

Kémiai technológia

Kémiai és Környezeti Folyamatmérnöki Tanszék

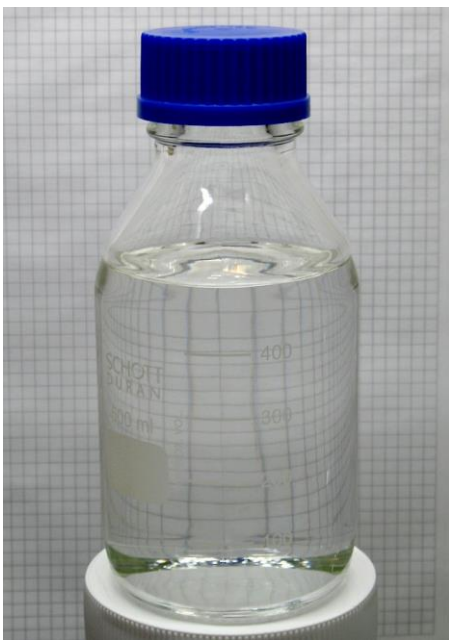
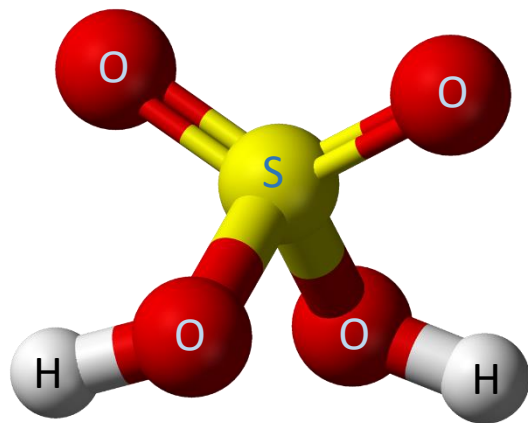
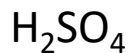
Kun Róbert



A szervetlen vegyipar ágazatai

Kénsavgyártás

A kénsav



korrozív



veszélyes a környezetre



mérgező

Tulajdonságai

- színtelen
- nagy sűrűségű folyadék
- kétértékű, erős ásványi sav
- vízzel korlátlanul elegyedik
- a **tömény kénsav** erélyes vízelvonószer
- higroszkópos tulajdonságú
- szerves anyagokat, szénhidrátokat elszenesíti
- sók kristályvizét is képes elvonni
- sói a (hidrogén-) szulfátok

Felhasználása

- műtrágyagyártás, superfoszfát
- kőolajfinomítás
- színezékipar
- acélok felületkezelése
- nem-vas típusú fémek kinyerése (Cu, Zn, Pb)
- robbanóanyag gyártás
- mosószergyártás
- műanyag és műszálgyártás
- gyógyszeripar

További jellemzők

- a kénsav a kémiai ipar egyik legfontosabb vegyülete
- a legnagyobb mennyiségben előállított anyag
- 2001-ben 165 millió tonna gyártási volumen
- legnagyobb arányban a műtrágyaipar hasznosítja
- a legtöbb vegyipari ágazat alapanyagként használja
- előállítható 100 %-os töménységű, ún. *füstölgő kénsav*
- a gyakorlatban 98 %-nál töményebb savat a kén-trioxid (SO_3) párologása miatt nem használnak
- a gyakorlatban használt *tömény kénsav 96 %-os*
- az ólomakkumulátorok celláit 33 %-os kénsavval töltik fel

- A kénsavgyártás alapanyaga többnyire elemi kén, illetve a fém-szulfidok.
- A ként elégetve vagy a szulfidokat pörköelve kén-dioxid (SO_2) keletkezik.
- A kén-dioxidot (SO_2) tovább oxidálják kén-trioxiddá (SO_3).
- A kénsavat az iparban a kén-trioxid (SO_3) kénsavban való elnyeletésével, majd az így keletkezett óleum vízzel való hígításával állítják elő.

SO ₂ forrás	%-os megoszlás
Elemi kén	44
Fém szulfidok	39
H ₂ SO ₄ regenerálásából	7
Pirit (FeS ₂)	4
Visszanyerés, egyéb	6

A kénsav világpiaci helyzete

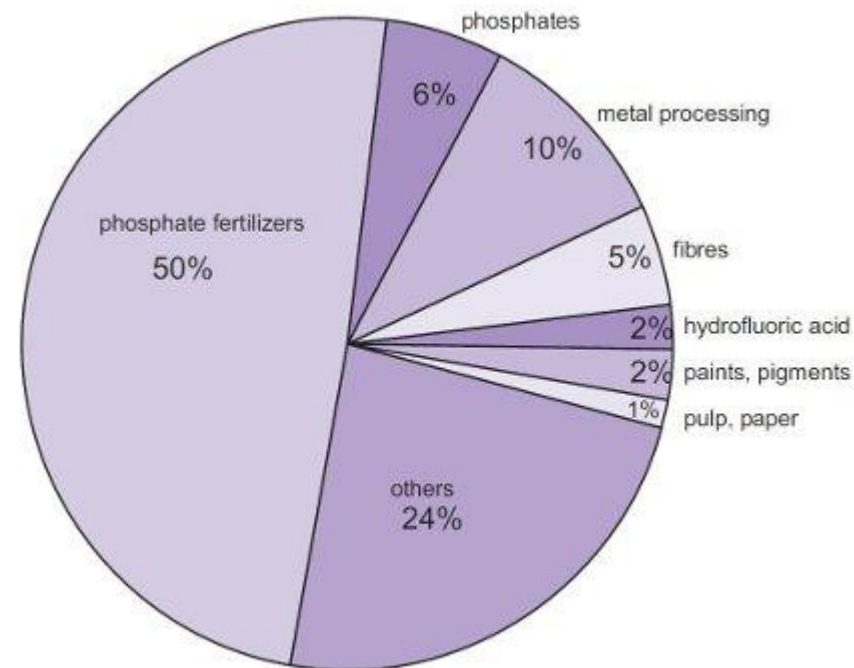
Éves kénsavtermelés

Világ összesen	231 millió t
Kína	74 millió t
USA	37 millió t
India	16 millió t
Oroszország	14 millió t
Marokkó	7 millió t

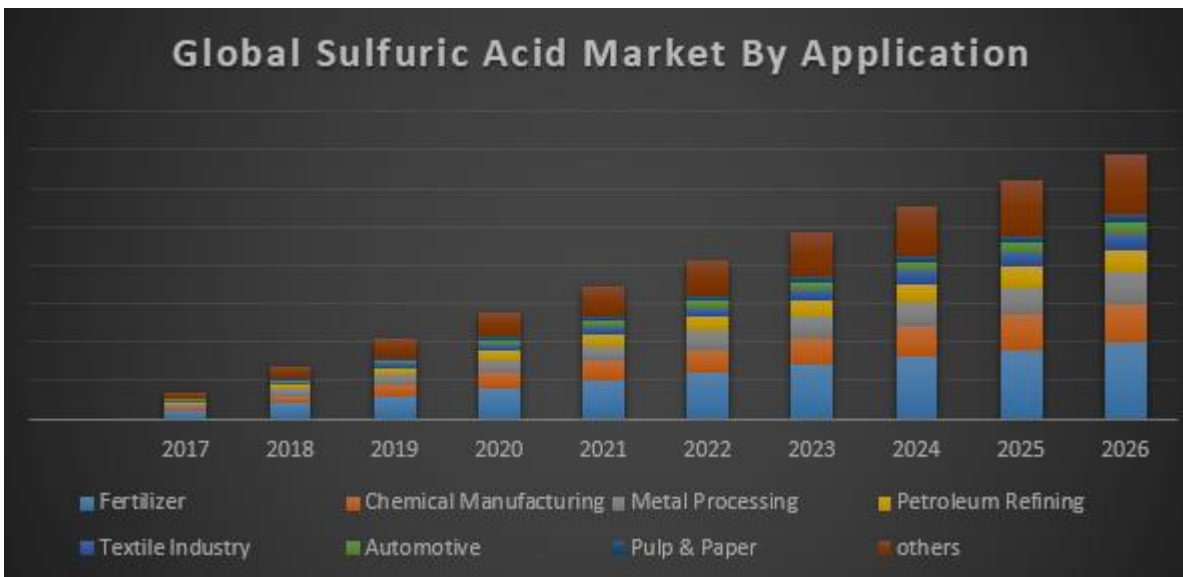
(2011-2012 éves adat)

Prognózis: 2012, világtermelés >250 millió t (mcgroup.com)
~260 millió t 2018-ban (marketsandmarkets.com), 2023-ig növekvő tendenciát jósolnak (transparencymarketresearch.com).

