

Сярата е била позната още от древността и средновековието. Днес над 15 милиона тона годишно в света отиват за нуждите на вулканизацията на каучука, за препарати против вредители в селското стопанство, в медицинската, в хартиената, в багрилната, кожарската, химичната и други промишлености. В проценти потреблението на елементарна сярa се разпределя 50% за производство на сярна киселина (H_2SO_4); в целулознохранителната промишленост-25%; в селскостопанството-15%; и др.-10%.

Самородната сярa се среща в природата под формата на цели пластове, намиращи се на различна дълбочина или всмукани в скални масиви. Едно от богатите находища на самородна сярa е на ос.Сицилия,където пластове са разположени близо до повърхността. Сярното съдържание варира от 8% до 20%, а на места и до 70% сярa. Там тя е от вулканичен произход и скалните примеси са гипс, глина, мергилин.

Сулфидната сярa, т.е. свързаната в сулфидни съединения, се среща в минералните пирити FeS_2 , ковелин CuS , халкозин Cu_2S , арсенопирит $FeAsS$, халкопирит $CuFeS_2$, галенит PbS , сфалерит ZnS и др.

Пиритът представлява минерал със златистожълт цвят и метален блясък.

Специфичното му тегло варира между 4.9 g/cm^3 и 5.12 g/cm^3 и съдържа 25% –52% S и 35% – 45% Fe

остатъкът се състои от скални и други примеси. Намира се във вид на големи масиви и рудни жили, а също и пръснат в много скали. Някои въглища съдържат голям процент пирит. При обогатяването на тези въглища се получава като отпадък т. нар. въглищен пирит. При преработка на въглища (коксоване, газификация, швелуване) съдържащата се в тях пиритна сярa преминава като SO_2

2
или H

2
S в коксовия газ, генераторния или швеловия газ. Чрез специална преработка от тези газове се получава чиста сярa.

Халкопиритът $CuFeS_2$ е минерал с месинговожълт цвят, който по повърхността се прелива в пъстри нюанси. В чисто състояние съдържа 34.5% Cu, 30.5% Fe и 35% S. Медните сулфидни руди със съдържание на мед над 1-2% се подлагат на флотационно

обогапяване. В резултат на това обогапяване се получават две части –богат на мед концентрат, който се използва за нейното добиване, и флотационен пирит със сярно съдържание до 40%, който се използва за получаване на сярa и сярна киселина. При повторно флотирание на флотационния пирит се получава пиритен концентрат с около 50% сярa.

Сфалеритът ZnS е минерал обикновено с тъмнокафяв до черен цвят. В чисто състояние съдържа 67% Zn и 33% S . Използва се рядко за получаване на S .

Галенитът PbS е минерал с оловносив цвят и силен метален блясък. В чисто състояние съдържа до 86% Pb и 14% S . Използва се предимно за добив на олово, а отходящите газове се преработват за получаване на сярa и сярна киселина.

Светилният, коксовият и швеловият газ се пречистват от H_2S (който е вредна съставка) с помоща на блатна руда (ферихидроокис) или с течни поглъщатели. След като блатната руда се насити до 40-50% сярa, тя се заменя с нова, а обработената маса служи като богата суровина за добиване на елементарна сярa. Течните поглъщатели се регенерират, при което се освобождава H

²

S в чисто състояние или елементарна сярa. При газификацията на въглища за синтез на амоняк полученият генераторен газ съдържа около 1% H

²

S , който е вреден за следващите процеси.

При металургичната преработка на сульфидни рудина на цветни метали (Cu , Zn , Pb и др.) се получават отпадъчен газ и твърд остатък – угарка. Газът съдържа 4-10% SO_2 и се използва за получаване на сярa и сярна киселина.

Производство на сярa от самородни серни суровини

Сярата има сравнително ниска температура на топене ($120^\circ C$) и малко относително тегло. Тези физични константи на сярата позволяват да се отдели от скалните примеси, които имат значително по-висока температура на топене и по-голямо относително тегло. Самородната сярa се стопява и извлича по различни начини в зависимост от

съдържанието в рудата, а също и от състава и свойствата на скалната маса.

Стопяване при частично изгаряне на сярa. В зависимост от нивото на техническо развитие този метод е използван в различни промишлени инстанции. Стопяването на сярa става за сметка на топлина, отделена при нейното частично изгаряне (до 25%). Добивът на елементарна сярa по този метод е малък (до 75%), поради което той не се използва в съвременната промишленост.

