

## Лекція 3 ВИРОБНИЦТВО СІРЧАНОЇ КИСЛОТИ.

### Види сірковмісної сировини.

Незалежно від способів виробництва сірчаної кислоти першою стадією його є добування сірчистого газу, який утворюється при спалюванні самородної сірки або випалюванні різних сірчистих мінералів: природних сірчистих сполук Fe, Cu, Zn, Pb тощо, гіпсу і ангідриту і ін. Із сірчистих сполук найбільш поширеним є сірчаний колчедан (пірит  $\text{FeS}_2$ ), великі поклади якого є на Донбасі. Він залягає масивними щільними шарами із яких добувається у вигляді кусків розміром дол. 200 мм і більше під назвою рядового колчедану. Є також поклади рихлого колчедану, так звані сипучки. Пірит містить 46,55% Fe і 53,45% S. Основними домішками сировини є сульфідні Cu, Zn, Pb, As, Co, Ni, а також Se, Te, тальк, кварц, солі кальцію та магнію, невеликі кількості золота та срібла.

Важливим джерелом сировини для добування  $\text{SO}_2$  є також поліметалічні сульфідні руди кольорових металів—Cu, Zn та ін. При переробці таких руд, зокрема мідних, одержують флотаційний колчедан, після збагачення якого одержують піритний концентрат. Флотаційний колчедан містить біля 40% сірки, концентрат після вторинної флотації—до 50% сірки. Перевага флотаційного колчедану перед спеціально добутим сірчаним колчеданом полягає в тому, що він одержується у виді відходів мідеплавильної промисловості і потребує тільки зневоднення. Флотаційний колчедан представляє собою дрібнодисперсний порошок, який можна безпосередньо спалювати у завислому стані.

При збагаченні вугілля одержують у якості відходів, так званий, вугільний колчедан. Він містить до 12% сірки і застосовується для одержання двооксиду сірки шляхом випалювання у суміші зі звичайним колчеданом.

При коксуванні вугілля більша частина сірки, яка міститься у вугіллі переходить у газ переважно у вигляді сірководню. Якщо коксовий газ застосовується в якості комунального палива або для виробництва водню, він повинен бути очищений від сірчистих сполук. Очистці від  $\text{H}_2\text{S}$  підлягають також нафтові гази. Окислюючи  $\text{H}_2\text{S}$  киснем повітря одержують  $\text{SO}_2$ . Такі відходи як кислий гудрон, травильні розчини і ін. Також використовуються для виробництва  $\text{SO}_2$ . Найбільшим джерелом для добування сірки є сірчиста нафта, велика кількість якої добувається нафтовою промисловістю.

Частку кожного виду сировини (в %) в сірчано-кислотному виробництві можна представити в такому вигляді:

Колчедан	понад 43%
Сірка	близько 26%
Сірчисті гази-відходи	близько 24%
Сірководень	близько 7%.

### Печі для випалювання колчедану.

В хімічній промисловості в основному застосовуються печі трьох типів:  
— Механічні поличні печі з перемішуванням колчедану;

- Піч пилоподібного випалення колчедану;
- Піч для випалення колчедану в киплячому (завислому) шарі.

Механічні поличні печі (див. рис. 1.1) придатні для випалювання будь-якої сипкої сировини: флотаційного і звичайного сірчаного колчедану, сульфідних руд кольорових металів, газоочисних мас, в яких містяться сірчисті сполуки. Після випалення колчедану в печах ВХЗ недогарок містить в середньому до 2% сірки. Продуктивність печі ВХЗ в середньому 35 т колчедану на добу. Утворений сірчистий газ містить в середньому 9%  $\text{SO}_2$ , 9%  $\text{O}_2$  і 82%  $\text{N}_2$ .

