

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



Обзор рынка серной кислоты и олеума в СНГ

9 издание

Москва
сентябрь, 2019

Демонстрационная версия

С условиями приобретения полной версии отчета можно ознакомиться на странице сайта по адресу: <http://www.infomine.ru/research/12/90>

Общее количество страниц: 127 стр.
Стоимость отчета – 60 000 рублей

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. Инфомайн приложил все возможные усилия, чтобы проверить достоверность имеющихся сведений, показателей и информации, содержащихся в исследовании, однако клиенту следует учитывать наличие неустраняемых сложностей в процессе получения информации, зачастую касающейся непрозрачных и закрытых коммерческих операций на рынке. Исследование может содержать данные и информацию, которые основаны на различных предположениях, некоторые из которых могут быть неточными или неполными в силу наличия изменяющихся и неопределенных событий и факторов. Кроме того, в ряде случаев из-за погрешности при округлении, различий в определениях, терминах и их толкованиях, а также использования большого числа источников, данные могут показаться противоречивыми. Инфомайн предпринял все меры для того, чтобы не допустить очевидных несоответствий, но некоторые из них могут сохраняться.

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 проводит какую-либо последующую работу по обновлению, дополнению и изменению содержания исследования и проверке точности данных, содержащихся в нем. 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.

Этот документ или любая его часть не может распространяться без письменного разрешения Инфомайн либо тиражироваться любыми способами. Заказчик имеет право проводить аудит (экспертизу) исследований рынков, полученных от Исполнителя только в компаниях, имеющих членство ассоциации промышленных маркетологов ПРОММАР (<http://www.prommar.ru>) или силами экспертно-сертификационного совета ассоциации ПРОММАР. В других случаях отправка исследований на аудит или экспертизу третьим лицам считается нарушением авторских прав.

СОДЕРЖАНИЕ

АННОТАЦИЯ	10
ВВЕДЕНИЕ	12
I. Технология производства серной кислоты и используемое в промышленности сырье	14
I.1. Способы производства серной кислоты.....	14
A. Сжигание серы:	14
B. Обжиг сульфидов металлов	16
B. Восстановление гипса или ангидрита	17
I.2. Основные поставщики сырья для производства серной кислоты.....	20
I.3. Направления и объем поставок сырья.....	27
II. Производство серной кислоты в странах СНГ (1994-2019 гг.)	31
II.1. Качество выпускаемой продукции.....	31
II.2. Производство серной кислоты в СНГ	33
II.3. Предприятия-производители серной кислоты в России.....	39
II.4. Текущее состояние крупнейших производителей серной кислоты.....	48
II.4.1. АО «Апатит» (г. Череповец, Вологодская обл.)	48
II.4.2. Балаковский филиал АО «Апатит» (г. Балаково, Саратовская обл.).....	53
II.4.3. ООО «ПГ «Фосфорит» (г. Кингисепп, Ленинградская обл.)	56
II.4.4. ОАО «Среднеуральский медеплавильный завод» (г. Ревда, Свердловская обл.).....	60
II.4.5. ООО «Еврохим-БМУ» (г. Белореченск, Краснодарский край).....	64
II.5. Предприятия – производители серной кислоты на Украине.....	66
II.6. Предприятия – производители серной кислоты в Казахстане	71
III. Экспорт-импорт серной кислоты (1997-2019)	74
III.1. Экспорт-импорт серной кислоты в РФ.....	74
III.1.1. Экспорт.....	76
III.1.2. Импорт.....	78
III.2. Тенденции и особенности экспортно-импортных поставок серной кислоты на Украине.....	80
III.3. Экспортно-импортные поставки серной кислоты в прочих странах СНГ	83
IV. Обзор цен на серную кислоту (2007-2019)	84
IV.1. Внутренние цены на серную кислоту в России.....	84
IV.2. Динамика экспортно-импортных цен в РФ	87
IV.3. Динамика экспортно-импортных цен на Украине	89

