание, % по массе		Плотн. при 20 °C, г/см <sup>3</sup>	Т. крист., °C	Т. кип., °C
$H_2SO_4$	$SO_3$ (своб.)			
10	—	1,0661	-5,5	102,0
20	—	1,1394	-19,0	104,4
40	—	1,3028	-65,2	113,9
60	—	1,4983	-25,8	141,8
80	—	1,7272	-3,0	210,2
98	—	1,8365	0,1	332,4
100	—	1,8305	10,4	296,2
104,5	20	1,8968	-11,0	166,6
109	40	1,9611	33,3	100,6
113,50	60	2,0012	7,1	69,8
118,00	80	1,9947	16,9	55,0
122,5	100	1,9203	16,8	44,7

До XX века часто серную кислоту называли купоросом (как правило это был кристаллогидрат, по консистенции напоминающий масло) или купоросным маслом, очевидно отсюда происхождение названия ее солей (а точнее именно кристаллогидратов) - купоросы

Серная кислота - довольно сильный окислитель, особенно при нагревании; окисляет HI и частично HBr до свободных галогенов, углерод - до  $\text{CO}_2$ , S - до  $\text{SO}_2$ , окисляет многие металлы (Si, Hg и др.). При этом  $\text{H}_2\text{SO}_4$  восстанавливается до  $\text{SO}_2$ , а наиболее сильными восстановителями - до S и  $\text{H}_2\text{S}$ . Концентрированная  $\text{H}_2\text{SO}_4$  частично восстанавливается  $\text{H}_2$ , из-за чего не может применяться для его сушки. Разбавленная  $\text{H}_2\text{SO}_4$  взаимодействует со всеми металлами, находящимися в электрохимическом ряду напряжений левее водорода, с выделением  $\text{H}_2$ . Окислительные свойства для разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  нехарактерны.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  дает два ряда солей: средние - сульфаты и кислые - гидросульфаты, а также эфиры. Известны пероксомоносерная  $\text{H}_2\text{SO}_5$  и пероксодисерная  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  кислоты.

С повышением конц. растворов  $\text{H}_2\text{SO}_4$  их теплоемкость уменьшается и достигает минимума для 100%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , теплоемкость олеума с повышением конц.  $\text{SO}_3$  увеличивается.

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. Серная кислота не дымит, в концентрированном виде не разрушает черные металлы, в то же время является одной из самых сильных кислот, в широком диапазоне тем-р от  $-(40-20)$  до  $260-336,5$  °C находится в жидком состоянии.

$\text{H}_2\text{SO}_4$  и олеум - чрезвычайно агрессивные вещества, поражают дыхательные пути, кожу, слизистые оболочки, вызывают затруднение дыхания, кашель, нередко - ларингит, трахеит, бронхит и т.д. ПДК аэрозоля  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в воздухе рабочей зоны 1,0 мг/м<sup>3</sup>, в атмосферном воздухе 0,3 мг/м<sup>3</sup> (максимальная разовая) и 0,1 мг/м<sup>3</sup> (среднесуточная). Поражающая концентрация паров  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,008 мг/л (экспозиция 60 мин), смертельная 0,18 мг/л (60 мин). Класс опасности 2. Аэрозоль  $\text{H}_2\text{SO}_4$  может образовываться в атмосфере в результате выбросов химических и металлургических производств, содержащих оксиды S, и выпадать в виде кислотных дождей.

Для уменьшения возможности кристаллизации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при перевозке и хранении установлены стандарты на товарные сорта  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , концентрация которых соответствует наиболее низким тем-рам кристаллизации. Содержание  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в технических сортах (%): башенная (нитрозная) 75, контактная 92,5-98,0, олеум 104,5, высокопроцентный олеум 114,6, аккумуляторная 92-94.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  хранят в стальных резервуарах объемом до 5000 м<sup>3</sup>, их общая емкость на складе рассчитана на десятисуточный выпуск продукции. Олеум и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  перевозят в стальных железнодорожных цистернах. Концентрированную и аккумуляторную  $\text{H}_2\text{SO}_4$  перевозят в цистернах из кислотостойкой стали. Цистерны для перевозки олеума покрывают теплоизоляцией и перед заливкой олеум подогревают.

# Производство серной кислоты

Сырьём для получения серной кислоты служат сера, сульфиды металлов, сероводород, отходящие газы теплоэлектростанций, сульфаты железа, кальция и др.