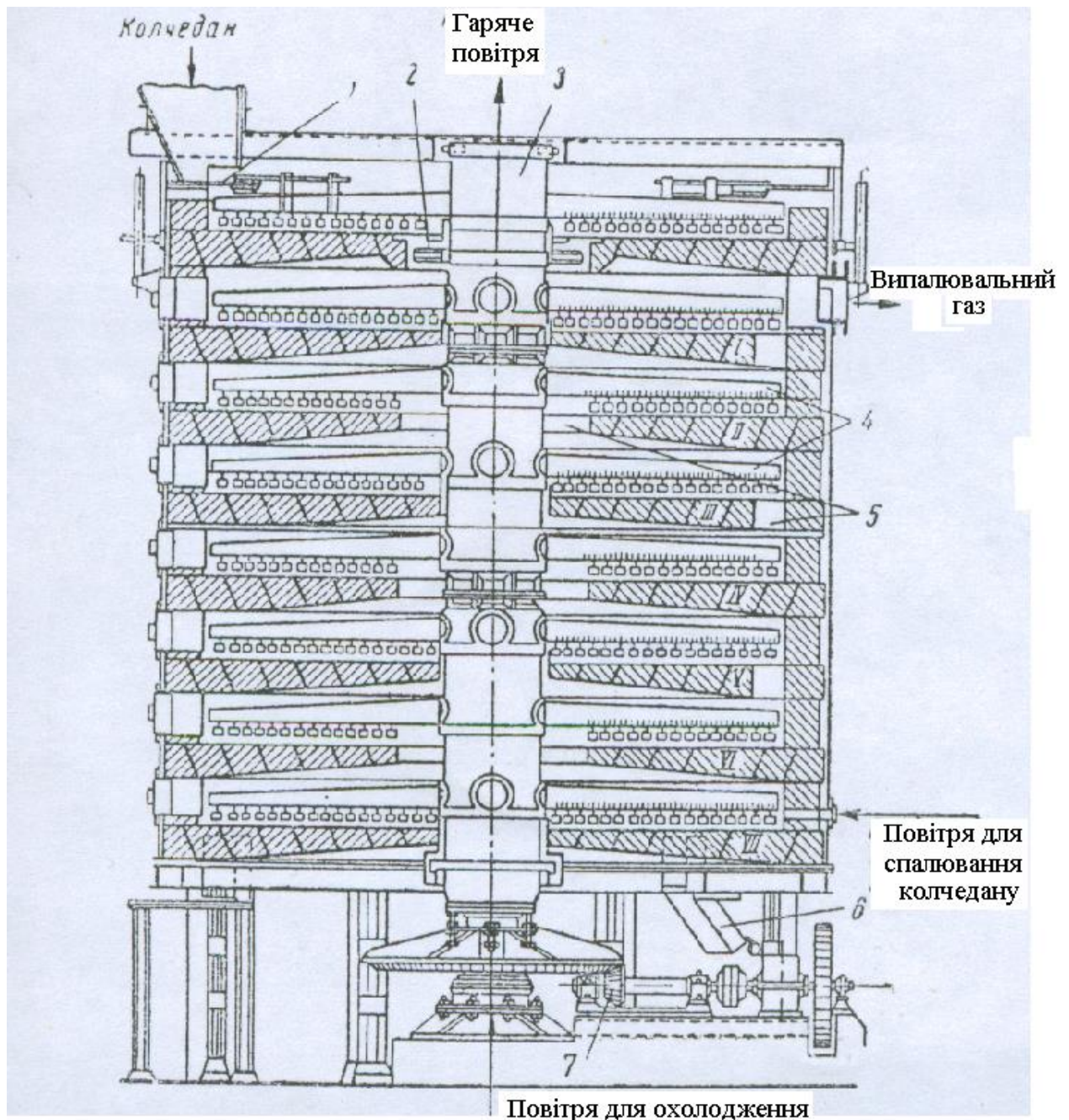


Рис. 1.1. Механічна полична піч ВХЗ:

- I-VII – робочі склепіння; 1 – живильник; 2 – живильна тарілка; 3 – вал печі; 4 – гребки; 5 – отвір у склепіннях; 6 – пристрій для вивантаження огарку; 7 – привідний механізм для обертання валу з гребками.

Вертикальний циліндричний кожух печі виготовлений з вуглецевої сталі і футерується зсередини вогнетривкою цеглою. Піч має 8 склепінь, із яких верхнє склепіння сушильне, а решта—робочі, тобто служать для випалювання колчедану. В середині печі вертикально встановлений вал 3 (діаметром біля 0,9 м), на якому насажені гребки 4, по два на кожному поверсі печі. На гребки навішені зуби. Вал разом з гребками приводиться в обертовий рух електро-двигуном через передавальний механізм 7. Вал робить біля одного оберту у хвилину. На склепіннях є отвори 5, розміщені на парних склепіннях (II, IV, VI) біля валу, а на непарних—(I, III, V, VII) по периферії.

Колчедан поступає з бункера через живильник 1 на верхнє склепіння печі. Зуби гребків поступово пересувають колчедан до кільцевого отвору навкруг валу, через який він поступає на живильну тарілку 2, призначення якої передати колчедан на перше робоче склепіння і в той же час не допустити виходу газу з печі в атмосферу. На верхньому склепінні колчедан підсушується внаслідок підігріву склепіння знизу гарячими газами.

Знизу в піч поступає повітря через 12 повітряників, розміщених над нижнім VII склепінням. Можливе поступлення повітря також додатково і на IV склепіння.

Матеріал, що випалюється переміщається на склепіннях від периферії до валу або в зворотному напрямку дякуючи відповідному положенню площин зубів обертаючих гребків. Через отвори в склепіннях він пересипається вниз на наступне склепіння; недогарок з останнього склепіння зсипається у вагонетку. Гази рухаються в печі знизу вгору в напрямку, зворотному руху твердого матеріалу і з першого робочого склепіння виходять з печі через газохід.

Для охолодження зсередини струменем повітрям вал і гребки виготовлені пустотілими, причому всередині валу встановлена концентрична труба, а всередині гребків перегородки. Порожнини з'єднані між собою таким чином, що повітря, яке поступає всередину валу знизу, проходить через порожнини гребків і виходить з валу зверху.

Середня тривалість роботи зубів, виготовлених з звичайного сірого чавуну, 2 неділі, гребків—3 місяці. Зуби з жаротривкого легованого чавуну з 1,5-3% Cr і 3-4% Si працюють більше трьох місяців.

Дякуючи деякому вирівнюванню швидкості реакції, визваної протитечією, на склепіннях печі підтримується більш або менш рівномірна температура в межах 750-850<sup>0</sup>С.

На верхньому склепінні температура випалювального газу знижується внаслідок охолодження його поступаючим у піч колчеданом. Газ виходить з печі з температурою вище 500<sup>0</sup>С, а огарок—з температурою біля 500<sup>0</sup>С.

Розміри описаної печі: діаметр біля 6 м, загальна висота 8 м, діаметр вала 920 мм, віддаль між склепіннями 450 мм, поверхня робочих склепінь 140 м<sup>2</sup>. Піч споряджена електродвигуном потужністю 4,5 квт для обертання валу.

При шаровому спалюванні флотаційний колчедан легко спікається в куски, тому в печі недопустима температура вище 850-900<sup>0</sup>С, в залежності від наявності легкоплавких домішок в колчедані. Висока температура викликає корозію і поломки зубів, гребків і навіть валу печі.

Механічні печі складні у будові, мало інтенсивні, дорогі в експлуатації, не забезпечують достатнього випалювання сірки з колчедану і високої концентрації сірчистого газу і тому витісняються печами інших типів.

Печі пилоподібного випалення (див. рис. 1.2.) застосовуються для випалення сухого флотаційного колчедану.