V. Потребление серной кислоты и олеума в СНГ (2001-2019)	91
V.1. Баланс потребления серной кислоты в РФ.....	91
V.2. Баланс потребления серной кислоты на Украине	93
V.3. Структура потребления серной кислоты в РФ	95
V.4. Основные отрасли и предприятия-потребители товарной серной кислоты РФ	97
V.4.1. Химическая и нефтехимическая промышленность	101
V.4.2. Черная металлургия	105
V.4.3. Цветная металлургия	108
V.5. Способы переработки и утилизации избытков серной кислоты	111
V.5.1. Технология производства фосфорсодержащих удобрений	111
V.5.2. Технология производства медного купороса	113
V.5.3. Технология производства искусственного гипса	115
VI. Транспортировка серной кислоты в РФ.....	116
VII. Прогноз развития рынка серной кислоты в РФ на период до 2025 г.	117
VII.1. Прогноз производства и потребления.....	117
VII.2. Прогноз цен.....	121
Приложение 1. Внутризаводское потребление серной кислоты по предприятиям-изготовителям РФ в 2018 г. (в пересчете на моногидрат).	124
Приложение 2. Адресная книга крупнейших предприятий-производителей серной кислоты РФ	127
Приложение 3. Адресная книга крупнейших предприятий-потребителей серной кислоты РФ	129

Список таблиц

- Таблица 1. Способы производства и мощности предприятий по выпуску серы в СНГ в 2019 г.
- Таблица 2. Направления поставок сырья крупнейшим производителям серной кислоты СНГ
- Таблица 3. Объемы поставок сырья производителям серной кислоты РФ в 2011-2018 гг., тыс. т
- Таблица 4. Импорт серы производителями серной кислоты Украины в 2011-2018 гг., тыс. т
- Таблица 5. Требования к качеству серной кислоты (согласно ГОСТ 2184-77)
- Таблица 6. Требования к качеству серной кислоты марки «К» (согласно ТУ 113-08-617-87)
- Таблица 7. Производство серной кислоты в странах СНГ в 1994-2018 гг., тыс. т
- Таблица 8. Производство серной кислоты и олеума в 2005-2019 гг. (тыс. т) и мощности предприятий РФ (по состоянию на начало 2019 г.)
- Таблица 9. Производство серной кислоты (по предприятиям) и олеума (по предприятиям) в РФ в 2017-2018 гг., тыс. т, %
- Таблица 10. Производство серной кислоты и загрузка мощностей крупнейших производителей РФ в 2018 г., %
- Таблица 11. Основные вехи развития сернокислотного производства и производства минеральных удобрений в АО «ФосАгро-Череповец»
- Таблица 12. Поставки сырья в АО «Апатит» в 2007-2018 гг., тыс. т
- Таблица 13. Поставки серной кислоты в АО «Апатит» в 2008-2018 гг., тыс. т
- Таблица 14. Основные потребители серной кислоты производства АО «Апатит» в 2011-2018 гг., тыс. т
- Таблица 15. Некоторые финансовые показатели деятельности АО «Апатит» в 2013-2017 гг., млн руб.
- Таблица 16. Основные вехи развития сернокислотного производства и производства минеральных удобрений в Балаковском ф-ле АО «Апатит»
- Таблица 17. Поставки серы в БФ АО «Апатит» в 2007-2018 гг., тыс. т
- Таблица 18. Поставки серной кислоты в БФ АО «Апатит» в 2011-2018 гг., тыс. т
- Таблица 19. Основные потребители серной кислоты и олеума производства БФ АО «Апатит» в 2011-2018 гг., тыс. т
- Таблица 20. Основные вехи развития сернокислотного производства и производства минеральных удобрений в ООО «ПГ «Фосфорит»
- Таблица 21. Поставки серы в ООО «ПГ «Фосфорит» в 2011-2018 гг., тыс. т
- Таблица 22. Поставки серной кислоты и олеума в ООО «ПГ «Фосфорит» в 2011-2018 гг., тыс. т
- Таблица 23. Некоторые финансовые показатели деятельности ООО «ПГ «Фосфорит» в 2013-2017 гг., млн руб.
- Таблица 24. Основные вехи развития сернокислотного производства в ОАО «Среднеуральский медеплавильный завод»