## Основные стадии получения серной кислоты:

- Обжиг сырья с получением  $\text{SO}_2$
- Окисление  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$
- Абсорбция  $\text{SO}_3$

В промышленности применяют два метода окисления  $\text{SO}_2$  в производстве  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : контактный — с использованием твердых катализаторов (контактов), и нитрозный — с оксидами азота.

Для получения  $\text{H}_2\text{SO}_4$  контактным способом на современных заводах применяют ванадиевые катализаторы, вытеснившие Pt и оксиды Fe.

Реакции по производству  $\text{H}_2\text{SO}_4$  из минерала пирита на этом катализаторе:

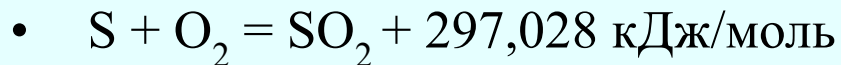
- $4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2$
- $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 (\text{V}_2\text{O}_5) \rightarrow 2\text{SO}_3$
- $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$

Нитрозный метод получения серной кислоты:

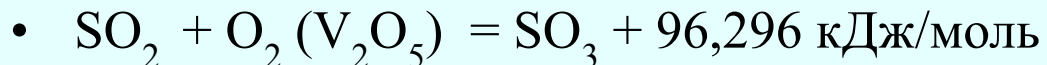
- $\text{SO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{NO}\uparrow$ .
- $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$
- $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$

## Производство серной кислоты из серы

Производство  $\text{H}_2\text{SO}_4$  из серы по методу двойного контактирования и двойной абсорбции состоит из следующих стадий. Воздух после очистки от пыли подается газодувкой в сушильную башню, где он осушается 93-98%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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 сера, подаваемая форсунками:



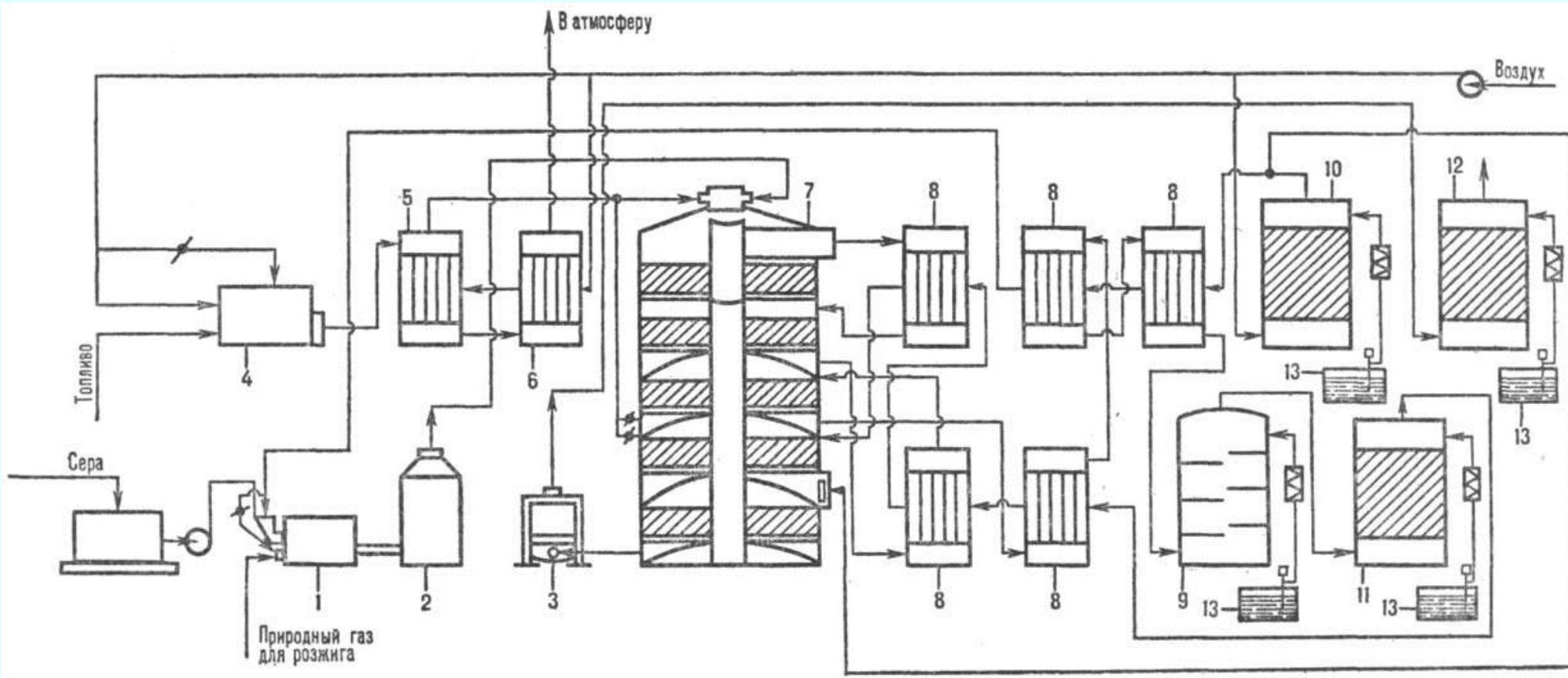
Газ, содержащий 10-14% по объему  $\text{SO}_2$ , охлаждается в котле и после разбавления воздухом до содержания  $\text{SO}_2$  9-10% по объему при 420°C поступает в контактный аппарат на первую стадию конверсии, которая протекает на трех слоях кат-ра:



затем газ охлаждается в т/о и с содержанием 8,5-9,5%  $\text{SO}_3$ , при 200°C поступает на первую стадию абсорбции в абсорбер, орошаемый олеумом и 98%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  :



Далее газ проходит очистку от брызг  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , нагревается до 420°C и поступает на 2-ю стадию конверсии, протекающую на двух слоях кат-ра. Затем газ охлаждается в экономайзере и подается в абсорбер второй ступени, орошаемый 98%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , и после очистки от брызг  $\text{H}_2\text{SO}_4$  выбрасывается в атмосферу.



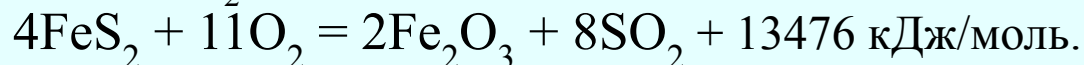
## Схема производства серной кислоты из серы

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

## Производство серной кислоты из сульфидов металлов

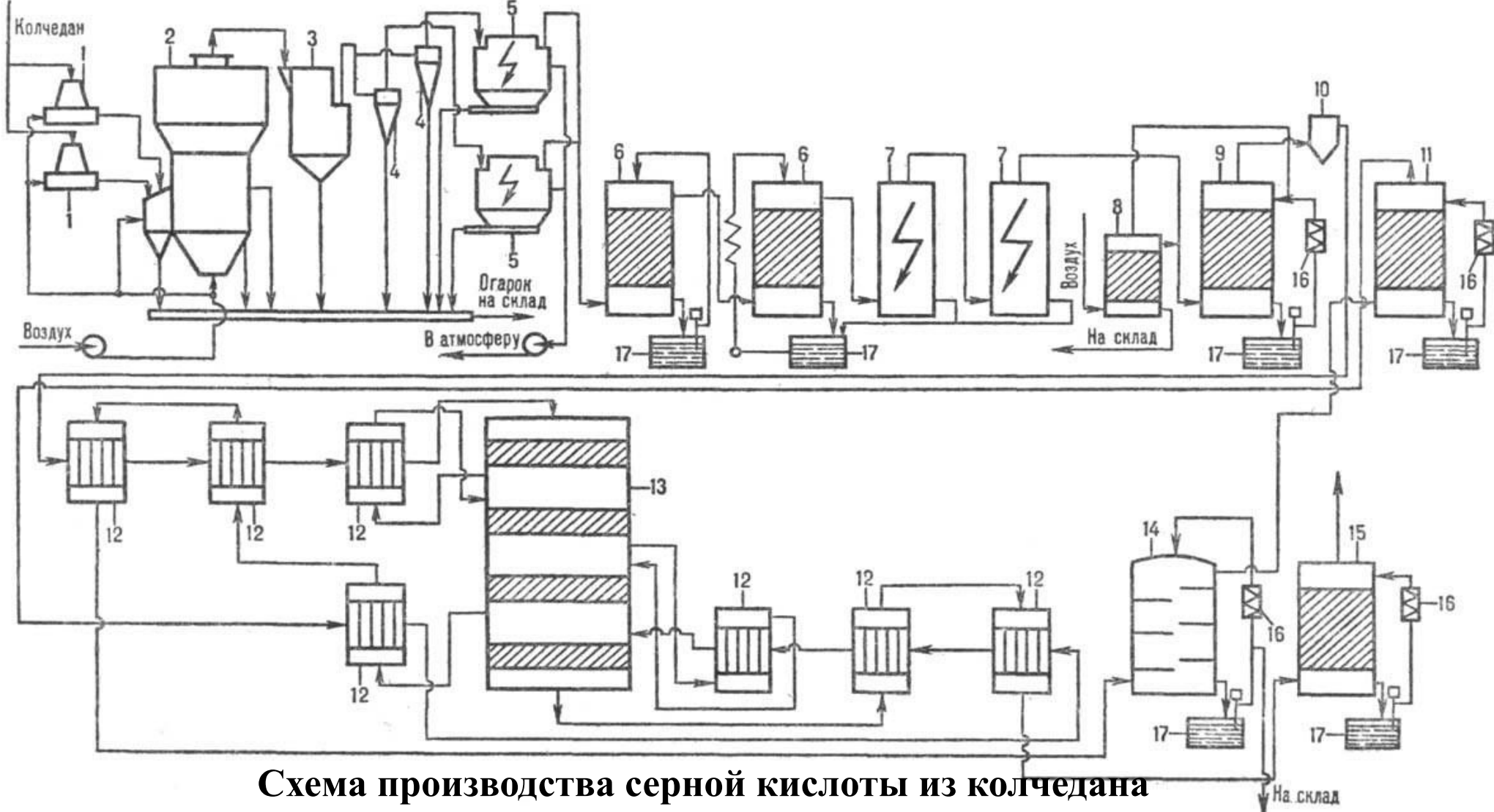
Этот метод существенно сложнее и состоит из следующих операций.