Felhasználás szerinti megoszlás



A kén sav világpiacon helyzete



<https://www.maximizemarketresearch.com/wp-content/uploads/2018/10/Global-Sulfuric-Acid-Market.png>

The market will be **ACCELERATING** growing at a CAGR of nearly **3%**

INCREMENTAL GROWTH 31 MMT

The year-over-year growth rate for **2018** is estimated at **2.54%**

The market is **HIGHLY FRAGMENTED** with quite a few players who occupy the market share

53% of the growth will come from the **APAC REGION**

One of the **KEY DRIVERS** for this market will be the increase in the production of phosphate fertilizers

10,000+ reports covering niche topics
CHEMICALS AND MATERIALS

Read them at: www.technavio.com

READ THE REPORT:
GLOBAL SULFURIC ACID MARKET 2018-2022

technavio

GRAND VIEW RESEARCH

Home » Organic Chemicals » Sulfuric Acid Market Size, Outlook, Industry Overview Report 2018-2025

Sulfuric Acid Market Analysis By Raw Material (Elemental Sulfur, Base Metal Smelters, Pyrite Ore), By Application (Fertilizers, Chemical Manufacturing, Refinery, Textile), And Segment Forecasts, 2018 - 2025

Published Date: Nov, 2017 | Base Year for Estimate: 2016 | Report ID: GVR-2-68038-231-0
Format: Electronic (PDF) | Historical Data: 2014 - 2015 | Number of Pages: 105

Report Summary | Table of Contents | Segmentation | Methodology | **Request a Free Sample**

Industry Insights

The global sulfuric acid market size was valued at USD 10.10 billion in 2016 and is expected to witness progress due to increase and planned growth in fertilizers using phosphates. The rise can be attributed to the presence of stringent environmental regulations to control emissions, which is expected to lead to the increased use of smelters to capture sulfur dioxide products.

Choose License Type

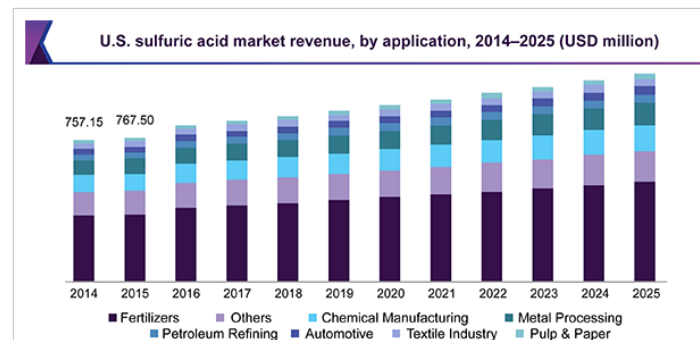
- Single User - \$5,950
- Multi User (2-5) - \$6,950
- Enterprise Access - \$8,950

Buy Now

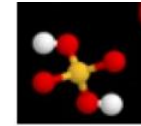
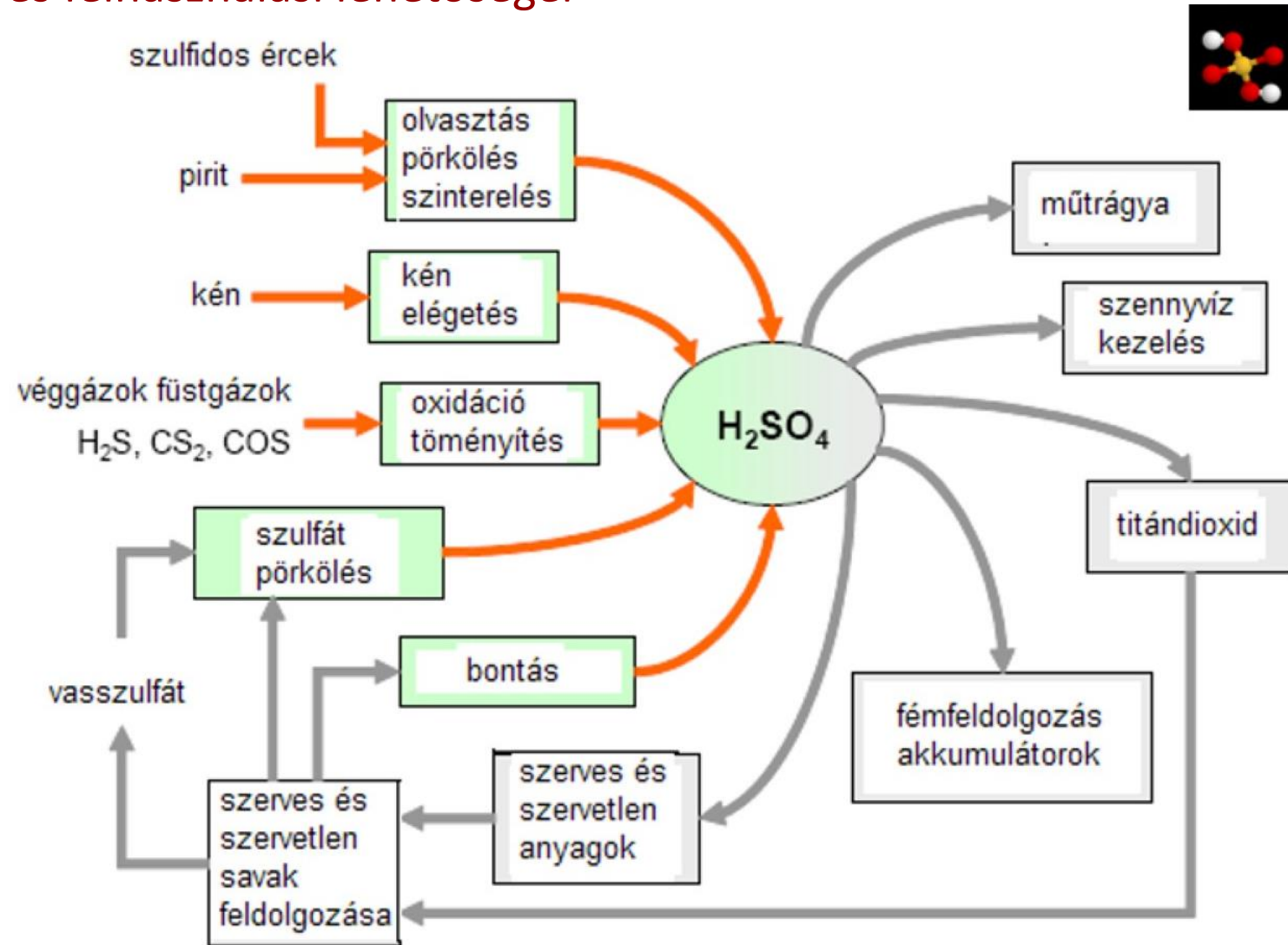
Inquire Before Buying

Buy Chapters or Sections

- Buy sections of this report
- Buy country level reports
- Request for historical data
- Request discounts available for Start-Ups & Universities