Стопяване на сярa направо в земните пластове с голяма чистота (99.6%) се постига по метода на Фраш. Този метод позволява да се получава сярa дори от пластове, намиращи се на 200-300m дълбочина. За целта се използва специална сонда (фиг.1). Тя се състои от три тръби с диаметър 35cm, 15cm и 7.5cm, поставени една в друга. Сондата се довежда до серния пласт. По външната тръба 1 се пуска преградата (под налягане 18at) до 170°C вода. Тя стопява сярата. Влизаният по най-вътрешната тръба

3

сгъстен горещ въздух изтласква сярата по средната тръба

2

на повърхността на земята. Излизащата течна сярa се събира в огромни дървени резервоари, където застива. Добивът по този метод е много голям. От една сондажна дупка за един ден се получават средно по 500t сярa. Със сондата на Фраш може да се получат почти химически чиста сярa от различни пластове на различна дълбочина, което е и основното предимство на този метод пред останалите методи. Недостатък на този метод е изразходването на голямо количество гориво за произвеждане на пара и за нагряване на въздуха. Степента на извличане на сярa от находището е ниска.

Топене на сярa от автоклави. Методът е рентабилен за богати серни суровини (30-50% S) или за флотационни продукти със съдържание на сярa 60-80%. Извършва се в автоклави (фиг.2). Стопяването става във водна среда с директна водна пара при температура 150°C и налягане 4-6at. Смленият серен материал най-напред се залива с вода (около 15% вода спрямо теглото на рудата), а след това се пуска водна пара. Разтопената сярa пада на дъното на автоклавата. Залетият с вода скален остатък образува суспензия, която излиза на повърхността на апарата. За стабилизацията на суспензията се прибавят стабилизатори като нишесте, нефтени продукти (газ, мазут) и др. След три часа процесът завършва и отдолу сярата се излива под налягане във форми. След това се освобождава парата отгоре на апарата и скалният остатък се изпуска при обикновено налягане. Автоклавът предсавлява херметичен цилиндър 1, конично стесняващ се горе и долу. Разчетен на 6at налягане и има вместимост 3-4t смяна руда. В горната част има люк

2

за пълнене с руда и отвор за изпускане на стопена сярa и скалния остатък и за

вкарване на нова пара. За контролиране на налягането към апарата е монтиран манометър

3

.

Процесът е периодичен. Добиват се движи между 60 и 90% в зависимост от чистотата на рудата. Апаратът е слабо производителен. Топенето се извършва бързо, което е основното предимство на метода.

Производство на сяра от сулфидни руди

Сярата от сулфидите на цветните метали се отделя при цветната металургия в отходните газове. При пречистване на тези газове се получава елементарна сяра. Методът е евтин и увеличава суровинните ресурси.

Осбенно много сяра се получава при металургията на медта. Главният компонент на медната руди е пиратът Fe_2S_3 , а съдържанието на CuS е около 4%. Успоредно със сярата се получава меден камък, който се преработва в медодобивни заводи до мед.

Шихтата се приготвя от разработена руда, флюси (FeO , CaO) и кокс. Насипва се във водножакетна пещ, в която отдолу се продухва въздух. Количеството на въздуха е пресметнато така, че изходните газове да не съдържат кислород.

При топенето на шихтата в пещта се оформят няколко зони, като във всяка от тях в зависимост от температурата се извършват различни химични процеси. Най-отгоре в пещта е зоната за посушаване на шихтата. Тук температурата е най-ниска, около $450^{\circ}C$ - $500^{\circ}C$. След тази зона температурата се повишава до $800^{\circ}C$, при което протича реакцията



В третата редуционна зона липсва кислород и температурата е значително по-висока до 1200°C. Въглеродът от кокса редуцира идващия от най-долната зона серендиоксид до елементарна сярa:



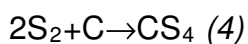
В последната зона температурата е най-висока 1300°-1500°C и достъпът на кислород от вдухвания въздух е най-голям. Тук става окислението на FeS, получен по реакция (1) и сплавянето на FeO с компонентите на шихта до шлак. Зоната се нарича окислителна или шлакообразваща:

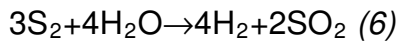


Реакцията е екзотермична и отделената топлина е достатъчна да сплaви CuS с нереагиралия FeS до меден камък. Шлакът и медния камък се разделят на дъното на пеща в два слоя вселедствие на различната им плътност. Те периодически се изпускат от пеща.