Обжиг  $\text{FeS}_2$  производят в печи кипящего слоя на воздушном дутье:



Обжиговый газ с конц.  $\text{SO}_2$  13-14% с тем-рой  $900^\circ\text{C}$ , поступает в котел, где охлаждается до  $450^\circ\text{C}$ . Очистку от пыли проводят в циклоне и электрофилт্রে. Далее газ проходит через две промывные башни, орошаемые 40%-ной и 10%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . При этом газ окончательно очищается от пыли, фтора и мышьяка. Для очистки газа от аэрозоля  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , образующегося в промывных башнях, предусмотрены две ступени мокрых электрофилтров. После осушки в сушильной башне, перед которой газ разбавляется до конц. 9%  $\text{SO}_2$ , его газодувкой подают на 1-ю стадию конверсии (3 слоя катализатора). В т/о газ подогревается до  $420^\circ\text{C}$  благодаря теплу газа, поступающего с 1-й стадии конверсии.  $\text{SO}_2$ , окисленный на 92-95% в  $\text{SO}_3$ , идет на 1-ю стадию абсорбции в олеумный и моногидратный абсорберы, где освобождается от  $\text{SO}_3$ . Далее газ с конц.  $\text{SO}_2 \sim 0,5\%$  поступает на 2-ю стадию конверсии, протекающей на одном или двух слоях кат-ра. Предварительно газ нагревается в другой группе т/о до  $420^\circ\text{C}$  газами, идущими со 2-й стадии катализа. После отделения  $\text{SO}_3$  на 2-й стадии абсорбции газ выбрасывается в атмосферу.

Степень превращения  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  при контактном способе 99,7%, степень абсорбции  $\text{SO}_3$  99,97%. Пр-во  $\text{H}_2\text{SO}_4$  осуществляют и в одну стадию катализа, при этом степень превращения  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  не превышает 98,5%. Перед выбросом в атмосферы газ очищают от оставшегося  $\text{SO}_2$ . Производительность современных установок 1500-3100 т/сут.