A kénsav előállításának és felhasználási lehetőségei



A kénsav gyártása - a kénsavgyártás nyersanyagai

Elemi kén

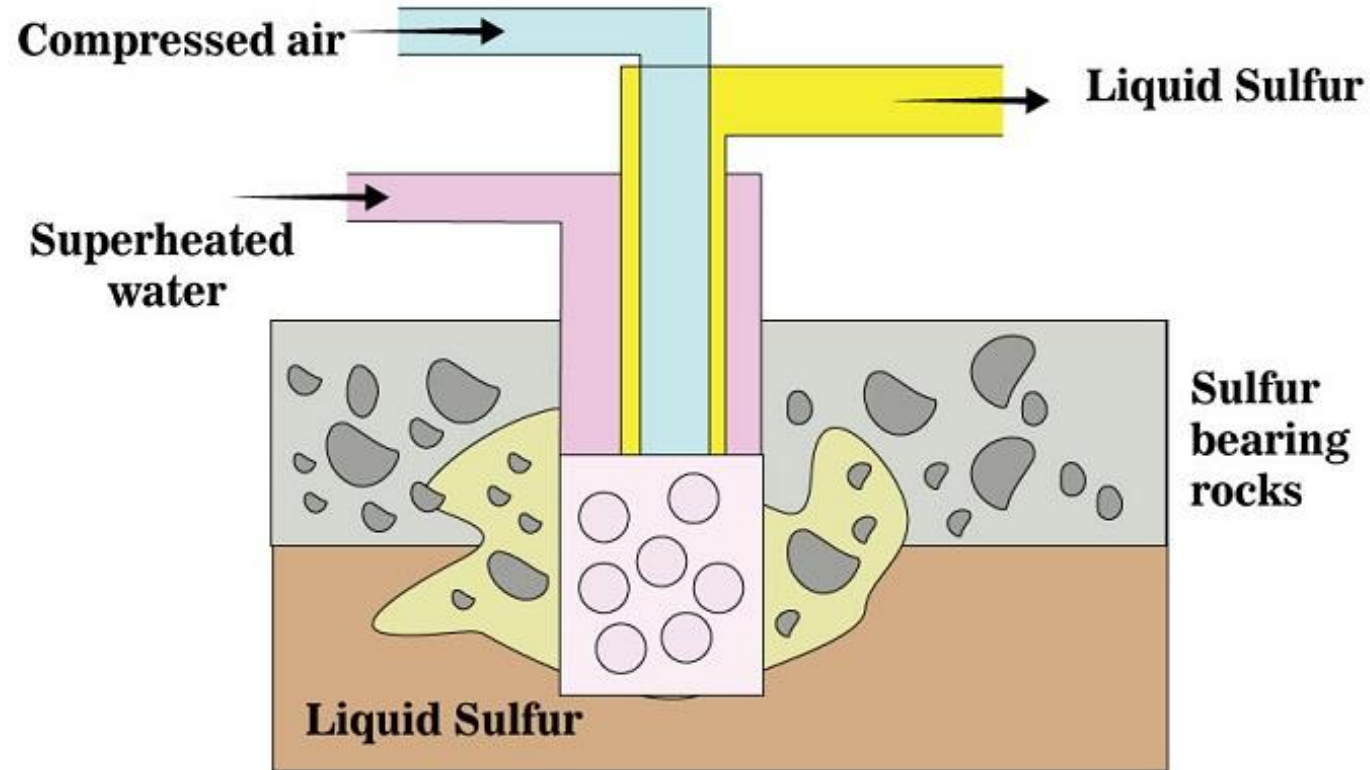


Hoskins Mound, Texas (1943)



Jáva, Indonézia,
Kawah Ijen vulkán

Frash eljárás



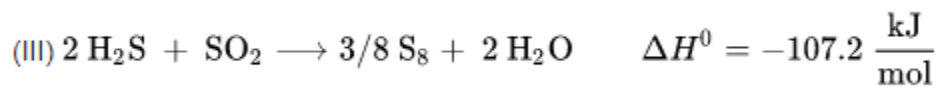
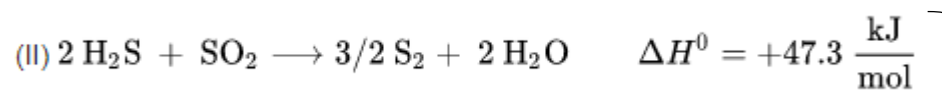
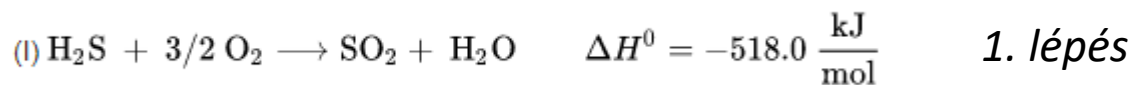
Elemi kén kinyerése Frash-eljárással
(sűrített levegővel nyomja fel az olvadt ként)

A kénsav gyártása - a kénsavgyártás nyersanyagai

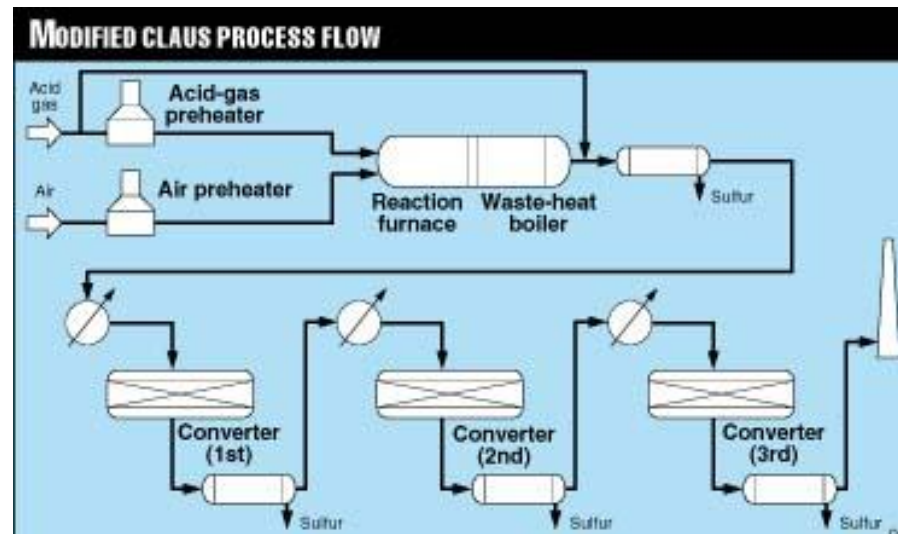
Claus kéntelenítő eljárás



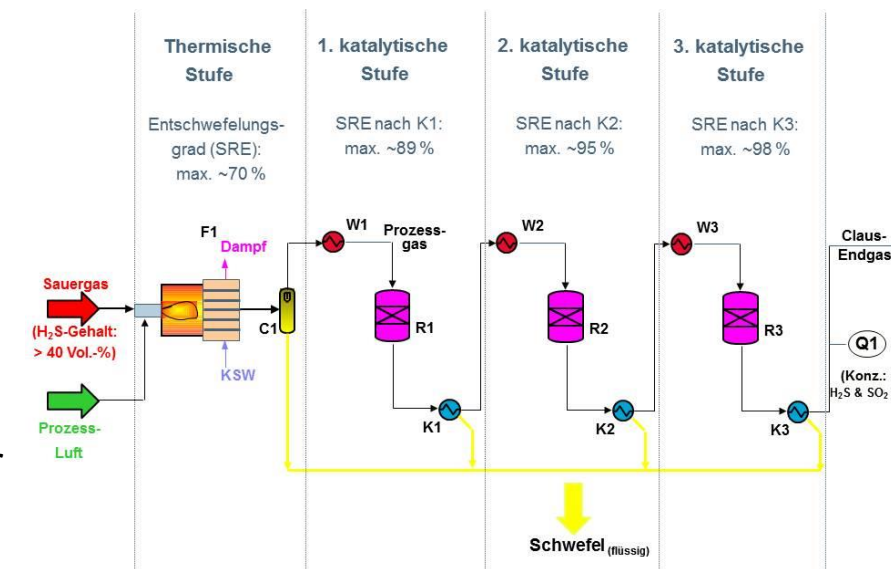
- Kén-hidrogénből (H₂S) nyeri ki a ként elemi formában.
- Az ásványolajban levő kötött kén szennyeződésekelt hidrogénező krakkolással H₂S-né alakítják, majd ezt a két lépéses folyamatban elemi kénné alakítják:



2. lépés, bauxit katalizátor jelenlétében, 400 °C-on



Elemi kén



(SRE: Sulfur Recovery Efficiency)

Szulfidos ércek

Fémeknek kénnel képzett, természetes körülmények között előforduló vegyületei.

Jelentősebb szulfidos ércek

- Pirit (FeS_2)
- Kalkopirit (CuFeS_2)
- Galenit (PbS)
- Szfalerit (ZnS)



pirit



kalkopirit



galenit



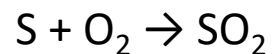
szfalerit

A kénsav gyártása – 1) SO₂ előállítás

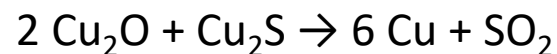
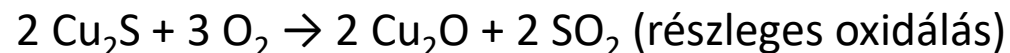
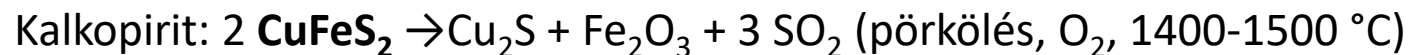
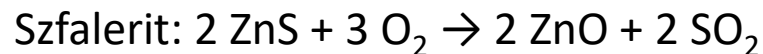
A technológia főbb lépései:

- A ként elégetve vagy a szulfidokat pörköelve kén-dioxid (SO₂) keletkezik.
- A kén-dioxidot (SO₂) tovább oxidálják kén-trioxiddá (SO₃).
- A kénsavat az iparban a kén-trioxid (SO₃) kénsavban való elnyeletésével, majd az így keletkezett óleum vízzel való hígításával állítják elő.