- Таблица 25. Крупнейшие российские потребители серной кислоты и олеума ОАО «СУМЗ» в 2011-2018 гг., тыс. т
- Таблица 26. Некоторые финансовые показатели деятельности ОАО «СУМЗ» в 2013-2017 гг., млн руб.
- Таблица 27. Основные вехи развития сернокислотного производства в ООО «Еврохим-БМУ»
- Таблица 28. Некоторые финансовые показатели деятельности ООО «Еврохим-БМУ» в 2013-2017 гг., млн руб.
- Таблица 29. Производство серной кислоты на Украине в 2004-2018 гг., тыс. т
- Таблица 30. Производство серной кислоты предприятиями Казахстана в 2007-2018 гг., тыс. т
- Таблица 31. Направления российского экспорта серной кислоты в 2007-2018 гг., тыс. т, тыс. \$
- Таблица 32. Экспорт товарной серной кислоты предприятиями РФ в 2011-2018 гг., тыс. т
- Таблица 33. Направления российского импорта серной кислоты в 2007-2019 гг., тыс. т, тыс. \$
- Таблица 34. Импорт серной кислоты предприятиями РФ в 2011-2018 гг., тыс. т
- Таблица 35. Импорт серной кислоты Украиной по странам-поставщикам в 2007-2018 гг., тыс. т, тыс. \$
- Таблица 36. Крупнейшие украинские предприятия-получатели импортной серной кислоты в 2015-2018 гг., тыс. т, %
- Таблица 37. Экспорт серной кислоты Украиной по странам-получателям в 2007-2018 гг., тыс. т, тыс. \$
- Таблица 38. Внешнеторговые операции с серной кислотой Казахстана и Белоруссии в 2013-2017 гг., т, тыс. \$, \$/т
- Таблица 39. Средние цены производителей на серную кислоту в России в 2013-2019 гг., руб./т (без НДС)
- Таблица 40. Средние цены на серную кислоту производителей РФ по Федеральным Округам в 2015-2018 гг., руб./т без НДС
- Таблица 41. Среднегодовые цены на импортируемую Россией серную кислоту в 2007-2018 гг., \$/т
- Таблица 42. Среднегодовые экспортные цены на серную кислоту российских производителей в 2007-2018 гг., \$/т
- Таблица 43. Среднегодовые экспортные цены на серную кислоту Украины в 2007-2018 гг., \$/т
- Таблица 44. Среднегодовые цены на импортируемую Украиной серную кислоту в 2007-2018 гг., \$/т
- Таблица 45. Объемы потребления моногидрата в России в 2001-2019 гг., тыс. т
- Таблица 46. Объемы потребления моногидрата на Украине в 2002-2018 гг., тыс. т
- Таблица 47. Структура потребления моногидрата в России в 2018 г., тыс. т, %
- Таблица 48. Крупнейшие предприятия-получатели товарной серной кислоты и олеума в РФ (с учетом импорта) в 2012-2018 гг., тыс. т.

Таблица 49. Индексы промышленного производства по отраслям промышленности РФ в 2009-2018 гг., % к предыдущему году

Таблица 50. Производство фосфатных удобрений в РФ по предприятиям в 2010-2018 гг., тыс. т

Таблица 51. Зависимость температуры серной кислоты от ее концентрации в процессе разложения апатитового концентрата

Таблица 52. Модели ж/д цистерн для перевозки серной кислоты и олеума

Таблица 53. Проекты строительства новых сернокислотных производств в России в период до 2025 г.