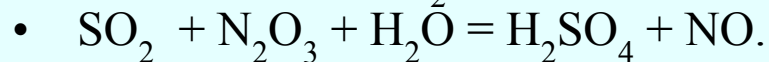
### Схема производства серной кислоты из колчедана

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



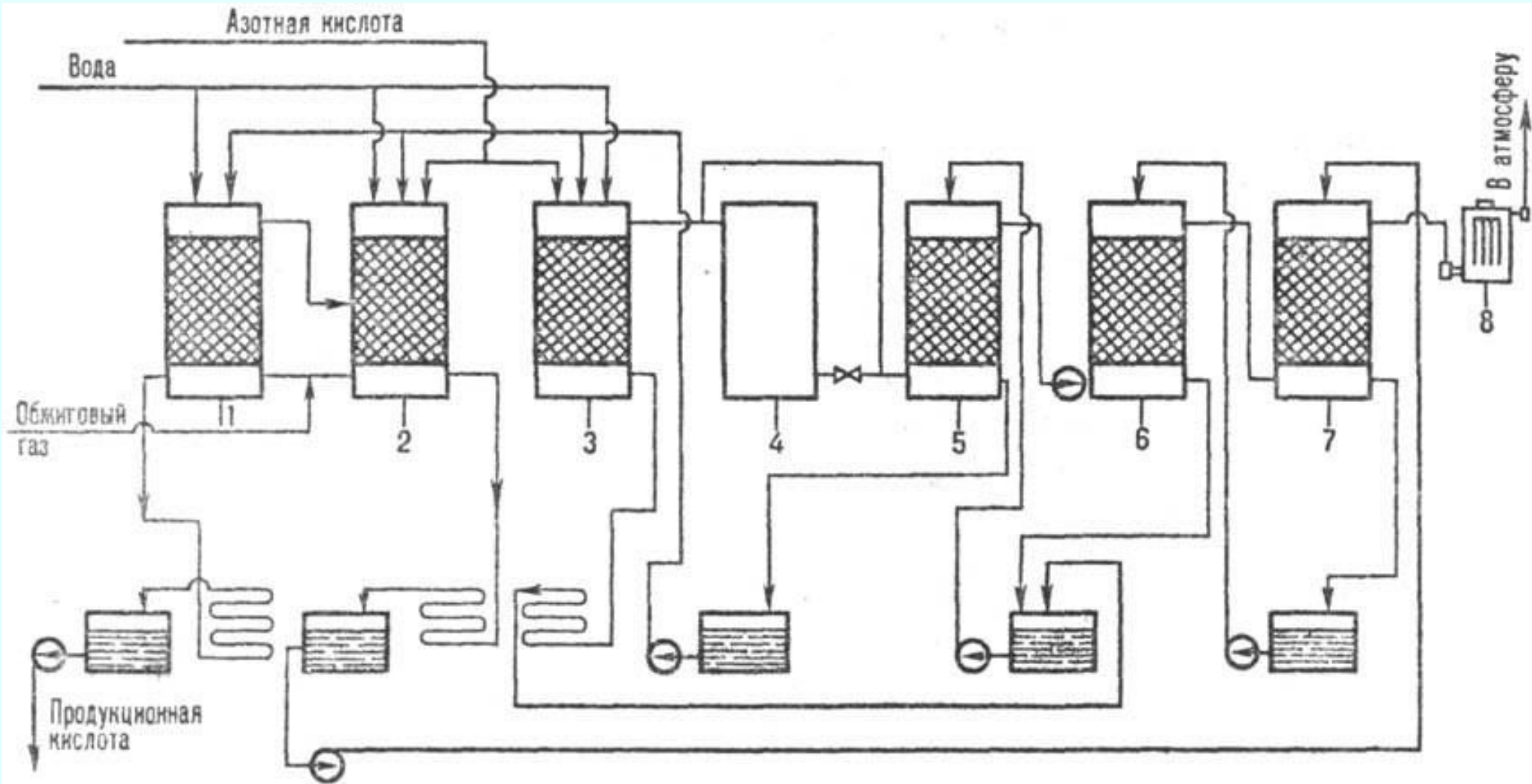
# Производство серной кислоты нитрозным методом

Сущность нитрозного метода состоит в том, что обжиговый газ после охлаждения и очистки от пыли обрабатывают так называемой нитрозой -  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , в которой растворены оксиды азота.  $\text{SO}_2$  поглощается нитрозой, а затем окисляется:



Образующийся  $\text{NO}$  плохо растворим в нитрозе и выделяется из нее, а затем частично окисляется кислородом в газовой фазе до  $\text{NO}_2$ . Смесь  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$  вновь поглощается  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и т.д. Оксиды азота не расходуются в нитрозном процессе и возвращаются в производственный цикл, вследствие неполного поглощения их  $\text{H}_2\text{SO}_4$  они частично уносятся отходящими газами. Достоинства нитрозного метода: простота аппаратного оформления, более низкая себестоимость (на 10-15% ниже контактной), возможность 100%-ной переработки  $\text{SO}_2$ .