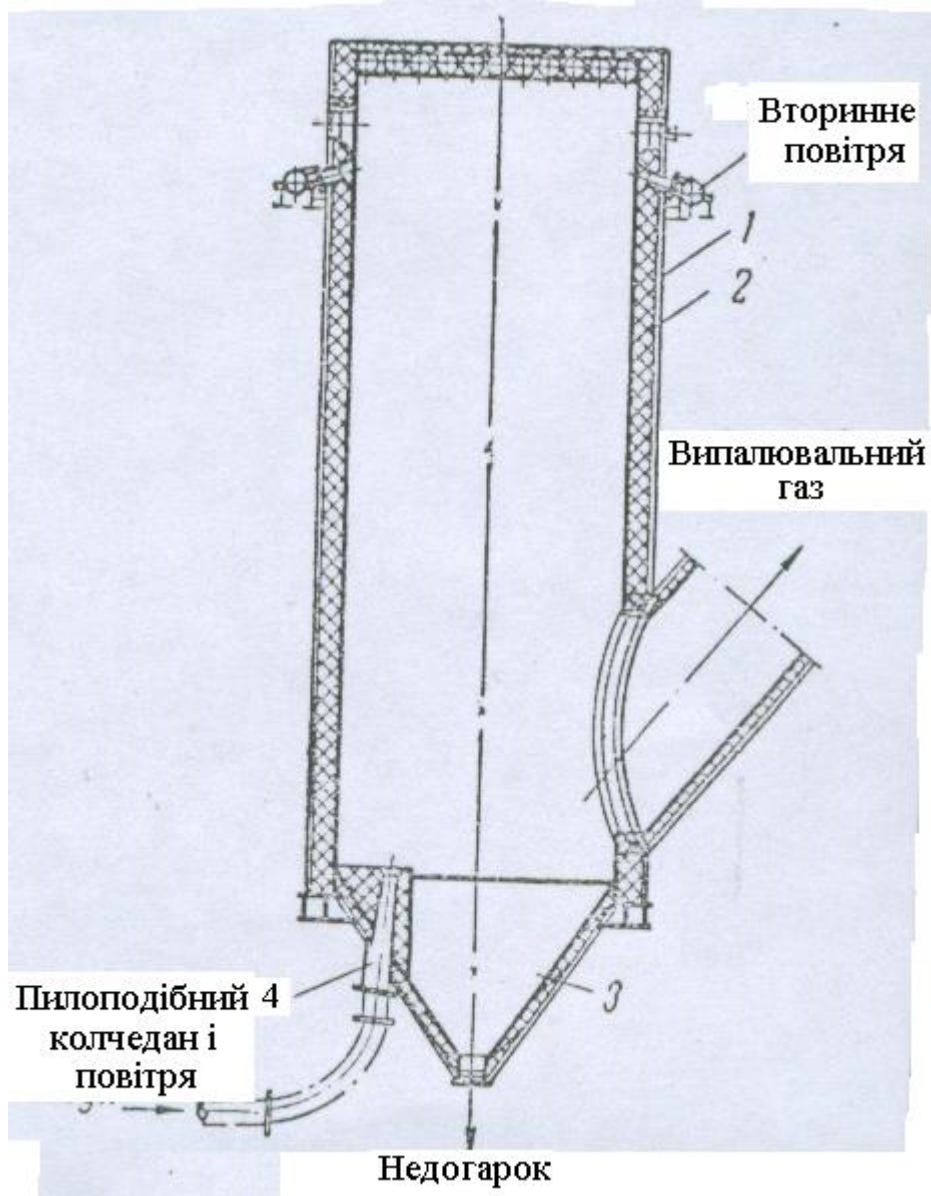


Рис.1.2. Піч пилоподібного випалення колчедану:  
1 – кожух печі; 2 – футеровка; 3 – бункер; 4 - форсунка

При випалюванні флотаційного колчедану в механічних печах полицного типу не забезпечується доступ кисню повітря до кожної частинки. Зовсім інші умови створюються в печах пилоподібного випалення колчедану. Випалювані в польоті мілкі частинки колчедану омиваються зі всіх сторін повітрям і тому інтенсивніше згорають і важче спікаються, ніж в полицних печах. В печі допустима температура до  $1100^{\circ}\text{C}$ . Піч являє собою циліндр з вогнетривкої цегли укладений в сталевий кожух. Пиловидний колчедан і повітря поступає в піч знизу, горіння колчедану відбувається у всьому об'ємі печі. Для довивалювання колчедану подається додаткове (вторинне) повітря. Недогарок видаляється з бункера, розміщеного в нижній частині печі. Наскільки

інтенсивність такої печі вища, ніж поличної, видно з того, що в ній колчедан знаходиться тільки декілька секунд, а в поличній печі декілька годин. Таке прискорення досягається дякуючи збільшенню поверхні стикання газу і колчедану. Одночасно виникає можливість спалювати колчедан з меншим надлишком повітря, що приводить до підвищення температури, що в свою чергу прискорює реакцію. Відповідно вміст  $\text{SO}_2$  в газі підвищується до 12% і більше.

Разом з тим ці печі дають газ з підвищеним вмістом пилу, як правило, більшим за  $100 \text{ г/м}^3$ , проти  $10 \text{ г/м}^3$  в механічних печах. Недоліком таких печей є також необхідність застосування флотаційного колчедану з малою вологістю і без великих коливань вмісту сірки. При зміні складу колчедану різко коливається склад газу; вологий колчедан забиває форсунку і порушує роботу печі.