Elemi kén égetése



Szulfidos ércek pörkölése (példák):



Forgó csőkemence, fluidizációs pörkölő

A szulfidos ércek pörköléséből visszamaradó fém-oxidok tovább hasznosíthatók, illetve az oxid alapját képző fém kinyerhető!

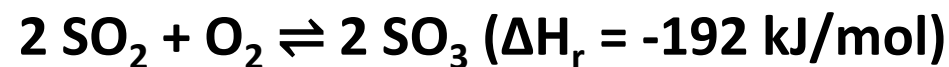
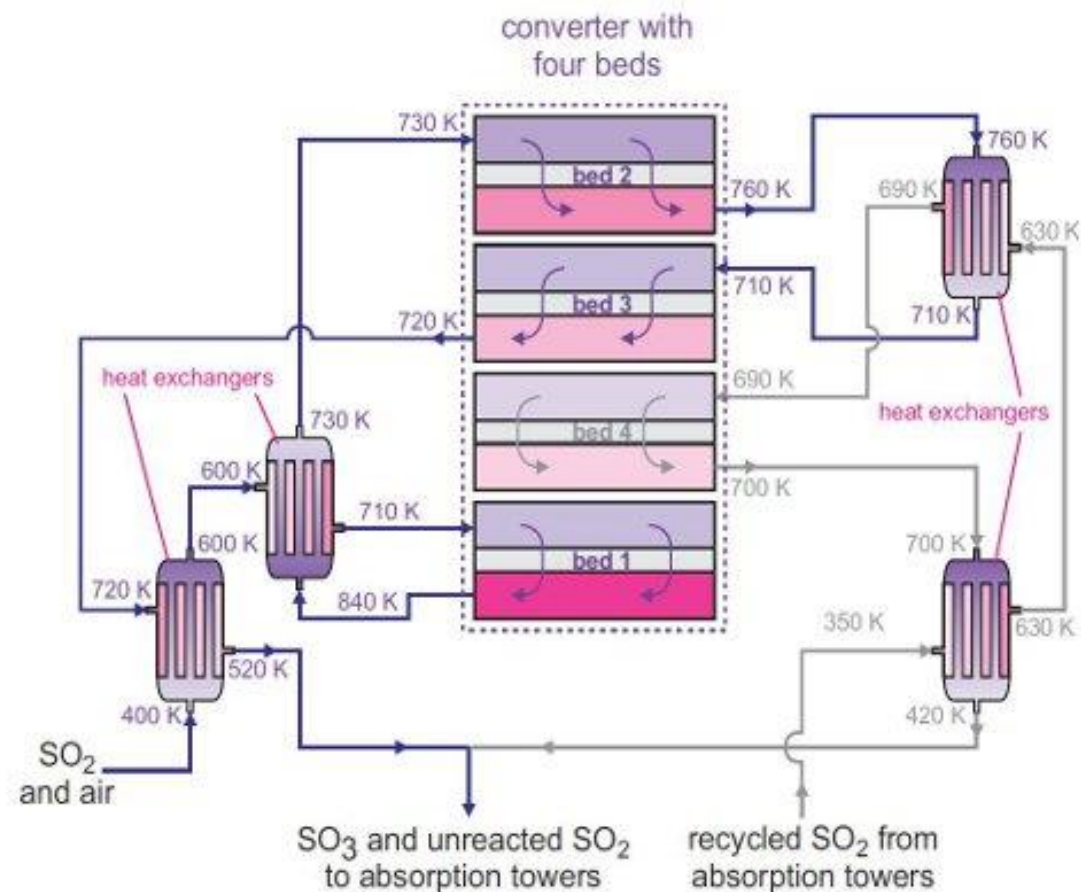
A kénsav gyártása – 2) SO₂ oxidációja SO₃-dá

A technológia főbb lépései:

- A ként elégetve vagy a szulfidokat pörköelve kén-dioxid (SO₂) keletkezik.
- A kén-dioxidot (SO₂) tovább oxidálják kén-trioxiddá (SO₃).
- A kénsavat az iparban a kén-trioxid (SO₃) kénsavban való elnyeletésével, majd az így keletkezett óleum vízzel való hígításával állítják elő.

A gyártás kritikus folyamata az SO₂/SO₃ oxidáció, melynek mértékét a következő módon növelhetjük (Le Chatelier-Braun):

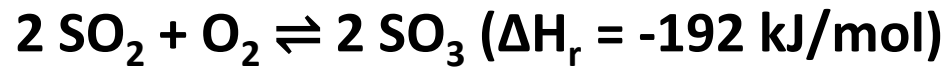
- mivel az oxidáció exoterm, célszerű a hőmérsékletet csökkenteni, illetve korlátozni
- a keletkezett SO₃ folyamatos eltávolításával növelhető a konverzió
- a nyomás növelése ugyancsak növeli a konverziót
- katalizátor alkalmazásával az egyensúlyi hőmérséklet csökkenthető, így a konverzió javítható és a sebesség is növekszik
- hosszabb reakcióidő ugyancsak növeli a konverziót.



Exoterm!

Katalizátorok szükségesek, hogy megfelelő sebességgel játszódjon le a reakció 500-600 °C-on. 600 °C felett rohamosan csökken a konverzió. 600 °C alatt katalizátor nélkül nagyon lassú a reakció!

A kénsav gyártása – 2) SO₂ oxidációja SO₃-dá



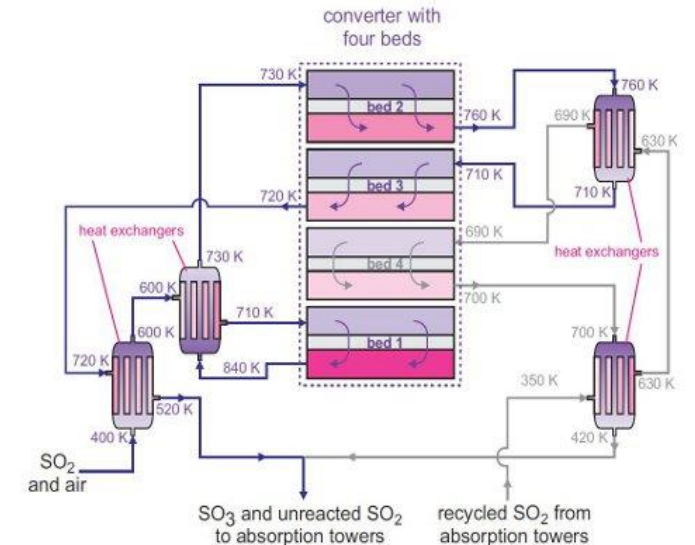
2 eljárás létezik:

- Ólomkamrás eljárás
 - Tornyos eljárás
- gáz állapotú NO₂-dal („nitróz” eljárás) (5%)
homogén katalitikus folyamat

- Kontakt katalízis — szilárd katalizátor segítségével (95%)
heterogén katalitikus folyamat

Nitróz-eljárás:

- Katalizátor szerepét a HNO₃ bomlásából származó NO_x gázok töltik be
- NO_x „oxigénátvívó” katalizátor
- homogén katalízis



Az ólomkamrás és tornyos eljárás napjainkra elvesztette gyakorlati jelentőségét.

- Technológia a 18. sz. közepe idejéből
- Pörkgáz (pormentesített) kamra-rendszeren halad keresztül (Glover-torony, ólomkamra, Gay-Lussac tornyok)
- A **Glover-torony** 3-4 m átmérőjű, 10-15 m magas, ólombéléses torony, melyben saválló samottból készült Raschig (azonos átmérőjű és magasságú henger alakú) gyűrűkből álló töltet van. A külső-belső felületükön kialakuló nagy folyadék felület révén biztosítják a folyadék és a körülöttük lévő gázok, gőzök intenzív érintkeztetését. 1 t/nap pirit pörkölő kapacitáshoz 4,5 - 5 m³ Glover-torony-térfogat szükséges.
- A Glover-torony tetejére a *Gay-Lussac-toronyból* érkező nitrózus savat permeteznek, amihez a nitrózus gázvesztesség pótlására minden 100 kg kénsavra 0,1 - 1 kg salétromsavat is adnak. A Glover-toronyban a pörkgázokkal eltávolítják a nitrózus savban lévő nitrózus gázokat. A kén-dioxid egy része (mintegy 20 %-a) oxidálódik, a keletkező kén-trioxidból kénsav keletkezik. A torony tetején 100-110 °C-on távoznak a pörkgázokkal együtt a nitrózus gázok is. Az előbbieket a pörköléshez használt levegő nitrogénjéből, illetve a Glover-toronyban át nem alakult kén-dioxidból állnak.
- A Glover-torony alján a Glover-sav távozik. Ez mintegy 80 %-os kénsav.

