

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



исследовательская группа

www.infomine.ru

Обзор рынка серы и серной кислоты в Казахстане

Москва
январь, 2014

Демонстрационная версия

С условиями приобретения полной версии отчета можно ознакомиться на странице сайта по адресу: <http://www.infomine.ru/research/12/448>

Общее количество страниц: 108 стр.
Стоимость отчета – 48 000 рублей (с НДС)

Этот отчет был подготовлен экспертами ООО «ИГ ИНФОМАЙН» исключительно в целях информации. Содержащаяся в настоящем отчете информация была получена из источников, которые, по мнению экспертов ИНФОМАЙН, являются надежными, однако ИНФОМАЙН не гарантирует точности и полноты информации для любых целей. Информация, представленная в этом отчете, не должна быть истолкована, прямо или косвенно, как информация, содержащая рекомендации по инвестициям. Все мнения и оценки, содержащиеся в настоящем материале, отражают мнение авторов на день публикации и подлежат изменению без предупреждения. ИНФОМАЙН не несет ответственность за какие-либо убытки или ущерб, возникшие в результате использования любой третьей стороной информации, содержащейся в настоящем отчете, включая опубликованные мнения или заключения, а также последствия, вызванные неполнотой представленной информации. Информация, представленная в настоящем отчете, получена из открытых источников либо предоставлена упомянутыми в отчете компаниями. Дополнительная информация предоставляется по запросу. Этот документ или любая его часть не может распространяться без письменного разрешения ИНФОМАЙН либо тиражироваться любыми способами.

Copyright © ООО «ИГ ИНФОМАЙН»

СОДЕРЖАНИЕ

Аннотация.....	9
Введение	11
1. Технологии производства серы и серной кислоты, используемое в Казахстане сырье.....	16
1.1. Способы получения серы.....	16
<i>Получение серы из сероводородсодержащих газов</i>	<i>16</i>
1.2. Способы получения серной кислоты.....	19
1.2.1. Производство серной кислоты из отходящих газов предприятий цветной металлургии.....	21
1.2.2. Производство серной кислоты путем сжигания серы.....	22
2. Производство серы и серной кислоты в Казахстане в 2000-2013 гг.	24
2.1. Производство серы	24
2.1.1. Качество выпускаемой продукции	24
2.1.2. Динамика, объемы и структура производства	26
2.1.3. Текущее состояние крупнейших предприятий-производителей	27
ТОО «Тенгизшевройл» (п. Кульсары, Атырауская обл.)	27
Прочие производители, проекты по производству серы.....	33
2.2. Производство серной кислоты.....	38
2.2.1. Качество выпускаемой продукции	38
2.2.2. Объемы производства	40
2.2.3. Структура производства	41
2.2.4. Текущее состояние крупнейших производителей серной кислоты в Казахстане	44
ТОО «Корпорация «Казахмыс» (Карагандинская обл.)	44
ТОО «Казцинк» (г. Усть-Каменогорск, Восточно-Казахстанская обл.).....	50
ТОО «СКЗ-У» (пос. Жанакорган, Кызылординская обл.)	54
ТОО «Казфосфат» (г. Тараз, Жамбылская обл.)	56
2.2.5. Реализуемые проекты по строительству новых сернокислотных производств	59
3. Ценовой анализ.....	62
3.1. Экспортно-импортные цены на серу в Казахстане в 2004-2012 гг. и за 9 мес. 2013 г.....	62
3.2. Цены и индексы цен на серную кислоту на внутреннем рынке Казахстана в 2008-2013 гг.	63
3.3. Себестоимость производства серной кислоты в Казахстане.....	67
3.4. Экспортно-импортные цены на серную кислоту в Казахстане в 2005-2012 гг. и за 9 мес. 2013 г.....	69
3.5. Прогноз цен на серу и серную кислоту в Казахстане на период до 2020 г.	71
4. Внешнеторговые операции с серой и серной кислотой в Казахстане в 2005-2012 гг. и за 9 мес. 2013 г.....	73
4.1. Внешнеторговые операции с серой.....	73
4.2. Внешнеторговые операции с серной кислотой.....	76

4.2.1. Импорт.....	77
4.2.2. Экспорт.....	82
5. Потребление серы и серной кислоты в Казахстане в 2004-2013 гг.	83
5.1. Баланс производства-потребления серы	83
5.2. Баланс производства-потребления серной кислоты	84
5.3. Структура потребления серной кислоты	86
5.4. Основные отрасли потребления серной кислоты.....	88
5.4.1. Текущее состояние урановой промышленности Казахстана и применение серной кислоты в процессе уранодобычи.....	88
АО НАК «Казатомпром» (г. Астана).....	93
5.4.2. Текущее состояние химической промышленности и производства фосфатных минеральных удобрений	97
5.4.3. Прочие отрасли, потребляющие серную кислоту.....	101
6. Прогноз производства и потребления серы и серной кислоты в Казахстане на период до 2020 г.....	102
6.1. Прогноз производства и потребления серы	102
6.2. Прогноз производства и потребления серной кислоты.....	104
Приложение 1. Адресная книга крупнейших предприятий-производителей и потребителей серы и серной кислоты в Казахстане.....	107