Піч з киплячим шаром (див. рис. 1.3). В горизонтальному перерізі піч може мати любу геометричну форму. Частинки тонко подрібненого випалювального матеріалу (розміром 0,01-0,5 мм в перерізі) подаються безперервно на решітку, під яку поступає повітря зі швидкістю, що забезпечує перехід частинок у завислий стан, але недостатній для виносу матеріалу з печі. Знаходячись в безперервному пульсуючому русі, частинки одночасно рухаються (течуть) по решітці печі і при цьому відбувається їх інтенсивне випалювання. Висота киплячого шару визначається віддаллю від решітки до отвору для виходу недогарка, але може регулюватися і швидкістю виводу недогарка через отвір у поді печі. У нижній частині печі є плита з багатьма отворами для подачі повітря в зону киплячого шару. В киплячому шарі розміщені водяні охолоджуючі елементи. Для розпалювання печі встановлені форсунки, які працюють на газі або на рідкому паливі. Температура газу на виході з печі близько  $800-900^\circ\text{C}$ , а температура недогарка близько  $800^\circ\text{C}$ . Повітрям, яке подається в бункер, температура недогарка знижується до  $50-60^\circ\text{C}$ , що дає можливість подавати його відразу в залізничні вагони.

Дякуючи перехресному напрямку руху реагентів в цих печах забезпечується висока рушійна сила і найбільша повнота процесу, тобто максимальний ККД. Час контакту складає в печах КШ декілька секунд, тоді як в механічних поличних печах він вимірюється годинами. Печі КШ працюють з високою інтенсивністю—в 10 раз інтенсивніше, ніж механічні поличні, і в 1,5-2 рази інтенсивніше, ніж печі пиловидного випалення, оскільки в печах КШ кількість випалювальних частинок в реакційному об'ємі більша.

Випалювальний газ містить до 15%  $\text{SO}_2$ , вміст сірки в недогарку близько 0,5%.

Недоліком печей КШ є висока запиленість пічного газу (до  $200 \text{ г/м}^3$ )

Широке застосування печей КШ різко збільшило виробництво  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , знизило її собівартість і сприяло поліпшенню всіх техноекономічних показників сірчано-кислотного виробництва.

Одночасно зі створенням печей КШ розроблено конструкцію печей з циклонною топкою в якій колчедан випалюється при температурі  $1450^\circ\text{C}$  з

утворенням 14-15%-ного сірчистого газу і розплавленого недогарку. Це може привести до безпосереднього відновлення металу.

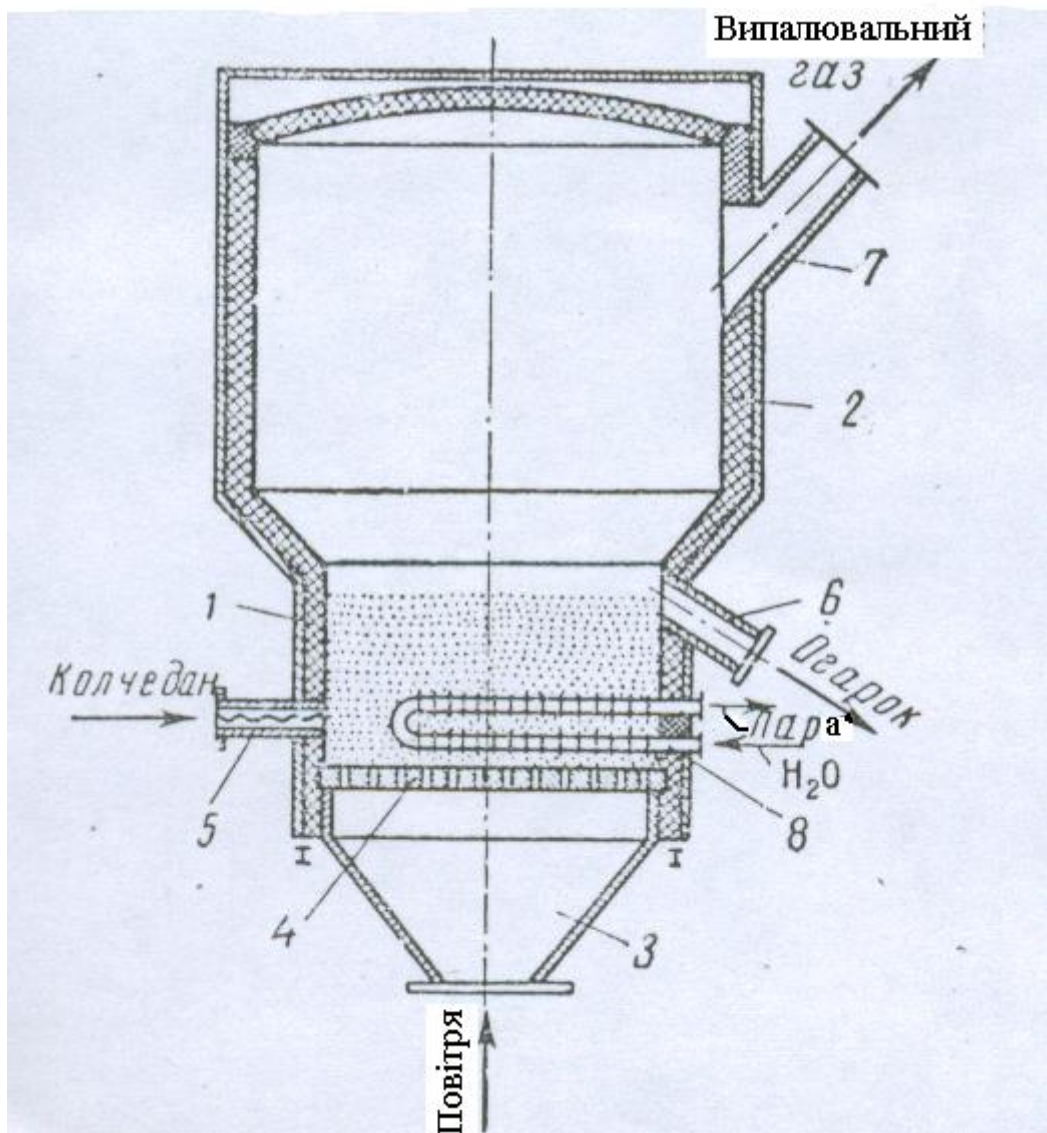
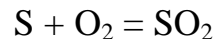


Рис.1.3. Піч для випалювання колчедану в киплячому (завислому) шарі: 1 – камера горіння; 2 – верхня розширена частина печі; 3 – бункер; 4- решітка; 5 – шнек для подачі колчедану; 6 – патрубок для виходу недогарку; 7 – газохід для відводу випалювального газу; 8 – холодильник (секція) парового котла.