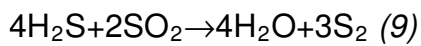
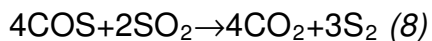
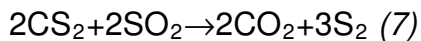
Сярата се увличава с отходните газове в парообразно състояние.

Наред с главните реакции, водещи до получаването на елементарна сярa, във втората и третата зона протичат нежелани странични реакции:





В резултат на тези реакции 20% от получената сярата се отделя в отходните газове във вид на серовъглерод, карбонилсулфид, сероводород и серендиоксид. За да се намалят загубите на сяра, тези газове се подлагат на допълнителни каталитични реакции. Серните съединения се разрушават под действието на серния диоксид при температура 250°-450°С и боксит като катализатор, при което се възстановява елементарната сяра:



При този метод степента на извлечената сяра е 85%, около 10% остава в медния камък и 5% в шлаката и газовете.

Технологичната схема на процеса е дадена на фиг.3.

Шихтата се насища във водножакетната пещ 1, а полученият отдолу беден меден камък отива за обогатяване до 45% -50% мед в пещ

2

. Отходните газове от двете пещи с температура 450°С, които носят елементарна сяра и съединена сяра, се очистват от прах последователно в циклона

3

– грубо очистване и в електрофилтъра

4

– фино очистиване. Пречистиваните от прах газове отиват в контактния апарат

5

, където се извършват реакции

(7), (8)

и

(9)

и се повишава добиват на сярa. От контактния апарат газовете излизат с температура 450°C. За да се използва топлината им, те се пропускат през междутръбното пространство на парния котел

6

, където водата в тръбите се превръща в пара, а газовете се охлаждат до 130°C. Част от парата кондензира в котела, а останалата част се олавя от електрофилтър

7

.

Газовете отиват в охладителните кули 9, където се промиват в првоток с вода, а от там хеутрализационните кули. Тук се слага в противоток калциева основа, за да се освободят от сероводород и серен двуокис, и след това се изхвърлят в атмосферата. При този метод от 1000kg руда се получава около 340kg сярa. Получената по този начин сярa е онечистена от арсенови и селенови соли, съдържащи се в рудата.

Производство на сярa от газове, съдържащи сероводород

Въглищата от различните находища съдържат различен процент сярa.

Източномаришките каменни въглища съдържат от 4% до 6%, западномаришките –2% до 4% сярa.

Сярата във въглищата е свързана във вид на органични и неорганични съединения. При термичната преработка на въглища (швелуване, коксуване и газификация), сярата преминава в полу-чените газове като сероводород, който е вредна съставка на коксовия и генераторен газ (катализаторна отрова). Това налага неговото отстраняване. При преработването на веществата от очистиването на газовете се получават големи количества сярa.

Елементарна сярa се получва и от сероводорода, отделен от природните и нефтените

газове.

Очистването на газовете от сероводорода се извършва главно по два метода:

1. Сух метод – с помоща на твърди вещества, които адсорбират или свързват сероводорода. Като адсорбенти се използват блатна руда или активни въглища.

2. Мокър метод – основан на използване на различни поглъщателни разтвори, най-често етаноланинови и арсено-содиви.

Получаване на сярa чрез сухо пречистване на газове

Извличането на сероводорода от газове с различни адсорбенти се основава на химични или физикохимични прицеси.

Най-ефикасно сухото пречистване ствава с блатна руда (ферихидроокис – $2\text{Fe}(\text{OH})_3$ или Fe_2O_3)

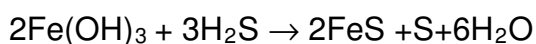
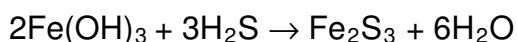
О

³

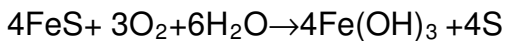
.3H

²

О). За тази цел блатната руда се смела, смесва се с около 4% дървени стърготини и 1% вар и се намокря с вода. Насипва се в специални касетки, разположени на пътя на газа. Протичат следните химични реакции:

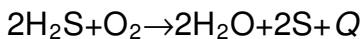


Насищането продължава, докато масата достигне 30% – 60% съдържание на сяра. Обработената блатна руда се заменя със свежа и се отправя за регенериране. То се извършва с вода и обилен достъп на кислород, което се постига чрез прелопатване. При това се отделя елементарна сяра, която остава смесена с общата маса:



По-нататък сярата се извлича от регенерираната маса по един от методите за добиване на сяра от самородни серни суровини.