СПИСОК ТАБЛИЦ

- Таблица 1. Требования к качеству технической серы (ГОСТ 127-93)
- Таблица 2. Требования к качеству серной кислоты (ГОСТ 2184-77)
- Таблица 3. Производство серной кислоты предприятиями Казахстана в 2007-2012 гг. и за 9 мес. 2013 г., тыс. т
- Таблица 4. Мощности по производству серной кислоты в Казахстане в 2013 г., тыс. т
- Таблица 5. Производственные показатели ТОО «Корпорация Казахмыс» в 2010-2012 гг.
- Таблица 6. Производство основных видов продукции ТОО «Казцинк» в 2010-2012 гг.
- Таблица 7. Объемы производства фосфатных минеральных удобрений и потребления серной кислоты ТОО «Казфосфат» в 2011 г. и прогноз на период до 2020 г.
- Таблица 8. Проекты по строительству новых мощностей по производству серной кислоты в Казахстане
- Таблица 9. Индекс цен на серную кислоту, приобретенную для промышленных целей в Казахстане в 2010-2012 гг., на конец года % к декабрю предыдущего года
- Таблица 10. Внешняя торговля серой Казахстаном в 1999-2012 гг. и за 9 мес. 2013 г. (тыс. т) и доля экспорта в производстве (%)
- Таблица 11. Направления экспорта серы Казахстаном в 2002-2012 гг. и за 9 мес. 2013 г., тыс. т
- Таблица 12. Импорт серной кислоты в Казахстане в 2005-2012 г. и за 9 мес. 2013 г. по странам-поставщикам, т, тыс. \$
- Таблица 13. Крупнейшие казахстанские покупатели российской серной кислоты в 2007-2009 гг., т
- Таблица 14. Крупнейшие казахстанские покупатели российской серной кислоты в 2010-2012 гг., т
- Таблица 15. Крупнейшие российские предприятия-поставщики серной кислоты в Казахстан в 2010-2012 г, тыс. т, %
- Таблица 16. Экспорт серной кислоты в Казахстане в 2005-2012 г. и за 9 мес. 2013 г. по странам-получателям, т, тыс. \$
- Таблица 17. Баланс производства-потребления серы в Казахстане в 2004-2013 гг., тыс. т, %
- Таблица 18. Баланс производства-потребления серной кислоты в Казахстане в 2007-2013 гг., тыс. т, %
- Таблица 19. Структура потребления серной кислоты в Казахстане в 2011-2013 гг., тыс. т, %
- Таблица 20. Крупнейшие СП АО НАК «Казахатомпром»
- Таблица 21. Рудники, построенные в Казахстане в 2004-2010 гг. в связи с реализацией программы по масштабному увеличению добычи урана
- Таблица 22. Индексы производства в основных потребляющих серную кислоту отраслях в Казахстане в 2007-2012 гг., % к пред. году

Таблица 23. Производство серной кислоты в Казахстане в 2011-2013 гг. по предприятиям и прогноз на период до 2020 г., тыс. т

Таблица 24. Потребление серной кислоты в Казахстане в 2011-2013 гг. по отраслям и прогноз на период до 2020 г., тыс. т