- A Glover-toronyból távozó gázokat ezt követően az **ólomkamrákon** vezetik keresztül. Ezek hosszú, keskeny, 15 m magas tartályok, 3 mm vastag antimonmentes lágyólomból készültek. A tartályok 40-50 cm magas ólomhajóba süllyednek, amelyekben a kamrasav zárja a gőzök útját. 1 t/nap piritpörkölő kapacitáshoz 300 m³ ólomkamrát kell kiépíteni. Rendszerint három kamrát alkalmaztak.
- Az első kettőbe felülről vizet porlasztanak, így biztosítva a kénessav, ill. a salétromossav keletkezéséhez szükséges vizet. A kamrákban lejátszódnak a részben gáz, gőz, részben folyadék fázisú reakciók, melyekben végül kénsav keletkezik. Az utolsó kamrában kénsav keletkezése közben felszabadulnak a nitrózus gázok. A kamrákban keletkező kénsav lefolyik a kamrákat záró hajókba, ahonnan túlfolyókon keresztül mint *kamrasavat* veszik el. Ez 60-70 %-os kénsav.
- Az utolsó kamrát elhagyó gázokat a **Gay-Lussac-torony** aljára vezetik. A torony ólombéléses, samott töltetes, keskenyebb, mint a Glover-torony, hiszen itt már csak a nitrózus gázokat nyeletik el a torony tetejére betáplált Glover-savval. A torony átmérője 1,5 - 3 m, magassága 9-15 m. A Gay-Lussac-tornyok térfogata a kamratérfogat 1 %-a szokott lenni. A torony tetején távoznak az inertgázok (nitrogén), a *Gay-Lussac-savat a torony aljáról visszavezetik a Glover-torony locsolására*.

Az ólomkamrás kénsavgyártás kifejlesztése során számos műszaki nehézséget tudtak megoldani. Maga a kénsavgyártás újabb, korábban meg nem oldott feladatokat jelentett. Igen erőteljesen exoterm reakciókat kellett megvalósítani részben gázalakú, rendkívül korrozív reagensekkel. Vagyis gondoskodni kellett a nagymennyiségű reakcióhő elvezetéséről, és a reakciókhoz nagy térfogatokat kellett biztosítani. Roebuck és Garbett az ólomkamrákban megtalálta a megfelelő szerkezeti anyagot és az ólomkamrákkal a szükséges reakció-paramétereket biztosító berendezést. A reakcióhőt az ólomkamrák hatalmas felületéről sugárzás és konvekció távolította el, a reakciókhoz szükséges térfogatot pedig ugyancsak a kamrák hatalmas méretével biztosították.

Eljárásuknak legnagyobb nehézsége azonban az volt, hogy a nitrozus gázokat nem katalizátorként használták, vagyis nem recirkuláltatták, hanem a gázok mozgását is elősegítő kéményen át a szabadba vezették azokat. Ez a drága salétrom idején egyrészt költséges, másrészt rendkívül környezetszennyező megoldás volt.

A nitrozus gázok recirkuláltathatóságát Joseph-Louis Gay-Lussac (1778-1850) ismerte fel és 1837-ben egészítették ki az ólomkamrás eljárást a róla elnevezett, szilikátban dús samott töltettel töltött toronnyal, amelyben tömény kénsavval elnyelezték a nitrozus gázokat, és a nitrozus savval locsolták az ólomkamrákat. Ezzel lényegesen gazdaságosabb lett az eljárás és a környezetszennyezés minimálisra csökkent. Az üzem méretei azonban nem változtak, továbbra is meghatározói voltak a hatalmas ólomkamrák.

Ahogy a folyadék-gáz kölcsönhatásokat egyre jobban megismerték, rájöttek, hogy intenzívebb fázisérítkezéssel a lejátszódó folyamatok gyorsíthatók. Ennek az elvnek az alkalmazásával 1859-ben John Glover (1817-1902) az ólomkamrák egy részét kiváltotta a Raschig gyűrűkkel töltött toronnyal. A nitrozus savból ebben a toronyban szabadította fel a nitrozus gázokat, és a kén-dioxid oxidáció, kénsav keletkezése is részben már itt megtörtént. A torony alján elvett sav töménysége is mintegy 10 %-kal nagyobb volt, mint a kamrasavaké.

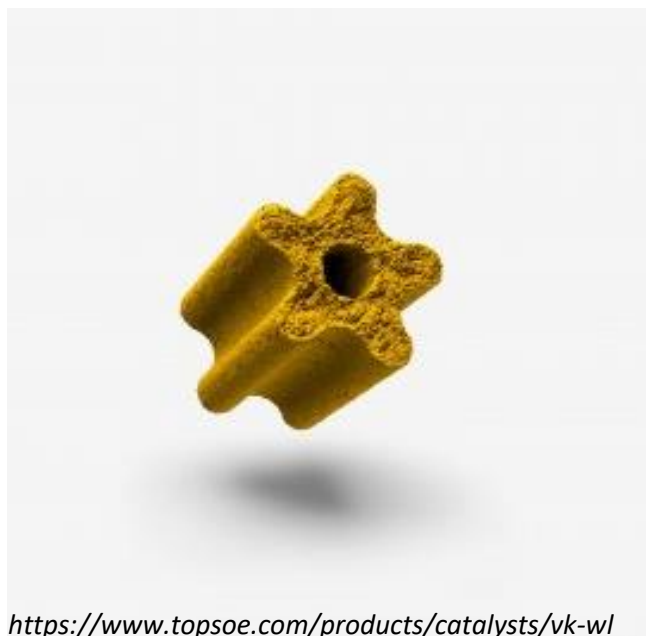
A nitroz eljárás fejlesztését aztán 1906-ban Carl Opl fejezte be, aki teljesen kiküszöbölte a kamrák alkalmazását Hruschauban felépített üzemében. Az üres ólomkamrák helyett samott töltetes tornyokat alkalmazott. Ezekben a gőz-folyadék fázisok intenzíven érintkeznek. Nagy locsolási intenzitást alkalmazva nagyobb nitrozkoncentrációval lehet dolgozni, és a felszabaduló hőt is el lehet vezetni. A tornyoknak természetesen nagyobb az ellenállásuk, mint az üres ólomkamráknak, ezért a tornyok között újabb ventilátort kellett alkalmazni. Általában öt tornyos üzemeket építettek, ezekből *három mintegy Glover-toronyként, kettő Gay-Lussac-toronyként* működött. Lényeges volt a megfelelő locsolási rend kialakítása, hogy a tornyok hatékonyan dolgozzanak és a locsoló folyadékokat hűteni kellett a tornyok között. A tornyok eleinte ólombélésűek voltak, később acél vagy öntöttvas tornyokat alkalmaztak.

A nitroz eljárás igen jelentős volt, mint a modern vegyipar egyik legfontosabb termékének az előállítására szolgáló eljárás, amelynek kifejlesztésében sok új műveleti megoldást alkalmaztak. **Hátránya volt, hogy i) nem elég termelékeny, ii) nagy térfogatú berendezéseket alkalmazott és iii) nem lehetett tömény kénsavat vagy óleumot előállítani vele.**

Kontakt kénsavgyártás

Az $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ konverterben működik a katalizátor, ami manapság szinte kizárólag V_2O_5 4-9 % szilikagél hordozón, Cs_2SO_4 promótorral.