Список рисунков

- Рисунок 1. Схема производства серной кислоты из серы
- Рисунок 2. Схема производства серной кислоты из пирита
- Рисунок 3. Схема нитрозного метода получения серной кислоты
- Рисунок 4. Динамика производства серной кислоты в СНГ в 1994-2018 гг., млн т
- Рисунок 5. Доля выпуска серной кислоты странами СНГ от общего объема производства в 1994-2018 гг., %
- Рисунок 6. Динамика производства серной кислоты в странах СНГ в 1994-2018 гг., млн т
- Рисунок 7. Структура производства серной кислоты в РФ в 2000-2018 гг., %
- Рисунок 8. Структура производства серной кислоты и олеума в РФ в 2018 г. по предприятиям, %
- Рисунок 9. Динамика производства серной кислоты и фосфатных удобрений в АО «Апатит» в 2000-2018 гг., тыс. т
- Рисунок 10. Производство основных видов товарной продукции в БФ АО «Апатит» в 2000-2018 гг., тыс. т
- Рисунок 11. Динамика производства серной кислоты и фосфатных минеральных удобрений в ООО «ПГ «Фосфорит» в 2000-2018 гг., тыс. т
- Рисунок 12. Динамика производства серной кислоты (тыс. т) и загруженность мощностей (%) в ОАО «СУМЗ» в 2000-2018 гг.
- Рисунок 13. Динамика производства серной кислоты и фосфатных удобрений в ООО «Еврохим-БМУ» в 2004-2018 гг., тыс. т
- Рисунок 14. Динамика производства серной кислоты на Украине в 1998-2018 гг., тыс. т
- Рисунок 15. Динамика производства серной кислоты в Казахстане в 2000-2018 гг., тыс. т
- Рисунок 16. Доли крупнейших производителей в суммарном выпуске серной кислоты в Казахстане в 2017-2018 гг., %
- Рисунок 17. Динамика экспортно-импортных операций с серной кислотой в России в 1997-2019 гг., тыс. т
- Рисунок 18. Структура экспорта серной кислоты РФ в 2007-2018 гг., тыс. т
- Рисунок 19. Структура импорта серной кислоты РФ в 2007-2018 гг., тыс. т
- Рисунок 20. Динамика экспортно-импортных операций с серной кислотой Украины в 2002-2018 гг., тыс. т
- Рисунок 21. Динамика средних по РФ цен на серную кислоту в 2007-2019 гг., руб./т (без НДС)
- Рисунок 22. Динамика среднегодовых экспортно-импортных цен на серную кислоту в РФ в 2007-2019 гг., \$/т
- Рисунок 23. Динамика среднегодовых экспортно-импортных цен на серную кислоту на Украине в 2007-2018 гг., \$/т
- Рисунок 24. Динамика основных показателей рынка серной кислоты в России в 2001-2018 гг., тыс. т

Рисунок 25. Динамика основных показателей рынка серной кислоты на Украине в 2002-2018 гг., тыс. т

Рисунок 26. Производство фосфорных удобрений и потребление серной кислоты в России в 2010-2018 гг., млн т

Рисунок 27. Структура потребления товарной серной кислоты и олеума РФ в 2018 г., %

Рисунок 28. Прирост мировых мощностей и спроса на фосфаты (в пересчете на 100% P₂O₅) (млн т), загрузка мощностей (%)

Рисунок 29. Выпуск серной кислоты в России и прогноз ее производства на период до 2025 г., млн т

Рисунок 30. Сравнительная динамика цен производителей на серную кислоту и серу на внутреннем рынке РФ в 2007-2018 гг., \$/т

Рисунок 31. Прогноз российских цен на серную кислоту на период до 2030 г., \$/т

АННОТАЦИЯ

Настоящий отчет является **девятым изданием** исследования рынка серной кислоты и олеума в странах СНГ.

Мониторинг рынка ведется с **2002 года**.

Цель исследования – анализ российского и стран СНГ рынков серной кислоты.

Объект исследования – серная кислота и олеум.

Отличительной особенностью настоящего исследования является включение в объекты исследования помимо серной кислоты (моногидрата, отработанной серной кислоты) еще и олеума (объемы производства и поставок по производителям). Достаточно подробно охарактеризованы источники используемого сырья, а также приведены направления и объемы его поставок.

Кроме того, обзор содержит подробную информацию о рынке серной кислоты всех стран СНГ (включая Украину), вклад которых в суммарный выпуск рассматриваемой продукции на постсоветском пространстве весьма ощутим.