СПИСОК РИСУНКОВ

- Рисунок 1. Сферы применения серной кислоты
- Рисунок 2. Принципиальная схема процесса Клауса
- Рисунок 3. Технологическая схема производства серной кислоты из серы
- Рисунок 4. Динамика производства серы в Казахстане в 1997-2013 гг., тыс. т
- Рисунок 5. Динамика добычи нефти (с газоконденсатом) и производства серы ТОО «Тенгизшевройл» в 1997-2013 гг., млн т
- Рисунок 6. Динамика производства и продажи серы ТШО в 2000-2013 гг., тыс. т
- Рисунок 7. Динамика производства серной кислоты в Казахстане в 2000-2013 гг., тыс. т, % к пред. году
- Рисунок 8. Доли предприятий-производителей в суммарном объеме выпуска серной кислоты в Казахстане в 2007-2012 гг. и за 9 мес. 2013 г., %
- Рисунок 9. Расположение основных активов корпорации «Казахмыс» на территории Казахстана
- Рисунок 10. Динамика производства серной кислоты медеплавильными заводами корпорации «Казахмыс» в 2007-2013 гг., тыс. т
- Рисунок 11. Объемы выбросов SO₂ заводами подразделения Kazakhmys Mining ТОО «Корпорация Казахмыс» в 2008-2012 гг., т
- Рисунок 12. Динамика производства серной кислоты ТОО «Казцинк» в 2007-2013 гг., тыс. т
- Рисунок 13. Динамика экспортно-импортных цен на серу в Казахстане в 2004-2012 гг. и за 9 мес. 2013 г., \$/т
- Рисунок 14. Средние цены на серную кислоту, приобретаемую предприятиями Казахстана, в 2008-2013 гг., тыс. тенге/т
- Рисунок 15. Индексы цен на материально-техническую продукцию, приобретаемую промышленными предприятиями Казахстана в 2005-2012 гг. (на конец года % к декабрю пред. года)
- Рисунок 16. Индексы цен на серную кислоту, приобретаемую промышленными предприятиями Казахстана в 2010-2012 гг. (% к пред. месяцу)
- Рисунок 17. Динамика среднегодовых экспортно-импортных цен на серную кислоту в Казахстане в 2005-2012 гг. и за 9 мес. 2013 г., \$/т
- Рисунок 18. Динамика производства, экспорта-импорта серы в Казахстане в 1999-2013 гг., тыс. т
- Рисунок 19. Динамика внешнеторговых операций с серной кислотой в Казахстане в 2005-2013 гг., тыс. т
- Рисунок 20. Крупнейшие регионы-получатели российской серной кислоты в Казахстане в 2011-2012 г., %
- Рисунок 21. Динамика основных показателей рынка серной кислоты в Казахстане в 2007-2013 гг., тыс. т
- Рисунок 22. Структура потребления серной кислоты в Казахстане в 2012 г., %
- Рисунок 23. Урановые месторождения Казахстана
- Рисунок 24. Схема добычи урана методом подземного скважинного выщелачивания

Рисунок 25. Динамика добычи урановых руд в Казахстане в 2003-2013 гг., тыс. т, % к пред. году

Рисунок 26. Добыча урановой руды в пересчете на уран АО НАК «Казатомпром» в 2009-2012 гг., тыс. т

Рисунок 27. Доходы от реализации продукции АО «НАК «Казатомпром» в 2009-2012 гг., млрд тенге

Рисунок 28. Динамика производства минеральных удобрений в Казахстане в 2007-2013 гг., тыс. т

Рисунок 29. Производство и потребление серной кислоты в Казахстане в 2010-2013 гг. и прогноз на период до 2020 г., тыс. т

Аннотация

Настоящий отчет является **вторым изданием** исследования рынка серы и серной кислоты в Казахстане.

Цель исследования – анализ казахстанского рынка серы и серной кислоты.

Объектами исследования являются: сера и серная кислота.

Данная работа является **кабинетным исследованием**. В качестве **источников информации** использовались данные Агентства по статистике Республики Казахстан, базы ООН, таможенной статистики РФ, официальной статистики железнодорожных перевозок ОАО «РЖД»; материалы отраслевой и региональной прессы, годовых и квартальных отчетов эмитентов ценных бумаг, а также интернет-сайтов предприятий-производителей и потребителей рассматриваемой продукции.

Кроме того, при работе над отчетом использовались материалы телефонных интервью с сотрудниками предприятий, выпускающих данную продукцию.

Хронологические рамки исследования: 2004-2013 гг.; прогноз – 2013-2020 гг.

География исследования: Казахстан – комплексный подробный анализ рынка.

Отчет состоит из 6 частей, содержит 108 страниц, в том числе 29 рисунков, 24 таблицы и приложение.

В **первой главе** отчета приводится краткая характеристика технологий производства серы и серной кислоты в Казахстане, данные об используемом сырье.

Вторая глава посвящена анализу производства серы и серной кислоты в Казахстане. Приведены данные о качестве выпускаемой продукции, объемах производства в 2000-2013 гг., структуре производства, рассмотрено текущее состояние крупнейших предприятий-производителей. Также приведена информация о реализуемых проектах по строительству новых заводов по выпуску исследуемых химикатов.

В **третьей главе** представлен ценовой анализ рынков серы и серной кислоты. Дана динамика цен на внутреннем рынке Казахстана, а также экспортно-импортных цен в 2005-2013 гг. Кроме того, представлена оценка себестоимости производства серной кислоты и приведен прогноз цен на моногидрат в Казахстане на период до 2020 г.

В **четвертой главе** отчета проанализированы внешнеторговые операции с серой и серной кислотой в Казахстане в 2005-2013 гг. Приведены статистические данные об объемах внешнеторговых операций, региональная структура экспорта и импорта реагентов.

Пятая глава посвящена анализу потребления серы и серной кислоты в Казахстане в 2004-2013 гг. В данном разделе приведены балансы производства-

потребления, оценена отраслевая структура потребления, описано текущее состояние потребляющих отраслей и крупнейших предприятий-потребителей.

В **шестой**, заключительной, главе отчета приведен прогноз развития рынка серы и серной кислоты в Казахстане на период до 2020 г.

В приложении представлены контактные данные крупнейших предприятий-производителей и потребителей серы и серной кислоты в Казахстане.

Целевая аудитория исследования:

- участники рынка серы и серной кислоты – производители, потребители, трейдеры;
- потенциальные инвесторы.