Активни въглища също се използват за улавяне на сероводорода от газовете благодарение на силно развитата си активна повърхност. Едновременно те катализират процеса:

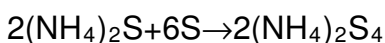


Подлежащите на пречистване газове се смесват с 3% – 4% въздух и се пропускат през филтри, запълнени с активен въглен. Отделената по реакцията сяра остава в активния въглен. След пълно насищане филтрите се отправят за регенериране, а на тяхно място се поставят нови. Регенерирането се постига чрез разтваряне на елементарна сяра, съдържаща се във въглена, в безцветен амониев сулфид $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, при което тя се свързва в амониев полисулфид $(\text{NH}_4)_2\text{S}_4$

4
)

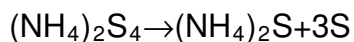
2
S

4
по реакцията



Освободените от сяра въглища се изсушават и се връщат за повторна адсорбция.

Наситеният разтвор се нагрива до кипване, при което амониевият полисулфид се разлага на амоняк сероводород и сяра. Получените продукти се охлаждат и кондензират, като се възтановява амониевият сулфид. Сумарният процес се изразява по реакцията:



Разтворът се центрофугира, за да се отдели елементарната сяра и се връща отново в системата.

Сухите методи за почистване на газовете от сероводорода са скъпи, периодични и изискват обемиста апаратура. Свързани са с тежък и вреден ръчен труд, което представлява съществен недостатък.

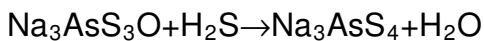
Получената сяра по този метод е с голяма чистота. Освен това с тях се постига висока степен на почистване на газовете от сероводород, поради което се използва в промишлеността за окончателно и пълно пречистване на газовете в съчетание с други по-евтини методи.

Методите с течни поглъщатели могат да се разделят на окислителни и абсорционни-кръгови.

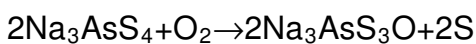
За поглъщатели при окислителните методи се използват вещества, които окисляват сероводорода до елементарна сяра. Такъв е арсено-содовият разтвор.

Абсорбционнo-кръговите методи се основават на свойството на сероводорода да се поглъща от циркулиращ разтвор при едни условия и да се отделя от същия разтвор при други в непроменен вид, но в коцентрирано състояние. Освободеният (регенерираният) разтвор отново се използва за промиване на нови количества газ. Най-използваните поглъщатели при този метод са етаноламините разтвори.

Получаване на сярa по арсено-содовия метод. Като поглъщател се използва арсено-содовия разтвор, който се получава при взаимодействието на калцинирана сода, двуарсеновтриоксид, вода и кислород. С получения натриев окситиаросенат се оросява поглъщателната кула (абсорбер). В противотока на разтвора се пуска газът, подлежащ на пречистване от сероводород. Извършва се реакцията:



Сярата от сероводорода замества кислорода в пресния арсено-содов разтвор и се получава натриев тиоарсенат. В окислителните кули (регенератори) натриевият тиоарсенат се продухва въздух. Кислородът измества сярата, която изплува във вид на пяна на повърхността на разтвора:



Регенерираният натриев окситиоаросенат се връща за пов-торно поглъщане, а отделената сярa се пресова или стапя.

Получената по този метод сярa е с голяма чистота. Процесът е непрекъснат, автоматизирани и механизирани. Добиват на сярa е висок и достига до 90%.

По този метод обаче не може да се очисти газа от CO_2 успоредно със сероводорода, поради което в нашите азотноторови заводи не се прилага. Освен това поглъщателният разтвор е силно отровен и инсталацията е обемиста. Поради тези недостатъци методът

се смята за остарял.

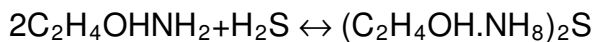
Получаване на сярa по абсорбционнo-кръговия метод. При този метод става поглъщане на сероводорода и следващо окисление на десорбиралия сероводород до елементарна сярa. Като поглъщатели най-често се използват моноетаноламинови разтвори на C_2H_4O $NHNH$

²

, означавани накратко MEA. С този разтвор едновременно се поглъща и въглеродният двуокис, който също представлява вредна съставна част на коксовия и генераторния газ.

Физикохимияни основи. Моноетаноламиновият разтвор взаимo-действа със сероводорода по реакцията:

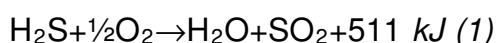
25°C



105°C

Процесът е обратим. При ниски температури (около 25°C) MEA разтвор абсорбира сероводорода т.е. реакцията се изтегля на дяс-но. Обратно, при повишаване на температурата (около 105°C) процесът се изтегля в ляво, при което разтворът се регенерира и се отделя газ, съдържащ 10% H_2S и 90% CO_2 . Този газ се използва за получаване на "готова" сярa.