Аппаратурное оформление башенного нитрозного процесса несложно:  $\text{SO}_2$  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. Перед двумя последними башнями устанавливается хвостовой вентилятор. Для очистки газа от аэрозоля  $\text{H}_2\text{SO}_4$  служит электрофильтр. Оксиды азота, необходимые для процесса, получают из  $\text{HNO}_3$ . Для сокращения выброса оксидов азота в атмосферу и 100%-ной переработки  $\text{SO}_2$  между продукционной и абсорбционной зонами устанавливается безнитрозный цикл переработки  $\text{SO}_2$  в комбинации с водно-кислотным методом глубокого улавливания оксидов азота. Недостаток нитрозного метода - низкое качество продукции: конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  75%, наличие оксидов азота, Fe и др. примесей.



## Схема производства $\text{H}_2\text{SO}_4$ нитрозным методом

1 - денитрационная башня; 2, 3 - первая и вторая продукционные башни; 4 - окислительная башня; 5, 6, 7 - абсорбционные башни; 8 - электрофилтры.

## Применение серной кислоты

Области применения  $\text{H}_2\text{SO}_4$  чрезвычайно обширны. Существенная ее часть используется как полупродукт в различных отраслях химической промышленности.

Серную кислоту применяют в производстве минеральных удобрений, как электролит в свинцовых аккумуляторах, для получения различных минеральных кислот и солей, химических волокон, красителей, дымообразующих веществ и взрывчатых веществ, в нефтяной, металлообрабатывающей, текстильной, кожевенной, пищевой и др. отраслях промышленности. Ее используют в промышленном органическом синтезе в реакциях дегидратации (получение диэтилового эфира, сложных эфиров), гидратации (этанол из этилена), сульфирования (синтетические моющие средства и промежуточные продукты в производстве красителей), алкилирования (получение изооктана, полиэтиленгликоля, капролактама) и др. Самый крупный потребитель  $\text{H}_2\text{SO}_4$  - производство минеральных удобрений. На 1 т фосфорных удобрений расходуется 2,2-3,4 т  $\text{H}_2\text{SO}_4$  а на 1 т  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  - 0,75 т  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Поэтому сернокислотные заводы стремятся строить в комплексе с заводами по пр-ву минудобрений.

## Стандарты

Кислота серная техническая ГОСТ 2184-77

Кислота серная аккумуляторная. Технические условия ГОСТ 667—73

Кислота серная особой чистоты. Технические условия ГОСТ 14262—78

Реактивы. Кислота серная. Технические условия ГОСТ 4204—77

Для уменьшения возможности кристаллизации  $H_2SO_4$  при перевозке и хранении установлены стандарты на товарные сорта  $H_2SO_4$ , концентрация которых соответствует наиболее низким температурам кристаллизации. Содержание  $H_2SO_4$  в технических сортах (%): башенная (нитрозная) 75, контактная 92,5-98,0, олеум 104,5, высокопроцентный олеум 114,6, аккумуляторная 92-94.  $H_2SO_4$  хранят в стальных резервуарах объемом до 5000 м<sup>3</sup>, их общая емкость на складе рассчитана на десятисуточный выпуск продукции. Олеум и  $H_2SO_4$  перевозят в стальных железнодорожных цистернах. Концентрированную и аккумуляторную  $H_2SO_4$  перевозят в цистернах из кислотостойкой стали. Цистерны для перевозки олеума покрывают теплоизоляцией и перед заливкой олеум подогревают.

### Рынок серной кислоты

Последние годы российский рынок серной кислоты был крайне нестабилен. Крайне негативно на рынке кислоты отразился и мировой финансовый кризис. Продажи серной кислоты за 2008-2009 гг упали на 11,5% – до 8,5 млн т.

В 2010 г рынок быстро пошел вверх, к концу года продажи выросли до 9,3 млн т. В обозримой перспективе по прогнозам BusinessStat рост продаж серной кислоты продолжится.