Предлагаемое исследование претендует на роль **справочного пособия** для служб маркетинга и специалистов, принимающих управленческие решения, работающих на рынке серы и серной кислоты.

Введение

Сера представляет собой весьма распространенный в природе химический элемент, среднее содержание которого в земной коре составляет 0,05% по массе, в воде морей и океанов – 0,09%. Сера и ее соединения существуют в твердом, жидком и газообразном состоянии.

Наиболее широко представлена твердая (самородная) сера и ее минералы – сульфиды металлов, такие как пирит (FeS_2), халькопирит (CuFeS_2), галенит (PbS), сфалерит (ZnS), а также сульфатные породы – барит (BaSO_4) и гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Кроме того, сера входит в состав природного угля и белковых тел. Особенно значительно ее содержание в кератине роговой ткани эпидермы, волос, перьев, а также нейрокератине.

Самым распространенным газообразным соединением серы является сероводород (H_2S). Наименее распространена в природе жидкая сера, представляющая собой сероорганические соединения в составе нефти.

По физическим свойствам сера представляет собой твердое кристаллическое вещество, устойчивое в двух модификациях: ромбической α -S лимонно-желтого цвета плотностью $2,07 \text{ г/см}^3$ ($T_{\text{пл.}} = 112,8^\circ\text{C}$), и моноклинной β -S медово-желтого цвета плотностью $1,97 \text{ г/см}^3$ ($T_{\text{пл.}} = 119,3^\circ\text{C}$). Обе модификации построены из неплоских восьмичленных циклических молекул S_8 в виде короны. Модификации отличаются друг от друга лишь взаимной ориентацией молекул кристаллической решетки.

В процессе плавления сера превращается в подвижную желтую жидкость, которая при температуре выше 160°C бурет, а около 190°C становится вязкой темно-коричневой массой.

Сера плохо проводит тепло и электричество. В воде вещество практически нерастворимо, плохо растворяется в этаноле, гексане и гептане, несколько лучше – в толуоле и бензоле. Лучшими растворителями серы являются жидкий аммиак (под давлением), суроуглерод (CS_2) и монохлорид серы (S_2Cl_2). Два последних соединения используются в промышленности (например, S_2Cl_2 – при вулканизации каучука).

Химические свойства серы обусловлены ее переменной валентностью, в связи с чем в зависимости от создаваемых условий вещество выступает то в качестве окислителя, то восстановителя.

В целом сера представляет собой химически активное вещество, способное соединяться практически со всеми химическими элементами, за исключением N_2 , I_2 , Au, Pt и инертных газов. В присутствии CO_2 на воздухе при температуре выше 300°C сера образует окислы: SO_2 – сернистый ангидрит и SO_3 – серный ангидрит, из которых получают, соответственно, сернистую и серную кислоту, а также их соли – сульфиты и сульфаты. В обычных условиях она соединяется с F_2 , при нагревании взаимодействует с Cl_2 . С бромом S образует только S_2Br_2 .

При повышении температуры до 150 - 200°C наступает необратимая реакция серы с H_2 с получением сернистого водорода. Кроме того, она образует

и многосернистые водороды общей формулой H_2S_x (так называемые сульфаны). Известны и многочисленные сероорганические соединения.

В условиях повышения температуры сера взаимодействует с металлами, образуя соответствующие сульфиды. При температуре 800-900°C пары S реагируют с углеродом, образуя сероуглерод CS_2 .

Источником серы в геологическом прошлом Земли служили преимущественно продукты извержения вулканов, содержащие диоксид серы и сероводород. На сегодняшний день известно свыше 200 минералов серы, образующихся в ходе эндогенных процессов. Хозяйственная деятельность человека ускорила распространение серы.

Многие протекающие в биосфере процессы приводят к концентрации серы, накапливающейся в гумусе почв, углях, нефти, морях и океанах, а также в подземных водах, озерах и солончаках. В целом можно говорить о круговороте серы в биосфере: она приносится на материках с атмосферными осадками и возвращается в океан со стоком. При этом в числе более чем 150 сформированных в биосфере минералов серы доминируют сульфаты.

Около 90% вырабатываемой в мире серы используется в производстве серной кислоты, остальное – требуется для выпуска серных солей (главным образом, сульфитов). Продукт также находит применение в резиновой промышленности (в качестве вулканизирующего агента), в сельском хозяйстве (для борьбы с болезнями растений, прежде всего, винограда и хлопчатника), при производстве красителей и светящихся составов, искусственного волокна, спичек и взрывчатых веществ.

Соединения серы находят применение в нефтедобывающей (используются для разбавления нефтяных и буровых растворов) и нефтехимической промышленности. Кроме того, они необходимы при производстве антидетонаторов, смазочных веществ для аппаратуры сверхвысоких давлений. В охлаждающих маслах, ускоряющих обработку металла, содержится иногда до 18% серы.

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.

Вместе с тем, 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.