#### Спалювання сірки.

В порівнянні з випаленням колчедану спалювання сірки представляє собою значно більш простий процес. Реакція



протікає швидко і до кінця. Якщо сірка на містить As і інших отруйних для каталізаторів домішок, то одержаний газ може бути направлений безпосередньо (без очистки) на виробництво  $H_2SO_4$  контактним методом. При цьому тепло газів можна попередньо використовувати для виробництва водяної пари.

Конструкція печі значно спрощується при спалюванні сірки не у твердому, а в розплавленому вигляді. Схема установки для спалювання сірки в розплавленому (розпиленому) стані представлена на рис. 1.4.

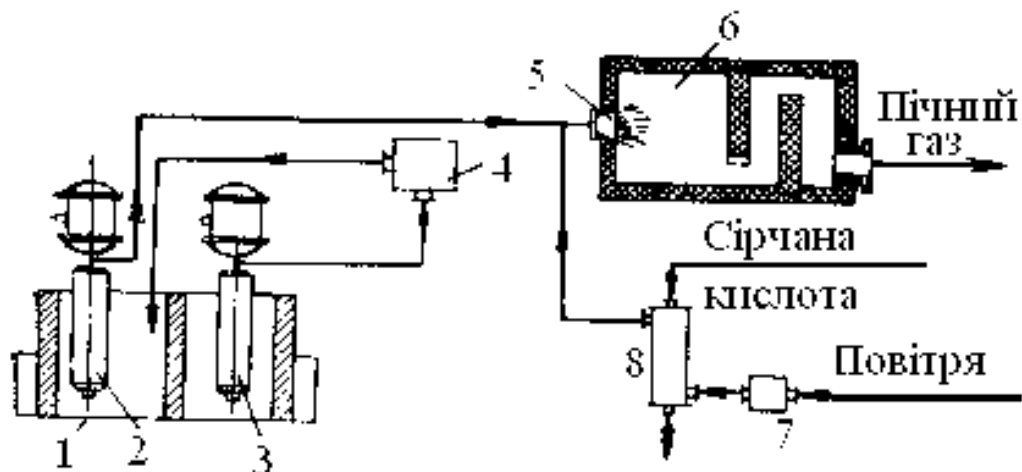


Рис. 3.4. Установа для спалювання природної сірки:

1 – плавильний бункер; 2,3 – глибинні насоси; 4,7 – фільтри; 5 – форсунка;  
6 – піч; 8 – сушительна башта

Сірку завантажують в плавильник 1, який обігривається паровими змійовиками (на рисунку не показано). Розплавлена сірка подається насосом з у фільтр 4, де вона звільняється від домішок, а потім поступає у друге відділення плавильника. З цього відділення насос 2 подає розплавлену сірку через розбризкуючі форсунки 5 у піч 6 на згорання. Піч представляє собою сталевий, футерований всередині, горизонтальний циліндр. Для більш повного стикування сірки з повітрям в печі є дві перегородки. Повітря, яке поступає в піч попередньо проходить через фільтр 8 і осушувальну башту 7, яка зрошується концентрованою  $H_2SO_4$  для звільнення від механічних домішок і вологи. Із печі газ поступає у паровий котел утилізатор 9 і далі безпосередньо на сірчано-кислотне виробництво.

Природну сірку спалюють також в печах з киплячим шаром (КШ).

Для спалювання  $H_2S$  застосовують вертикальні сталеві циліндричні печі, футеровані вогнетривкою цеглою. Всередині печі вмонтовані змійовики парового котла, завдяки чому  $H_2S$  горить при нижчій температурі і без значного надлишку повітря, що дає можливість виробляти концентрований сірчистий газ і ефективно використовувати тепло реакції. Внизу печі розміщені запобіжні клапани на випадок утворення вибухонебезпечної суміші.

#### Виробництво сірчистого газу.

У промисловості сірчистим газом називають газову суміш в якій міститься 7-15%  $SO_2$ ,  $O_2$  і  $N_2$  у різному співвідношенні в залежності від якості сировини та умов її випалення.

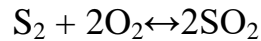
Сірчаний колчедан випалюють у багато полицних печах, в печах пило-подібного випалення і в печах киплячого шару. Першою стадією процесу випалення піриту є його дисоціація, яка відбувається дуже швидко при температурах, вищих  $500^{\circ}C$



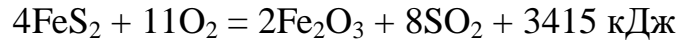
Сульфід заліза окислюється з виділенням тепла



а сірка згорає в газовому стані



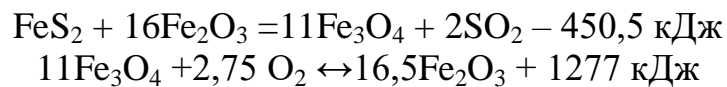
Сумарне рівняння для всього процесу випалення колчедану з утворенням оксиду заліза буде таке:



Якщо реакція супроводжується утворенням залізної окалини, то рівняння реакції матиме такий вигляд:



Вилучати сірку з колчедану у вигляді  $\text{SO}_2$  можна також окислюючи колчедан киснем недогарка з одночасним окисненням відновленого недогарка киснем повітря



Сумарний тепловий ефект реакції становить 827,3 кДж/моль і є достатнім для того, щоб процес відбувся авто термічно. При таких умовах утворюється сірчистий газ, який складається майже з чистого  $\text{SO}_2$ .