Една трета от киселия газ се смесва със въздуха и се изгаря каталитично при температура 450–650°C по реакцията:



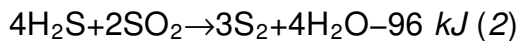
Скоростта на горенето е в права пропорционална зависимост от температурата и съдържанието на кислород в зоната на горене. По тази причина газовата смес предварително се загрява и след това изгаря. Повишаването на количеството на кислорода в газа понижава концентрацията на получения серен двуокис. Затова за изгаряне на 1m^3 газ се внася дозирано количество въздух обикновено 7m^3 . Получава се газова смес, която съдържа около 6% O_2

H_2O , 5% водна пара, 82% N_2

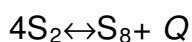
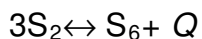
и 7% SO_2

SO_2
.

Към изгорелите газове се прибавят останалите $\frac{2}{3}$ от изходните газове. Сместа се окислява контактно над бокситов катализатор при температура 350°C по реакцията:



Реакцията е ендотермична и за протичането и е нужна топлина отвън. Полимеризационните процеси на сярата:



Те протичат едновременно с окислителния процес и са екзо-термични, доставят топлина. Отделената топлина при полимe- ризацията определя сумарния процес (окисление и полимe- ризация) като екзотермичен, в резултат на което окислението се поддържа автотермично.

За катализатор на пороцес (1) се използва природен боксит, разреден до размери 5–8 mm. Трайността му продължава от 6 ме-сеца до 3 години, като активността му намалява рязко при прегряване над 700°C и попадане на водни пари, въглищен прах и др. Процесът (2) се катализира или от същия боксит, или от по-активния железooкисен катализатор.

Технологична схема и апарти. Технически метод се осъществява в три фази: а) абсорбция на сероводорода от MEA в абсорбционна колона, б) регенериране на MEA в регенераторни колони и в) получавана на елементарна сярa.

За циркулацията на MEA в абсорберите и регенераторите се използват помпи, а за регенерирането е необходима топлина, като икономичността на процеса се определя от степента на нейното връщане. За целта се използват голям брой топлообменни апарати.

Комбинацията от абсорбер 1 и 2 степен, регенератор 1 и 2 степен, помпите и топлообменниците образуват една схема.

Третата фаза–получаването на сярa, се провежда във вто-рата система от апарати показана на фиг.4. Газът от отделението за абсорбция и регенерация се разделя на два потока. Една трета от общото количество газ се смесва с въздух и се отправя в горната част на пеща 2. Газовата смес преминава през катализаторния слой, където при температура 450–600°C сероводорода изгаря с кислорода на въздух до серен двуокис по реакция (1). Газовете напускат пеща за изгаряне с температура 600–650°C, смесват се в смесителя

3
с останалите две трети свеж (неокислен) газ и се охлаждат до 250°C във въздушния хладилник

4

В реактора

5

стехиометричната смес от серен двуокис и сероводород в отношение 1:2 се окислява по реакция (

2

). Газовете напускат реактора с температура 280–320°C и се охлаждат до 135°C в котел-утилизатор

6

, за сметка на което се получава водна пара.

В сероуловителя 7 температурата се понижава до 130°C, при което паробразуваната сяра кондензира и изтича от долната част на апарата, през серните затвори в коритото на барабания хладилник 10. Температурата в сероуловителя, серния затвор тръбопроводите на трябва да бъде по-ниска от температурата на топена на сярата (120°C), за да се избегне тяхното задръстване поради кристализирането на сярата. По тази причина тръбо-проводите, коритото на барабания хладилник и серния затвор се загряват с водна пара.

Отходните газове, съдържащи 1–2% H₂S и SO₂, се изхвърлят високо в атмосферата през комин 8.

Подгревател 1 се използва само за начално нагриване при пускането на системата.

Пеща 2 и реакторът 5 са основните апарати в отделението на „газова“ сяра. Те представляват стоманени цилиндри конусообразен похлупак, облицовани отвътре с огнеупорни тухли. Върху огнеупорни скари са насипва катализаторът. Температурата в ката-лизаторния слой са измерва с термодвойки.

Получената сяра е с голяма чистота (99.97%). Процесът е непрекъснат, автоматизиран и механизирен.