Помимо негативного экологического воздействия, элементарная сера в виде пыли раздражает органы дыхания, слизистые оболочки, а также вызывает экземы. ПДК в воздухе составляет 0,07 мг/м³.

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

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

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

Серная кислота является одной из самых сильных кислот. В водных растворах она практически полностью диссоциирует на ионы H^+ (точнее, H_3O^+) и SO_4^{2-} . В целом, физические свойства водных растворов серной кислоты, такие, как плотность, температура кристаллизации и кипения, зависят от их состава. Так, температура кипения водных растворов серной кислоты повышается с ростом ее концентрации и достигает максимума в $338,8^\circ\text{C}$, образуя при этом азеотропную смесь состава 98,3% H_2SO_4 и 1,7% H_2O .

Растворы SO_3 в серной кислоте, образующие два соединения ($\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3$ и $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{SO}_3$), называются **олеумом**. Температура кипения олеума понижается с ростом содержания SO_3 .

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

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

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

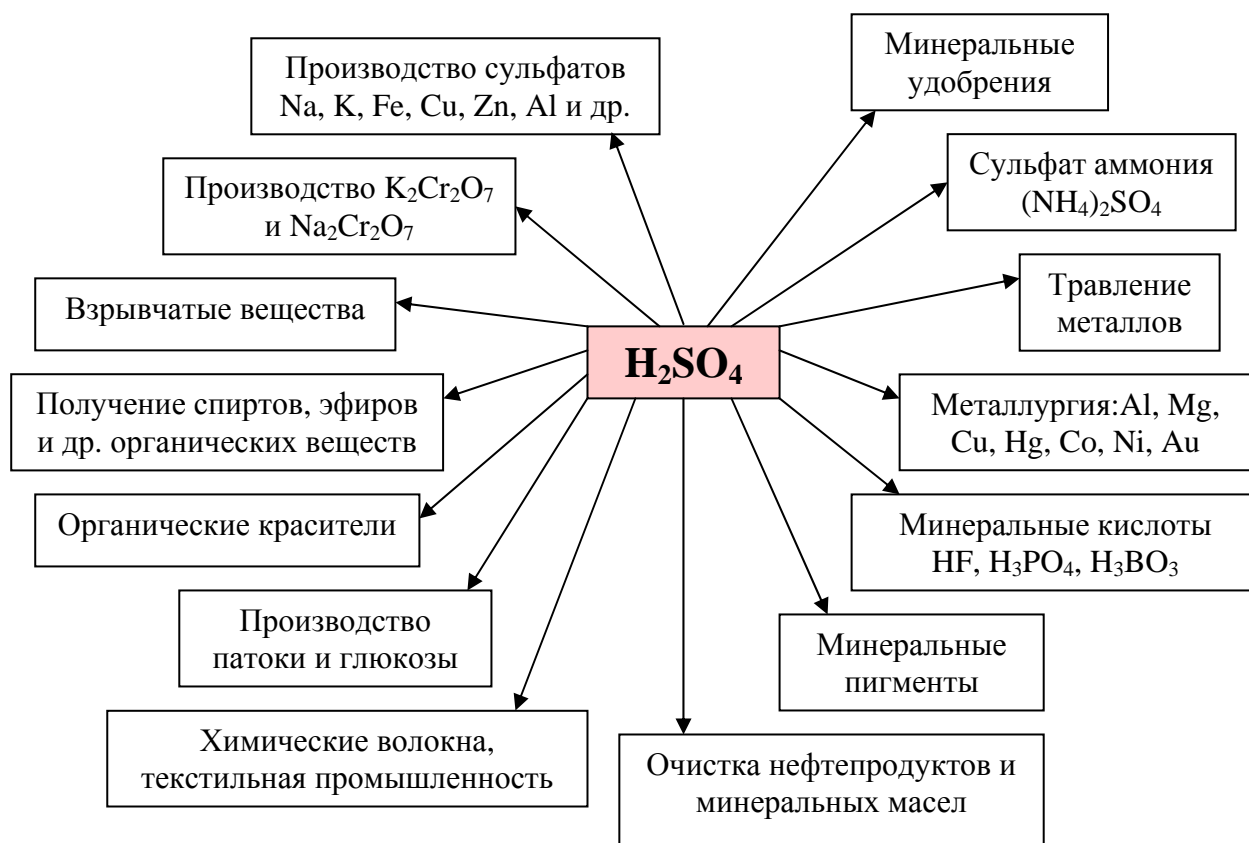
Серная кислота образует несколько рядов солей: средние (сульфаты) с анионом SO_4^{2-} , кислые (гидросульфаты) с анионом HSO_4^- и основные, содержащие наряду с анионом SO_4^{2-} группы OH^- , а также эфиры, в ряду которых различают диалкил(диарил)сульфаты $(\text{RO})_2\text{SO}_2$ (полные эфиры) и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

Серная кислота – один из основных многотоннажных продуктов химической промышленности. Ее применяют в различных отраслях народного хозяйства, поскольку она обладает комплексом особых свойств, облегчающих ее технологическое использование. Серная кислота не дымит, не имеет цвета и запаха, при обычной температуре находится в жидком состоянии, в концентрированном виде не корродирует черные металлы. В то же время, серная кислота относится к числу сильных минеральных кислот, образует многочисленные устойчивые соли и дешева.