Завжди при окислення  $\text{FeS}_2$  утворюється плівка оксидів заліза, тому подальше вигорання сірки лімітується дифузією кисню повітря до не окисленого ядра  $\text{FeS}_2$  і зворотною дифузією  $\text{SO}_2$  з глибини часточок. Саме цей процес внутрішньої дифузії і визначає загальну швидкість випалення піриту. Під час випалення колчедану виділяється велика кількість тепла, тому весь процес відбувається ауто термічно. У газову фазу з сировини надходять також  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SeO}_2$  і волога. Твердий залишок після випалення сірчаного колчедану—недогарок (70-80% всього колчедану)—містить крім оксидів заліза ще недо-випалені  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{FeS}$ , негорючі  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$  іноді  $\text{Au}$ ,  $\text{Ag}$ , оксиди  $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ta}$ (танталу) та інших елементів. З недогарку, в якому міститься 0,5-0,3% S і 47-48% Fe, виплавляють високоякісний мідистий чавун. Недогарок використовують також в цементній промисловості, для виготовлення мінеральних фарб (сурік, мумія), як шліфувальний порошок при виготовленні дзеркального скла.

Рушійна сила процесу випалення зростає зі збільшенням вмісту  $\text{FeS}_2$  в природній руді і концентрації  $\text{O}_2$  в газовій суміші. Як правило, використовують майже подвійну кількість повітря. Збільшення швидкості реакції завдяки зростанню коефіцієнта масопередачі  $K$  досягається підвищенням температури. Але таке підвищення обмежується спіканням частинок колчедану, яке настає при 850-1000<sup>0</sup>С залежно від домішок до колчедану і виду випалювальної печі. Процес вигорання колчедану обмежується, в основному, дифузією  $\text{O}_2$  і  $\text{SO}_2$  в порах оксиду заліза. Тому для полегшення дифузії і збільшення поверхні стикання  $\text{FeS}_2$  з  $\text{O}_2$  повітря колчедан краще подрібнювати. Флотаційний колчедан складається, в основному, з часточок розміром від 0,03 до 0,3 мм. Розмір грудочок колчедану при спалюванні в поличних печах становить 3-6 мм.



Для запобігання отруєння каталізатора, забрудненню насадок башт і самої  $H_2SO_4$  проводять очищення  $SO_2$ , в основному, двома методами: перший ґрунтується на перетворенні всіх домішок в туман і подальшому видаленню з газу цього туману, другий метод ґрунтується на конденсації пари домішок без утворення туману.

### Контактний спосіб виробництва $H_2SO_4$ з колчедану.

Контактним способом виробляються різні сорти  $H_2SO_4$ , в тому числі олеум, купоросне масло та акумуляторну кислоту.

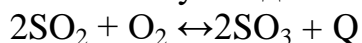
Контактна сірчана кислота набагато чистіша, ніж баштова, оскільки для окислення  $SO_2$  до  $SO_3$  на каталізаторах використовують газ, ретельно очищений від пилу, туману  $H_2SO_4$ , As, Se, які забруднюють і отруюють каталізатор.

Контактний спосіб виробництва сірчаної кислоти включає три стадії:

1. Очистку газу від шкідливих для каталізатора домішок;
2. Контактне окислення сірчистого ангідриду в сірчаний;
3. Абсорбція сірчаного ангідриду сірчаною кислотою.

Головною стадією є контактне окислення  $SO_2$  до  $SO_3$ , що і дало назву цьому способу виробництва  $H_2SO_4$ .

Реакція окислення  $SO_2$  до  $SO_3$  є гетерогенною каталітичною реакцією, яка з промисловою швидкістю відбувається на поверхні твердого каталізатора. Реакція відбувається зі зменшенням об'єму і виділенням тепла



Рівноважний вихід  $SO_3$  залежить від складу вихідної газової суміші, температури і тиску. Зі зниженням температури і збільшенням тиску рівновага реакції зміщується вправо (Принцип Ле-Шательє).

Оптимальний склад газової суміші такий (%)  $SO_2$  – 7-7,5;  $O_2$  – 11;  $N_2$  – 82. При більшому вмісті  $SO_2$  і меншому вмісті  $O_2$  рівноважний вихід  $SO_3$  зменшується. При зменшенні вмісту  $SO_2$  зменшується продуктивність апаратів.

Вплив температури на стан рівноваги при оптимальному складі газової суміші показаний на рис. 1.5. Щоб досягти високого ступеня окислення  $SO_2$  до  $SO_3$ , процес потрібно вести при порівняно низькій температурі. Практично процес закінчують при температурі, нижчій за  $440^\circ C$ , коли рівноважний ступінь окислення  $SO_2$  до  $SO_3$  становить майже 100%. Проте при цих температурах швидкість реакції, навіть при наявності каталізатора, дуже низька, що негативно позначається на продуктивності процесу. Залежність ступеня окислення оптимальної газової суміші від температури і тиску представлена в табл.1.1.

Таблиця 1.1.