Представленная работа является **кабинетным исследованием**. В качестве **источников информации** использовались базы данных ООН (UNdata), Статистических Комитетов стран СНГ (в том числе Росстата, ГКС Украины, Агентства по статистике Республики Казахстан), таможенной статистики РФ и Украины, официальной статистики железнодорожных перевозок РФ; материалы отраслевой и региональной прессы, годовых и квартальных отчетов эмитентов ценных бумаг, интернет-сайтов предприятий-производителей и потребителей серной кислоты, а также база данных «Инфомайн».

Хронологические рамки исследования: 1994-2019 гг.; прогноз – 2020-2025 гг.

География исследования: Российская Федерация – комплексный подробный анализ рынка; Украина, Республика Казахстан, Белоруссия и др. страны СНГ – общий ретроспективный анализ рынка.

Отчет состоит из **7 частей**, содержит **127 страниц**, в том числе **53 таблицы**, **31 рисунок** и **3 приложения**.

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

Вторая глава посвящена анализу производства серной кислоты за период 1994-2019 гг. в СНГ. В данном разделе приведены данные об объемах производства, прослежена динамика выпуска этой продукции по предприятиям России, Украины и Казахстана, рассмотрено текущее состояние основных производителей серной кислоты в РФ. Приведены данные об имеющейся сырьевой базе, объемах производства, планах по развитию предприятий, а

также данные об объемах и направлениях поставок продукции за последние годы.

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

Четвертая глава посвящена рассмотрению динамики цен на серную кислоту на внутреннем российском и внешних рынках РФ и Украины.

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

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

В седьмой главе дан прогноз производства и цен на серную кислоту в РФ на период до 2025 г.

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

Целевая аудитория исследования:

- участники рынка 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 серной кислоты.

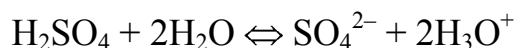
ВВЕДЕНИЕ

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

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

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

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

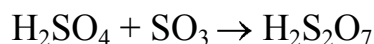


Гидросульфат-ионы HSO_4^- существуют только в концентрированных растворах H_2SO_4 :



В целом, физические свойства водных растворов серной кислоты, такие, как плотность, температура кристаллизации и кипения, зависят от их состава. Так, температура кипения водных растворов серной кислоты повышается с ростом ее концентрации и достигает максимума в $338,8^\circ\text{C}$, образуя при этом азеотропную смесь состава $98,3\% \text{ H}_2\text{SO}_4$ и $1,7\% \text{ H}_2\text{O}$.

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



Температура кипения олеума понижается с ростом содержания SO_3 .

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

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

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

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

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

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

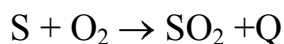
I. Технология производства серной кислоты и используемое в промышленности сырье