Промышленность выпускает техническую, аккумуляторную и реактивную серную кислоту. Эти виды кислоты отличаются по назначению и содержанию основного компонента и примесей.

Серную кислоту применяют в производстве минеральных удобрений, как электролит в свинцовых аккумуляторах, для получения различных минеральных кислот и солей, химических волокон, красителей, дымообразующих и взрывчатых веществ, в металлургии, нефтяной, лакокрасочной, текстильной, кожевенной и других отраслях промышленности. Ее используют в промышленном органическом синтезе в реакциях дегидратации (получение различных эфиров), гидратации (этанол из этилена), сульфирования (синтетические моющие средства и красители), алкилирования (получение изооктана, капролактама, полиэтиленгликоля) и др. (рисунок 1).

Рисунок 1. Сферы применения серной кислоты



Источник: обзор специальной литературы

Серную кислоту получают на предприятиях цветной металлургии, заводах по производству фосфатных удобрений и заводах-производителях серной кислоты. Мировое производство серной кислоты в настоящее время превышает 200 млн т в год.

Самый крупный потребитель серной кислоты в мире – производство минеральных удобрений.

Выпуск фосфатных минеральных удобрений и средств химической защиты растений использует порядка 70-75% серной кислоты, производимой во всем мире. По 10% моногидрата расходуется для выпуска прочей химической продукции и выщелачивания руд. Также крупными потребителями моногидрата являются такие отрасли, как производство РТИ и пластиков и целлюлозно-бумажная промышленность, потребляющие около 5% реагента.

Серная кислота и олеум – чрезвычайно агрессивные вещества. Они поражают дыхательные пути, кожу, слизистые оболочки, вызывают затруднение дыхания. ПДК аэрозоля серной кислоты в воздухе рабочей зоны – 1,0 мг/м³, среднесуточная в атмосфере воздуха – 0,1 мг/м³, а максимальная разовая – 0,3 мг/м³. Аэрозоль серной кислоты может образовываться в атмосфере в результате выбросов химических и металлургических производств, содержащих оксиды серы, и выпадать в виде кислотных дождей.

1. Технологии производства серы и серной кислоты, используемое в Казахстане сырье

1.1. Способы получения серы

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

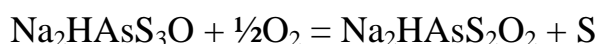
1. добыча самородной серы;
2. получение из сероводорода промышленных и природных газов;
3. получение из диоксида серы, выделяющегося в процессе металлургических производств.

В настоящее время в Казахстане серу получают в процессе добычи и переработки газа (ТОО «Тенгизшевройл», АО «Жаназолский газоперерабатывающий завод») а также при переработке нефти (ТОО «Павлодарский НПЗ», ТОО «Атырауский НПЗ»).

Получение серы из сероводородсодержащих газов

Извлечение серы из сероводорода, содержащегося в месторождениях нефти и природного газа, преследует, прежде всего, экологическую цель, поскольку утилизация S или нейтрализация ее соединений обязательны при получении основной углеводородной продукции. Таким образом, в процессе переработки нефти, природного газа, а также коксохимического производства сера является побочным продуктом.

Все существующие методы утилизации серы в ходе переработки сероводородсодержащих газов основаны на отделении кислых газов (H_2S и CO_2) от углеводородной фазы с помощью различных реагентов (преимущественно диэтаноламина или же раствора моногидроарсената натрия) с последующим окислением H_2S в элементарную серу. На первой стадии этого процесса происходит образование сложного по составу мышьяксодержащего соединения. В дальнейшем за счет продувки воздуха через раствор сера осаждается в свободном виде:



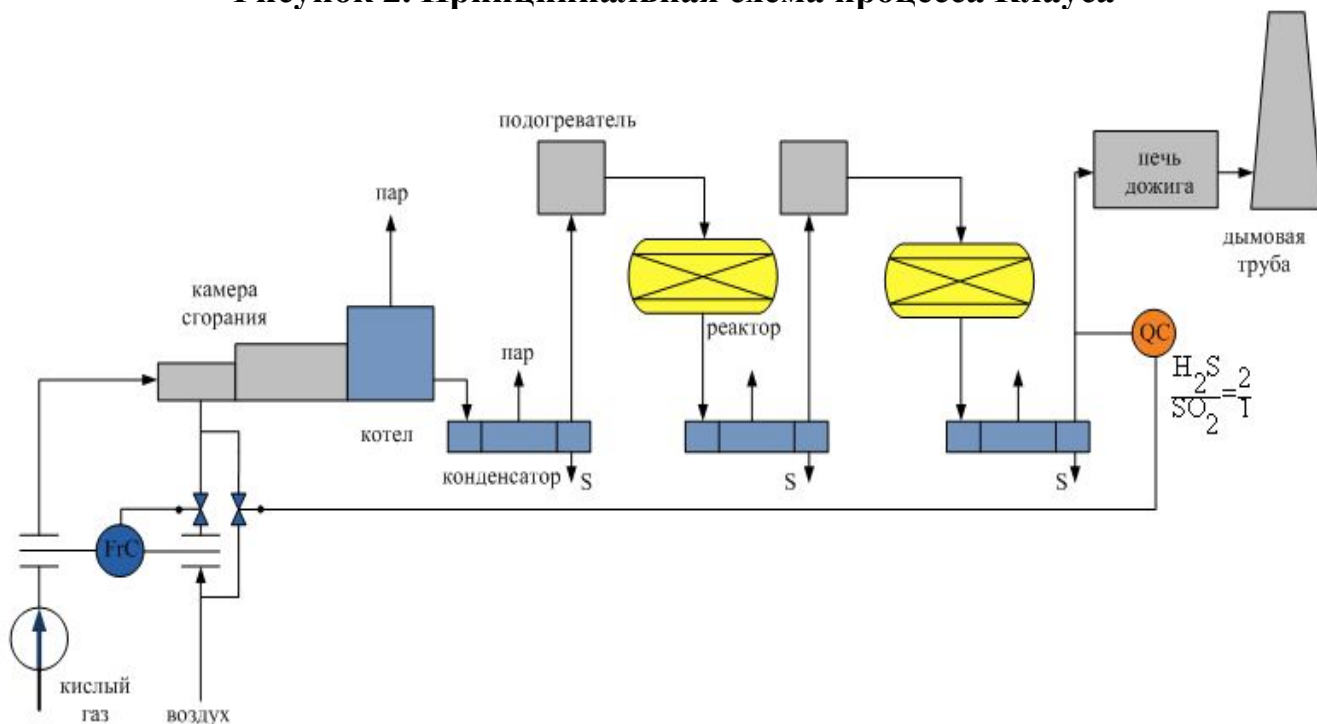
Основным промышленным методом очистки природного газа от сероводорода с получением газовой серы остается многостадийный *процесс Клауса*, принципиальная схема которого представлена на рисунке 2.

Процесс Клауса основывается на реакциях термического и каталитического окисления сероводорода в серу. Первые промышленные установки процесса были пущены в 50-х годах. В 70-80-е годы разработаны процессы переработки низкоконцентрированных сероводородсодержащих газов, а также очистки (обессеривания) хвостовых газов установок Клауса.

В стандартном исполнении процесс Клауса состоит из высокотемпературной (термической) стадии, на которой отделенные от

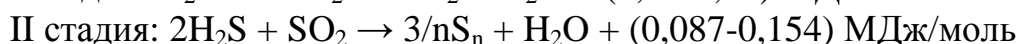
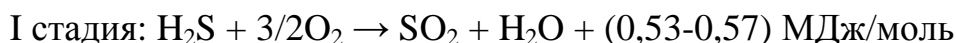
углеводородной фазы кислые газы окисляются кислородом воздуха (вследствие чего сероводород преобразуется в диоксид серы) – и последующих каталитических стадий, где остаточный H_2S взаимодействует с SO_2 с образованием воды и элементарной серы.

Рисунок 2. Принципиальная схема процесса Клауса



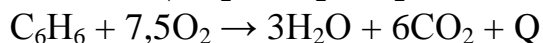
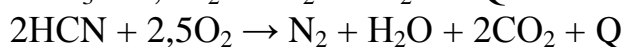
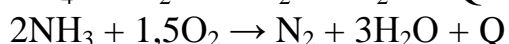
Источник: обзор специальной литературы

Двухстадийный метод Клауса описывается уравнениями:



Термическая стадия заключается в высокотемпературном сжигании сероводорода в топке котла-утилизатора при подаче стехиометрического количества воздуха. Реакция протекает при температуре 1000-1300°C в зависимости от концентрации H_2S в сероводородсодержащем газе и наличия в нем углеводородов, аммиака и других примесей.

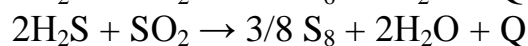
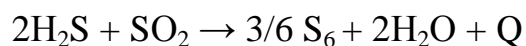
Часть сероводородного газа в топке котла-утилизатора превращается в SO_2 . Примеси, содержащиеся в сероводородсодержащем газе, сгорают по реакциям:



При охлаждении газов после термической ступени происходит ассоциация молекул S_2 в S_6 и S_8 , а также S_6 – в S_8 с последующей конденсацией серы:



На каталитических ступенях процесса при температуре 200-300°C на катализаторе происходит конверсия H_2S и SO_2 с образованием серы по следующим реакциям:



Для полноты протекания реакций необходимо соблюдение точного стехиометрического соотношения компонентов (H_2S и SO_2). При идеальном соотношении (2:1), поддерживаемом расходом воздуха, на каталитической стадии достигается максимально возможная эффективность работы установки в целом. Вывод серы из газовой фазы обеспечивается охлаждением технологического газа после каждой ступени конверсии с использованием тепла горячих газов для получения насыщенного водяного пара.