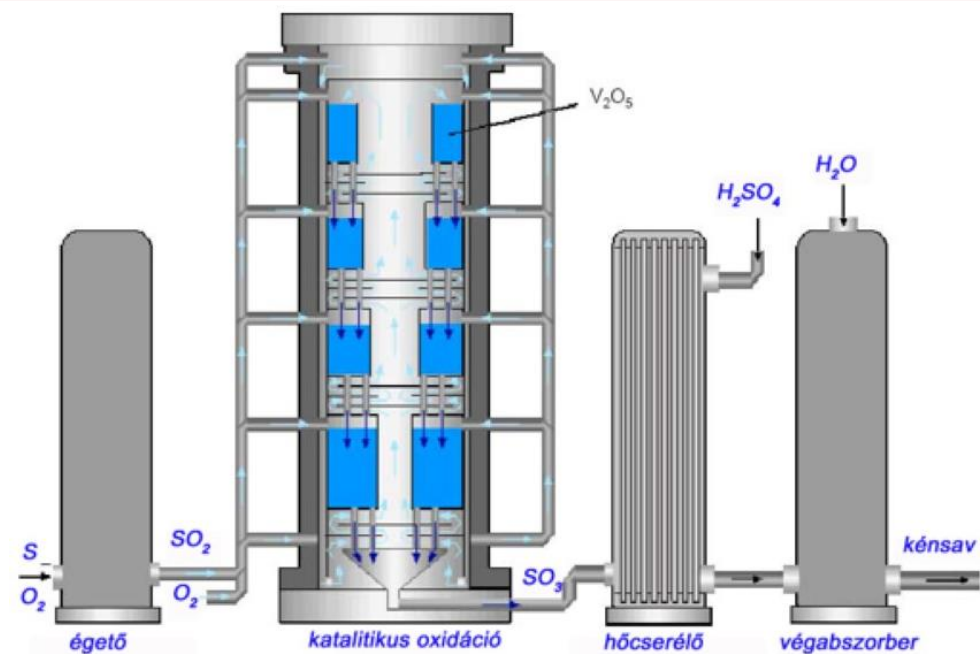
A reakcióhőmérséklet $390\text{-}440^\circ\text{C}$, ha nem emelkedik 600°C fölé tartósan, akkor a katalizátor élettartama elérheti a 10 évet is.



A működés körülményei között az aktív anyag olvadt állapotban lehet, a cézium sók csökkentik az olvadáspontot, ezért a katalizátor működési hőmérséklete csökkenthető.

A hordozós katalizátort hengeres pasztillák, gyűrűk vagy csillagok formájában használják, a kisebb áramlási ellenállás és a kisebb porlódás miatt.

<https://www.topsoe.com/products/catalysts/vk-wl>



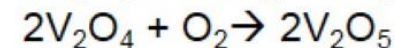
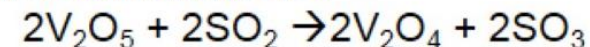
Lényege a kontakt $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ oxidáció

Optimális reakciókörülmények:

a) hőmérséklet 400°C

b) $\text{SO}_2/\text{O}_2 = 1:2$

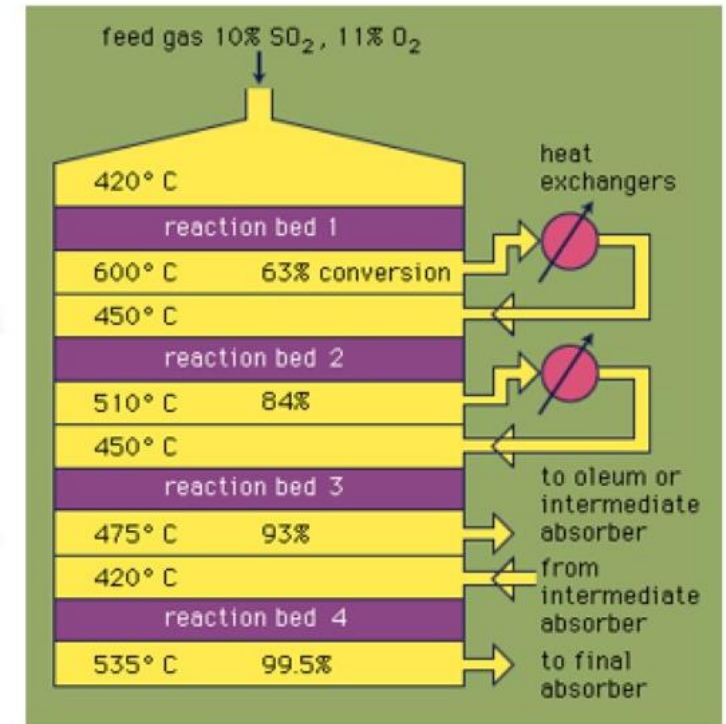
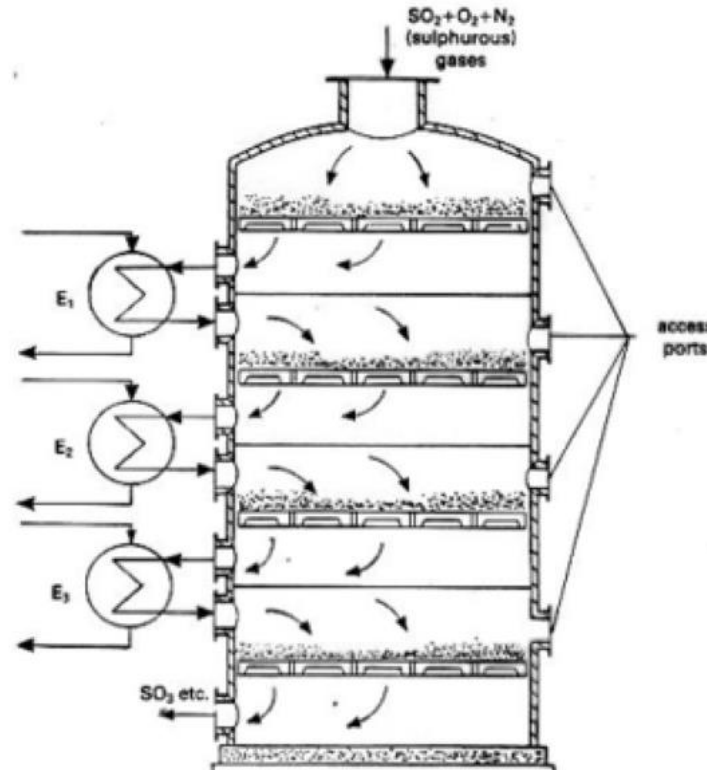
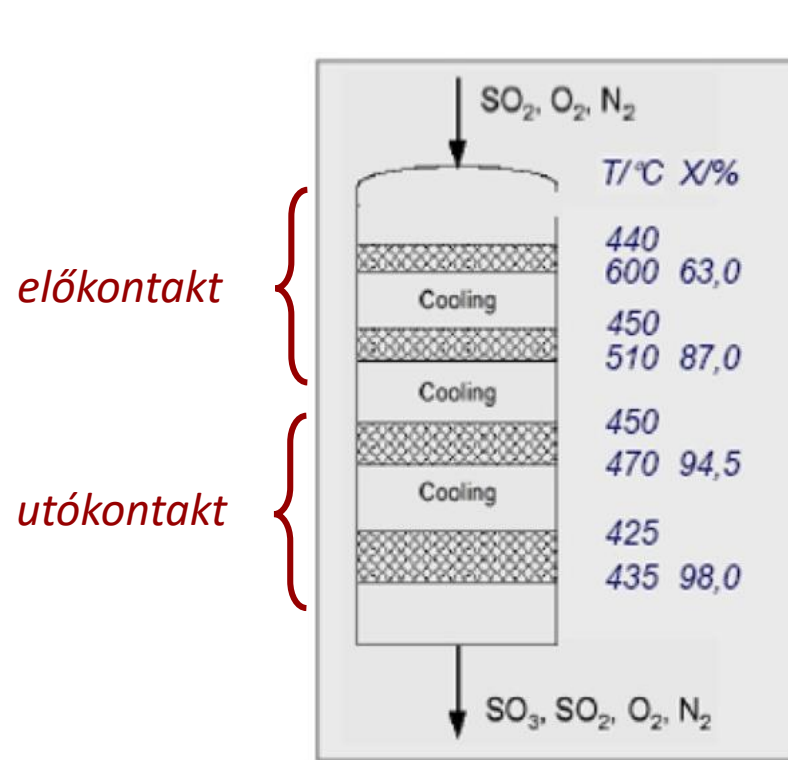
c) Vanádiumkatalizátor



$400\text{-}500^\circ\text{C}$ -on

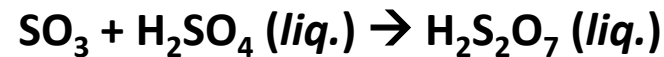
- Ipari alkalmazása 1875-től
- Németország és Olaszország az első alkalmazók
- Katalizátorok: technológia kidolgozásakor Pt, majd vas-oxid, végül V_2O_5 (napjainkban is!)
- Nyersanyaga a piritpörkölésből származó pörkgáz (SO_2)
- Nagyon tiszta pormentes + katalizátor-méreg mentes pörkgáz kell!
- Főbb lépések: pörkgáz gyártása \rightarrow gáztisztítás \rightarrow SO_2 katalitikus oxidációja \rightarrow SO_3 elnyeletése kénsavvá, ill. óleummá
- V_2O_5 katalizátor kedvezőbb árú (mint a Pt), arzén kevésbé mérgezi, tartós
- V_2O_5 katalizátor esetén 400-450 °C (97-99% átalakulás)
- Előkontakt (magasabb hőmérséklet, max. 65% átalakulás), utókontakt (alacsonyabb hőm., végbemegy a teljes átalakulás)
- Gyakorlatban két kontakt kemence típus: csöves és tálcás

A tálcás kontakt berendezés



- 10-50 cm vastag kontakt massa
- 4-6 db katalizátorréteg
- Első néhány „előkontakt”, többi opt. hőm.-en dolgozó „utókontakt”
- Korszerű kontakt kemencében 98-98,5%-os átalakulás várható!