Залежність ступеня окислення оптимальної газової суміші від температури і тиску

Температура	Рівноважний ступінь окислення $SO_2$ до $SO_3$ в %.			
	$1 \cdot 10^5$ Па	$10 \cdot 10^5$ Па	$50 \cdot 10^5$ Па	$100 \cdot 10^5$ Па
400	99,2	99,72	99,88	99,92
450	97,5	99,2	99,6	99,7
500	93,5	97,8	99,0	99,3
600	73,7	89,5	95,0	96,4

Як видно з табл.1.1. при низьких температурах підвищення тиску майже не впливає на ступінь окислення, а при високих температурах підвищення тиску забезпечує високий ступінь окислення  $\text{SO}_2$  до  $\text{SO}_3$ . Проте таке підвищення ступеня окислення з підвищенням тиску не компенсує конструкційних витрат, тобто не дає економічного ефекту. Крім того прийшлося би нераціонально стискати баластний азот, який складає більше 80% від всієї суміші.

На ступінь окислення  $\text{SO}_2$  до  $\text{SO}_3$  впливає також час контактування, тобто перебування газової суміші в зоні каталізатора. Як видно з рис.1.6. швидкість окислення  $\text{SO}_2$  до  $\text{SO}_3$  при наближенні до стану рівноваги швидко знижується. За однакових умов ця швидкість тим більша, чим далі газова суміш від стану рівноваги.

Контактне окиснення  $\text{SO}_2$  є типовим прикладом гетерогенного окислювального екзотермічного каталізу.

Швидкість технологічного процесу залежить від швидкостей прямої, зворотної і побічних реакцій, а також дифузії вихідних речовин в зону та з зони реакції. Її обчислюють на підставі фактичного виходу продукту за певний час або через константу (коефіцієнт) швидкості процесу. При окисненні  $\text{SO}_2$  до  $\text{SO}_3$  рівновага зворотної реакції, відповідно до принципу Ле-Шательє, при зниженні температури і підвищенні тиску зміщується у бік утворення  $\text{SO}_3$ . Внаслідок цього збільшується і рівноважний ступінь перетворення  $\text{SO}_2$  у  $\text{SO}_3$ .

Рівняння для розрахунку константи рівноваги має вигляд

$$K_p = \frac{4905,5}{T} - 4,6455$$

Отже константа рівноваги з підвищенням температури швидко зменшується.

Відомо, що величина константи швидкості реакції ( $K_{\text{шв}}$ ) залежить від енергії активації  $E$  і температури  $T$

$$\lg K_{\text{шв}} = \lg K_0 - \frac{E}{RT}$$

де  $K_0$  – коефіцієнт (предекспоненціальний множник) який характеризує каталізатор і не залежить від температури;

$R$  – газова стала.

Константа швидкості реакції  $K_{\text{шв}}$  зростає при використанні каталізаторів, оскільки вони знижують енергію активації. Відкрито сотні речовин, які прискорюють реакцію окислення  $\text{SO}_2$ , але у виробництві знайшли застосування тільки три кращих каталізатори:

1. Металічна платина;
2. Оксид заліза;
3. П'ятиоксид ванадію.

Найбільш активним каталізатором є Pt, однак вона вийшла із вжитку внаслідок її дорожнечі і легкого отруєння домішками випалювального газу, особливо As.

Оксид заліза дешевший, не отруюється As, але при оптимальному складі газу—7%  $\text{SO}_2$  і 11%  $\text{O}_2$  він проявляє каталітичну активність тільки при температурах вище  $625^\circ\text{C}$ , тобто тоді, коли рівноважний ступінь перетворення

менший 70% і тому застосовується тільки для початкового окиснення  $\text{SO}_2$  до досягнення рівноважного ступення перетворення 50-60%.

Ванадієвий каталізатор менш активний, ніж платиновий, але дешевший і отруюється сполуками As в декілька тисяч разів менше ніж платина. Він виявився найбільш раціональним і в даний час в промисловості він, в основному, застосовується у виробництві  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Ванадієва контактна маса містить в середньому 7%  $\text{V}_2\text{O}_5$ ; активаторами є оксиди лужних металів, як правило застосовують активатор  $\text{K}_2\text{O}$ ; носієм служать пористі алюмосилікати. Звичайні ванадієві контактні маси представляють собою пористі гранули, таблетки або кільця.

Ванадієва контактна маса експлуатується при температурах від 400 до  $600^\circ\text{C}$ . При збільшенні температури вище  $600^\circ\text{C}$  починається незворотне зниження активності каталізатора внаслідок спікання активних компонентів з утворенням неактивних сполук, не розчинних у піросульфаті калію  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ , який утворюється при каталізі з  $\text{K}_2\text{O}$ . При зниженні температури активність каталізатора різко знижується внаслідок перетворення п'ятивалентного ванадію в чотирихвалентний з утворенням малоактивного сульфату ванадію  $\text{VOSO}_4$ . Це процес зворотній і чим більше співвідношення  $\text{SO}_2 : \text{O}_2$ , тим вища температура утворення  $\text{VOSO}_4$ , тобто температура запалювання  $t_3$ .

Процес каталізу складається з таких стадій:

1. Дифузія реагуючих компонентів з газової фази на поверхню контактної маси, а потім у її пори;
2. Сорбція  $\text{O}_2$  каталізатором;
3. Сорбція  $\text{SO}_2$ , розрив молекул  $\text{O}_2$  та утворення комплексу  $\text{SO}_2 - \text{O} -$  каталізатор;
4. Перегрупування електронів і утворення комплексу – каталізатор;
5. Десорбція  $\text{SO}_3$  і дифузія його з пор контактної маси.

При використанні відносно великих гранул контактної маси швидкість процесу визначається швидкістю дифузії реагентів (1 і 5 стадії).