I.1. Способы производства серной кислоты

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

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

A. Сжигание серы:



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

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

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

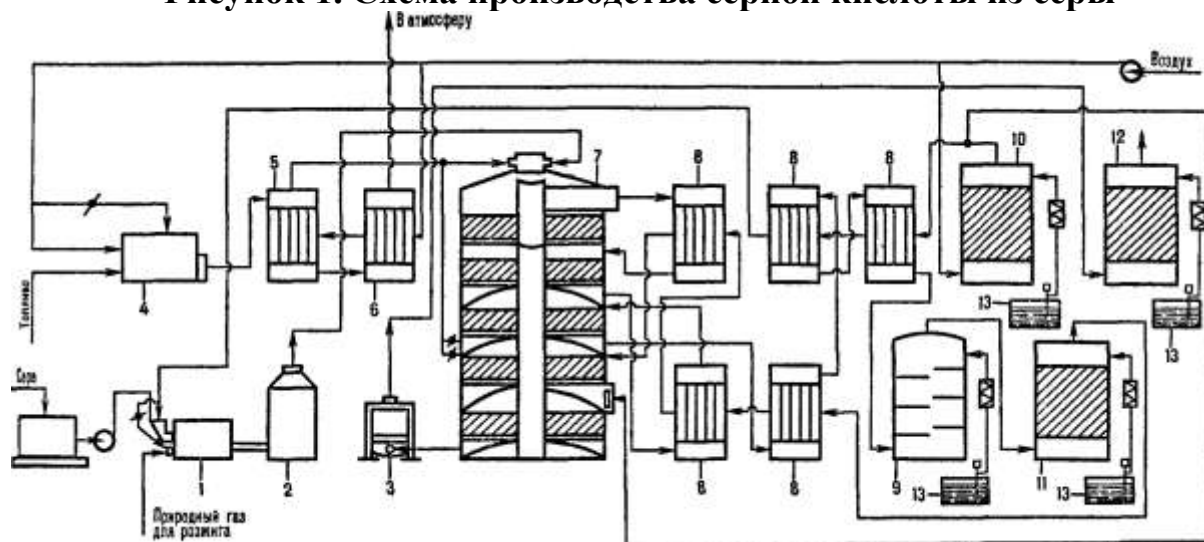
Концентрация диоксида серы в образующемся продукте горения (обжиговом газе) зависит от соотношения серы и воздуха, подаваемых на сжигание. Если воздух берется в стехиометрическом количестве, т.е. на каждый моль серы приходится 1 моль кислорода, то при полном сгорании серы концентрация достигнет объемной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

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

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

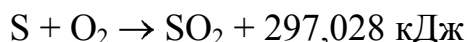
Промышленное производство серной кислоты из серы предусматривает двойное контактирование и двойную абсорбцию (рисунок 1.).

Рисунок 1. Схема производства серной кислоты из серы



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

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



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



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



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

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

Б. Обжиг сульфидов металлов

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

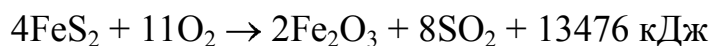
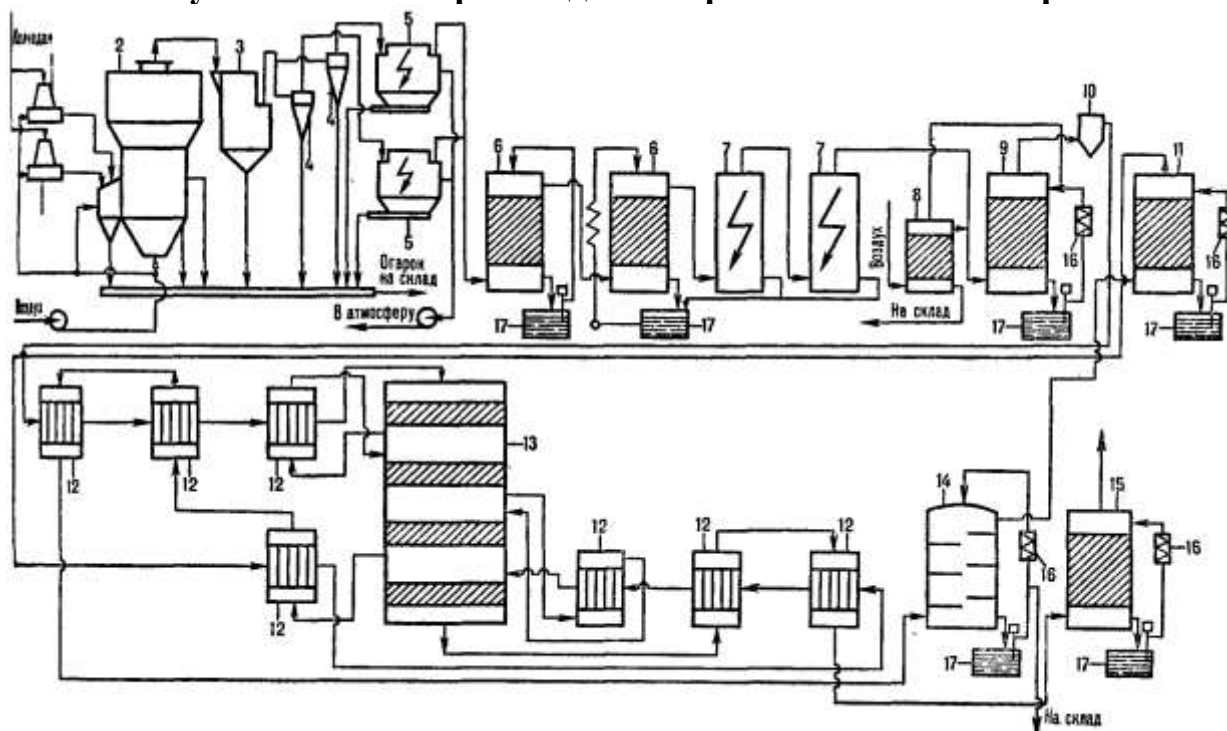