Подогрев технологического газа перед каталитическими ступенями осуществляется за счет смешения с продуктами сгорания топливного газа в топках-подогревателях, паровых подогревателях или в электронагревателях.

Дожиг остаточного сероводорода до диоксида серы производится в печи дожига со сбросом отходящих газов в атмосферу через дымовую трубу высотой, обеспечивающей рассеивание дымовых газов.

На большинстве нефтеперерабатывающих заводов получение сероводорода осуществляется в процессе сероочистки попутных продуктов, выходящих наряду со сжиженным газом с газофракционирующей установки (ГФУ). В свою очередь, исходной продукцией, поступающей на ГФУ, служат газовые фракции, образующиеся в ходе первичной переработки нефти. Важно отметить, что, несмотря на обязательность операции сероочистки, далеко не все НПЗ ведут промышленный выпуск серы (или серной кислоты, являющейся, как правило, альтернативой S). Однако организация производства серы процессом Клауса на базе утилизации ее из серосодержащих газовых выбросов значительно увеличивает рентабельность НПЗ как за счет реализации товарной серы, так и за счет избегания штрафных санкций со стороны природоохранных органов.

Основными способами получения серы из нефтяных фракций (бензин, керосин, легроин и др.) являются термическая обработка с целью разложения сернистых соединений, последующая утилизация ее газообразных форм путем обработки серной кислотой, в которой они растворяются. Однако получение S в процессе переработки сернистых нефтей требует значительных энергозатрат, что несколько сдерживает распространение этих процессов на все нефтяные фракции, получаемые в ходе перегонки (включая мазут).

1.2. Способы получения серной кислоты

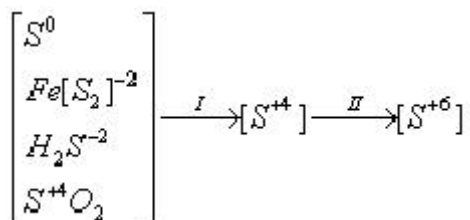
Сырьем в производстве серной кислоты могут быть элементарная сера и различные серосодержащие соединения, из которых может быть получена сера или непосредственно оксид серы (IV).

Как уже отмечалось, серу можно извлекать из сульфидов и сульфатов металлов, также сера входит в состав нефти, каменного угля, природного и попутного газов (в виде сероводорода). Значительные количества серы содержатся в виде оксида серы в топочных газах и газах цветной металлургии.

Таким образом, сырьевые источники производства серной кислоты достаточно многообразны, хотя долгое время в качестве сырья использовали преимущественно элементарную серу и железный колчедан. Ограниченное использование таких видов сырья, как топочные газы тепловых электростанций и газы медеплавильного производства, объясняется низкой концентрацией в них оксида серы (IV). Однако в последнее десятилетие в связи с ужесточением требований к содержанию диоксида серы в выбросах газов промышленных предприятий, необходимость улавливания SO_2 и связывания его в серную кислоту приводит к увеличению доли отходящих газов в балансе сырья для выработки H_2SO_4 . Все большее количество данного продукта в мире вырабатывается на базе отходящих газов цветной металлургии и газов, образующихся при переработке нефти, в то время как пирит уже практически не используют.

В общей схеме сернокислотного производства существенное значение имеют две первые стадии – подготовка сырья и его сжигание или обжиг. Их содержание и аппаратное оформление существенно зависят от природы сырья, которая в значительной степени, определяет сложность технологического производства серной кислоты.

В целом производство серной кислоты из серосодержащего сырья включает несколько химических процессов, в которых происходит изменение степени окисления сырья и промежуточных продуктов. Это может быть представлено в виде следующей схемы:



где I – стадия получения печного газа (оксида серы (IV)),

II – стадия каталитического окисления оксида серы (IV) до оксида серы (VI) и абсорбции его (переработка в серную кислоту).

В реальном производстве к этим химическим процессам добавляются процессы подготовки сырья, очистки печного газа и другие механические и физико-химические операции. В общем случае производство серной кислоты может быть выражено в следующем виде:

Сырье → подготовка сырья → сжигание (обжиг) сырья →
→ очистка печного газа → контактирование → абсорбция
контактированного газа → СЕРНАЯ КИСЛОТА

Необходимость первой стадии отпадает при использовании в качестве сырья отходящих газов, так как в этом случае обжиг сульфидов является одной из стадий других технологических процессов. Поэтому стоимость серы в отходящих газах металлургической промышленности не учитывается, кроме того, отпадают расходы на транспортирование сырья.