Час контактування визначають залежно від складу газу, температурних умов та заданого ступеня перетворення. Для досягнення високого ступеня окиснення і зменшення вмісту  $\text{SO}_2$  у вихлопних газах застосовують так зване подвійне контактування (або контактування з проміжною абсорбцією). Воно полягає в тому, що процес окиснення  $\text{SO}_2$  до  $\text{SO}_3$  здійснюють у дві стадії. Спочатку ступінь перетворення становить близько 90%. Після відділення  $\text{SO}_3$  у проміжному абсорбері збільшується співвідношення  $\text{O}_2$  до  $\text{SO}_2$ , що дає змогу досягти ступеня перетворення до 95-97%. Загальний ступінь перетворення досягає 99,5 – 99,7%, а вміст  $\text{SO}_2$  у вихлопному газі зменшується до 0,03%.

Внаслідок руйнування і злежування гранул, забруднення шару, отруєння каталізатора сполуками As і температурного псування його при випадкових порушеннях режиму ванадієву контактну масу міняють в середньому через чотири роки. Якщо ж порушена очистка газу, який одержується випалюванням колчедану, то робота контактного апарату порушується внаслідок отруєння першого шару контактної маси через декілька діб. Для збереження активності каталізатора застосовується тонка очистка газу мокрим способом.

Сірчаний ангідрид розчиняється в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , взаємодіючи з водою



Тиск пари  $\text{SO}_3$  над 98,3%-ною кислотою практично  $=0$ , внаслідок чого вона поглинає  $\text{SO}_3$  краще, ніж більш концентрована кислота чи олеум. Кислотою з концентрацією нижче за 98,3% також недоцільно поглинати  $\text{SO}_3$ , тому що над розбавленою  $\text{H}_2\text{SO}_4$  тиск водяної пари високий. В газовій фазі пара з  $\text{SO}_3$  утворює туман  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , який не конденсується, що призводить до втрат  $\text{SO}_3$ . Для створення оптимальних умов поглинання абсорбери треба зрошувати холодним олеумом або холодною 98,3%-ною  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Якщо температура газу, що виходить з моногідратного абсорбера, не вища за  $60^\circ\text{C}$ , а газу, що виходить з олеумного абсорбера не вища  $65-80^\circ\text{C}$ , можна досягти найвищого ступеня поглинання  $\text{SO}_3$  – 99,99%. При такому ступені абсорбції кількість туману  $\text{H}_2\text{SO}_4$  у відпрацьованих газах, які викидаються в атмосферу, не перевищує  $0,02 \text{ г/м}^3$ .

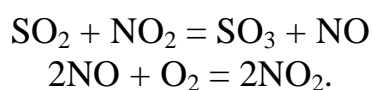
Найважливіші тенденції розвитку виробництва  $\text{H}_2\text{SO}_4$  контактним способом:

1. Інтенсифікація процесів проведенням їх у завислому стані (печі і контактні апарати КШ), застосуванням кисню, виробництвом і переробкою концентрованого газу, застосуванням активних каталізаторів;
2. Спрощення способів очистки газу від пилу і контактних отрут (більш коротка технологічна схема);
3. Збільшення потужності апаратури;
4. Комплексна автоматизація виробництва;
5. Зниження розхідних коефіцієнтів по сировині і використання в якості сировини сірковмісних відходів різних виробництв (газів кольорової металургії, сірководню, кислого гудрону і ін.);
6. Комбінування нітрозного способу з контактним шляхом установки одношарових контактних апаратів КШ для часткового окиснення  $\text{SO}_2$  перед баштами нітрозних систем;
7. Знешкодження відхідних газів.

Існують також інші способи одержання сірчаної кислоти:

**а) нітрозний спосіб одержання сірчаної кислоти (баштовий спосіб).**

Метод полягає в тому, що  $\text{SO}_2$ , який є в очищеному від пилу сірчистому газі окислюється за допомогою оксидів азоту. В цьому випадку оксиди азоту є передавачами кисню і відіграють роль каталізаторів. Механізм каталізу молекулярний. Ці каталізатори не отруюються сірчистими сполуками, селеном, арсенієм, тому немає необхідності очищати сірчистий газ від цих сполук. Проте в цьому випадку у нас одержується забруднена сірчана кислота. Якщо немає втрат оксидів азоту разом з газами, що викидаються в атмосферу, то кількість їх залишається сталою. Процес окиснення  $\text{SO}_2$  оксидами азоту відбувається за такою схемою:



**б) виробництво контактної сірчаної кислоти з сірки і сірководню.**

Процес спалювання сірки, яка не містить домішок As і Se, відбувається швидко і до кінця.  $\text{SO}_2$  можна відразу ж відправляти на контактування для виробництва  $\text{H}_2\text{SO}_4$  за “короткою” технологічною схемою.

Природну сірку, хоча в ній і немає домішок As і Se, треба очищати від мінеральних і органічних домішок, бо при їх спалюванні утворюється ряд продуктів і вода, яка з  $\text{SO}_3$  утворює туман  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . У природній сірці, очищеній від мінеральних і органічних домішок, повинно бути не більше як 0,5% золи, яка при спалюванні сірки виноситься з печі, засмічуючи форсунку і контактну масу. Для очищення природну сірку розплавляють і відстоюють при  $140^\circ\text{C}$  на протязі 60 год, після чого фільтрують. Чисту розплавлену сірку переробляють на  $\text{H}_2\text{SO}_4$  за “короткою” технологічною схемою.

Сірчану кислоту виробляють також з сірководню, який добувають під час очистки промислових і коксових газів, газів нафтопереробки, газифікації твердого палива та ін. Сірководневі газу з вмістом 85-98%  $\text{H}_2\text{S}$  використовуються для виробництва сірки або  $\text{H}_2\text{SO}_4$  за “короткою” технологічною схемою чи мокрим каталізом. Суть його полягає в тому, що утворений  $\text{SO}_2$  окислюється на ванадієвому каталізаторі при наявності водяної пари.