Схема производства серной кислоты из пирита приведена на рисунке 2.

Рисунок 2. Схема производства серной кислоты из пирита



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

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

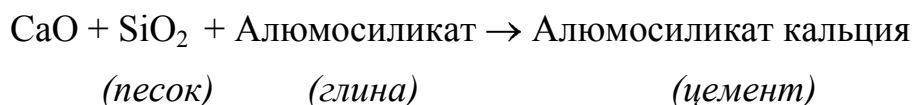
Следует отметить, что производство серной кислоты из пирита существенно сложнее, чем из серы, и при этом возникают дополнительные трудности с утилизацией пиритного огарка.

В. Восстановление гипса или ангидрита

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



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



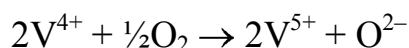
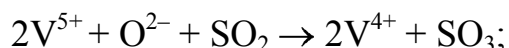
II. Вторая стадия производства серной кислоты – **окисление диоксида серы** – реализуется двумя способами, отличающимися методом окисления SO_2 – контактным (с использованием твердых катализаторов – контактов) и нитрозным (с применением оксидов азота).

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

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

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

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

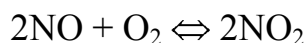
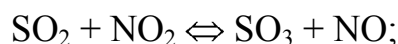


На первой стадии достигается равновесие; вторая стадия протекает медленно и определяет скорость процесса.

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

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

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



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

Рисунок 3. Схема нитрозного метода получения серной кислоты



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

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

1.2. Основные поставщики сырья для производства серной кислоты

Традиционно основными источниками сырья для сернокислотного производства является сера. Значительное количество данного продукта вырабатывается также на базе отходящих газов цветной металлургии и газов, образующихся при переработке угля и нефти.

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

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

Общие мощности предприятий СНГ по выпуску серы к 2019 г. превысили 14 млн т в год (таблица 1). Объем производства – около XX млн т.

Таблица 1. Способы производства и мощности предприятий по выпуску серы в СНГ в 2019 г.

<i>Способ производства серы</i>	<i>Мощность, тыс. т/год</i>
Переработка природного газа	
Переработка попутного нефтяного газа	
Переработка нефти	
Металлургические процессы	
Производство химической продукции	
Производство кокса	
ИТОГО по СНГ	

Источник: «Инфолайн» на основе данных ФСГС РФ, ГКС Украины, Госкомстата СНГ, данных предприятий

Крупнейшие производители *серы* в странах СНГ сосредоточены на территории **Российской Федерации**. В настоящее время выпуск серы предприятиями РФ составляет 6,7 млн т в год.

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

Максимальным потенциалом для производства серы в России обладает Астраханский газохимический комплекс, использующий в качестве сырья природный высокосернистый газ **Астраханского месторождения**, открытого в 1976 г. Месторождение характеризуется крупнейшими в Европе разведанными запасами природного газа, достигающими 4,2 трлн м³, а также высочайшим содержанием сероводорода (до 25% H₂S по объему). Основной продукцией Астраханского газоперерабатывающего завода являются бензин, мазут, дизельное топливо, товарный природный газ, *техническая сера*. В настоящее время завод преобразован в ООО «Газпром добыча Астрахань», входящее в состав ПАО «Газпром».