- SO_3 közvetlenül nem nyelethető (nem abszorbeáltható) el vízben!!! Heves, exoterm reakció, a keletkező kénsav-köd kezelése veszélyes és bonyolult!
- SO_3 -ot tömény kénsavban (min. 98%) nyeletik el, víz hozzáadásával állítják be a termék koncentrációját.
- Az elnyeletés sebessége függ az elnyelető sav koncentrációjától, hőmérséklettől, elnyeletés sebességétől.
- A folyamat során, dikénsav (óleum) is keletkezik: $H_2S_2O_7$



- Az óleumhoz vizet adagolva kénsav keletkezik:

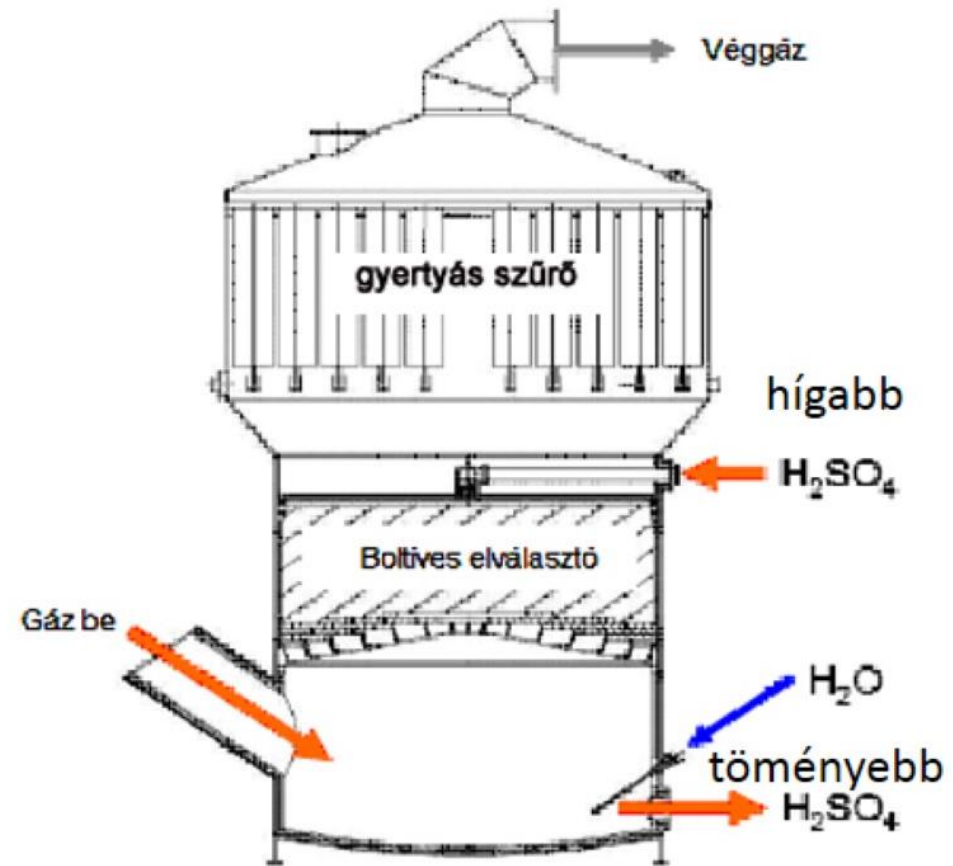


- Elnyeletést 60-80 °C-on végzik

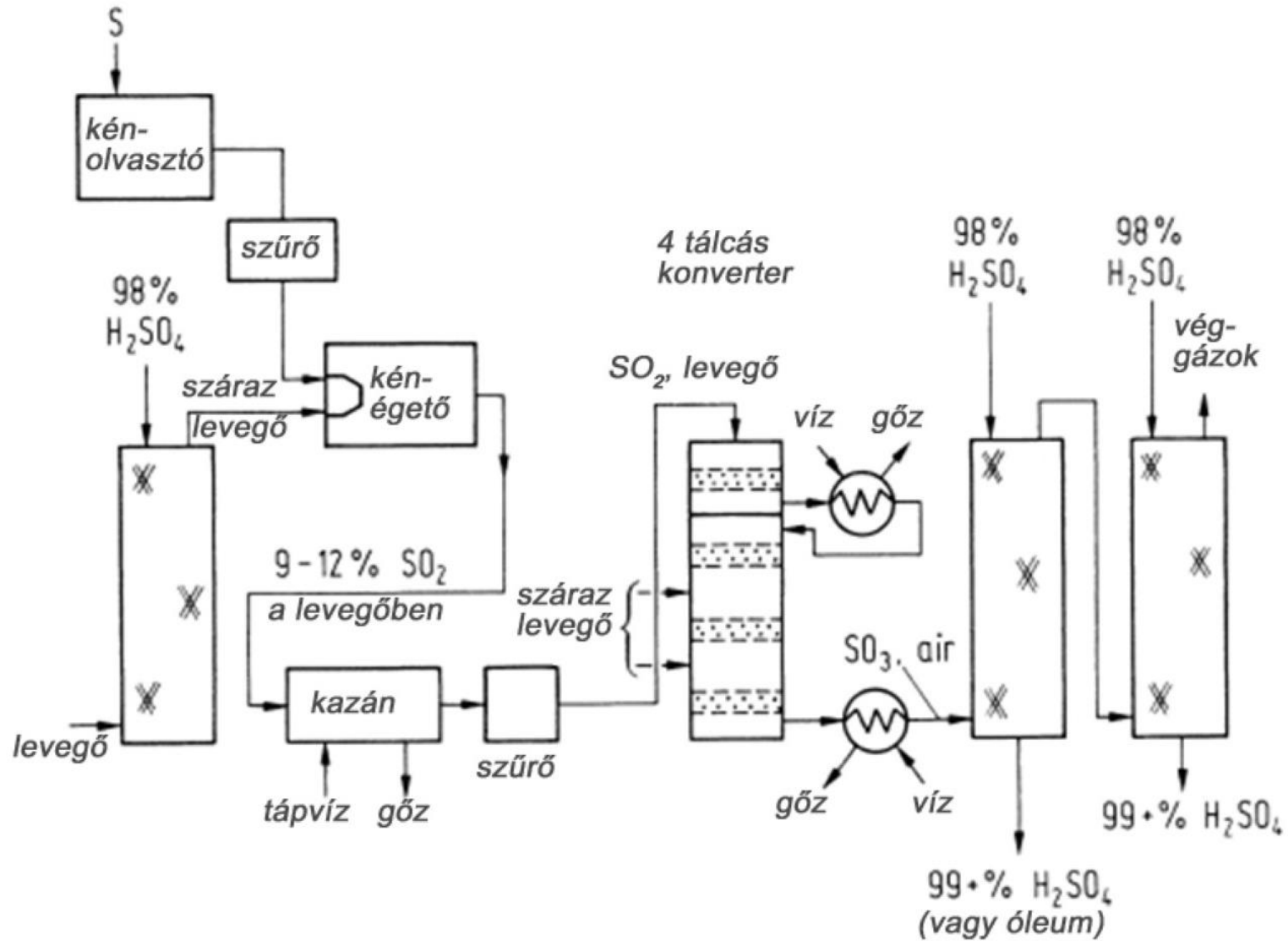
A végabszorber

Az abszorpció hatásfoka függ:

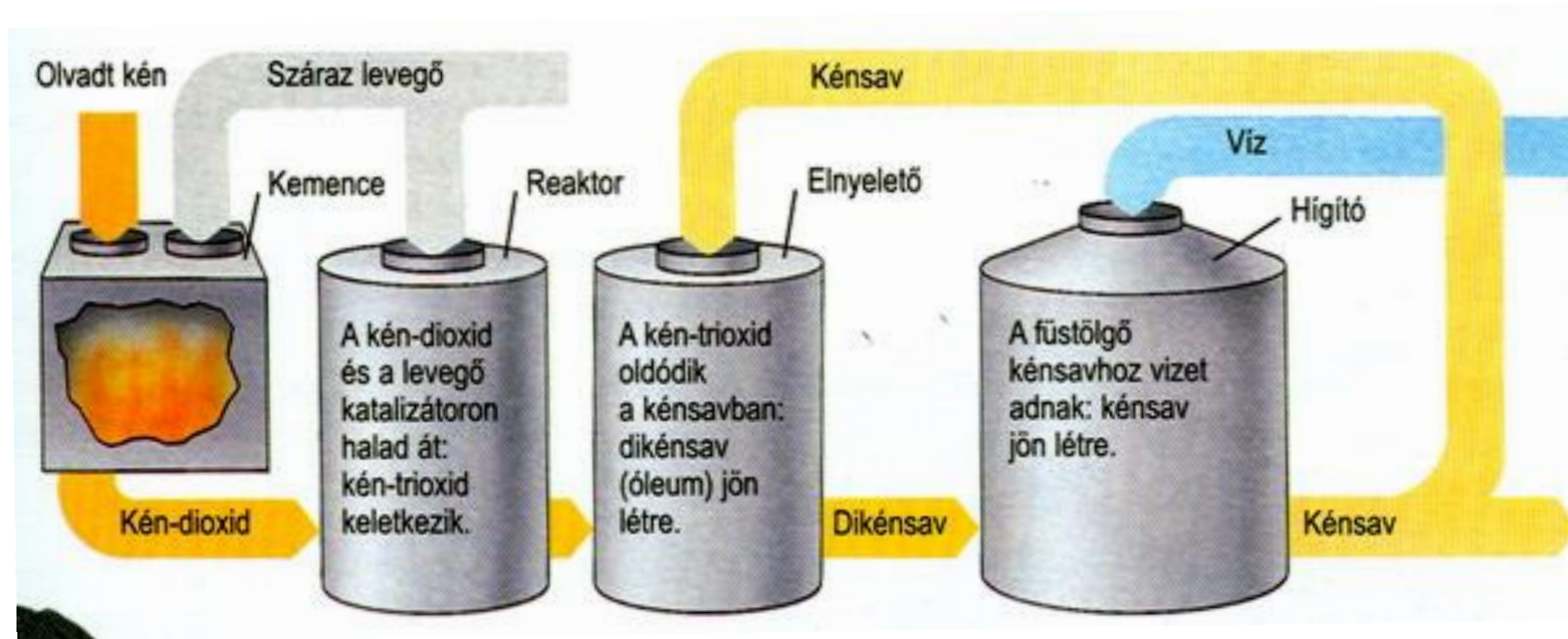
- Az elnyelő folyadék H_2SO_4 koncentrációjától
- A folyadék hőmérsékletétől (70-120 °C)
- A sav elosztás minőségétől
- A nyersgáz nedvességtartalmától
- A savkőd szűrésétől
- A belépő gáz hőmérsékletétől
- Egyen/vagy ellenáram alkalmazásától



Elemi kén nyersanyagot alkalmazó kénsavgyártás



Elemi kén nyersanyagot alkalmazó kénsavgyártás



Kontakt kénsavgyártás nedves katalízissel

- Haldor Topsøe (dán vegyipari vállalat) által kidolgozott technológia.
- 1980-as években szabadalmaztatták az eljárást.
- A kénsav mellett a nagy nyomású (HP) vízgőz is termékként említhető.
- 1 t kénsav → 2-3t HP gőz

WSA (Wet gas Sulphuric Acid) a konvencionális kénsavgyártási eljárásokkal szemben a kéntartalmú gázokat nedvességtartalmukkal együtt kezeli. Nem szükséges ezért az SO₃ előállítása előtt hűteni és kondenzáltatni a nedvességet és gázokat, így nem keletkezik folyékony hulladék, nincs savvesztés, hűtővízigény és hővesztés.

A WSA folyamat alapvetően a következő lépéseket tartalmazza:

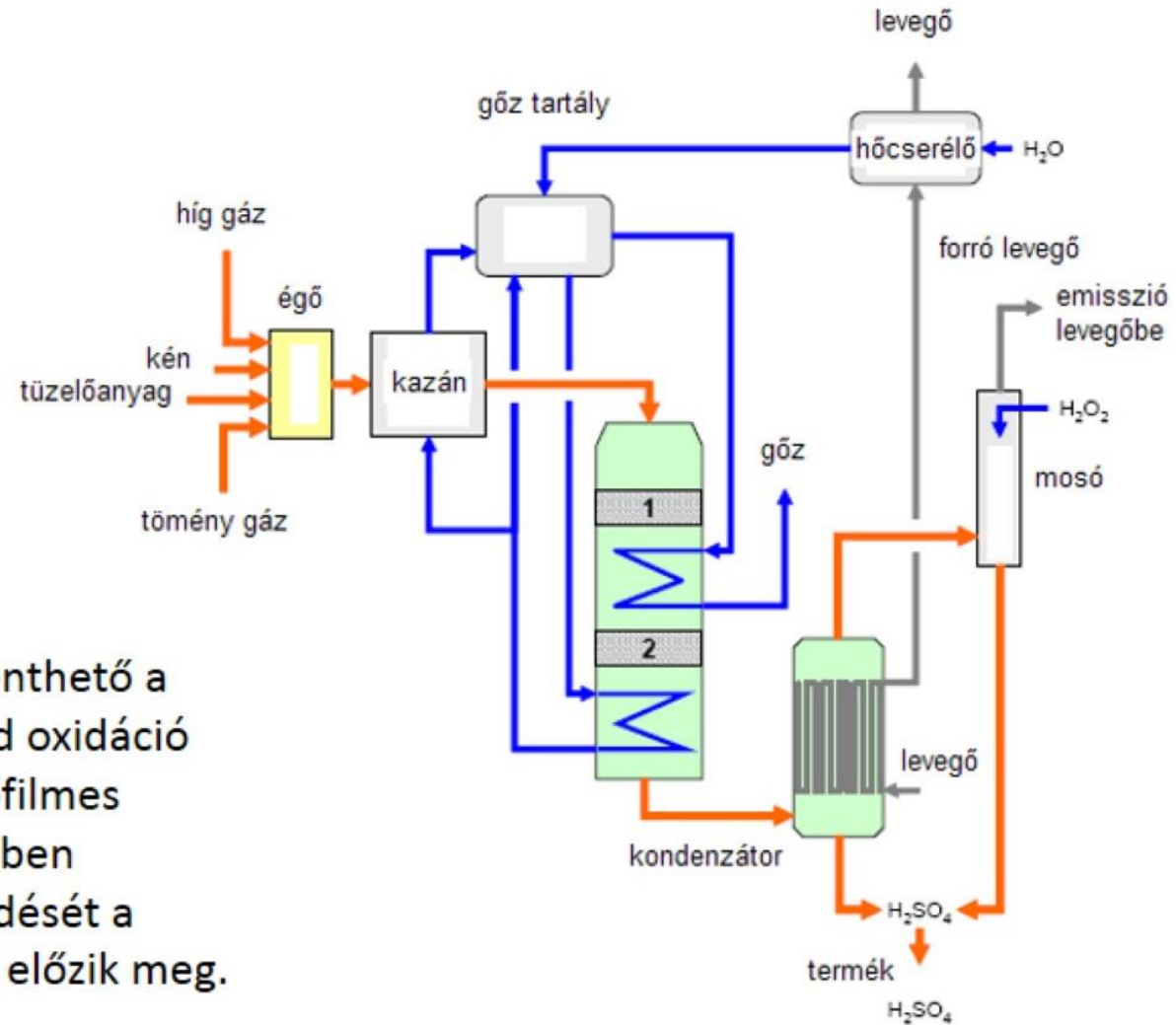
- A kéntartalom égetése SO₂ gázzá (SO₂ alapanyag kivételével),
- a keletkezett gáz felmelegítése vagy lehűtése a reakció hőmérsékletére,
- SO₂ konverziója SO₃ gázzá,
- Az SO₃ GÁZ hidratálása H₂SO₄ gázzá,
- A H₂SO₄ lekondenzáltatása a WSA kondenzáló reaktorban.

Például H₂S nyersanyag esetén:

Égetés	$\text{H}_2\text{S} + \frac{3}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$	+ 518 kJ/mol
Oxidáció	$\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3$	+ 99 kJ/mol
Hidratálás	$\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (gas)}$	+ 101 kJ/mol
Kondenzáció	$\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (gas)} + 0.17 \text{ H}_2\text{O (gas)} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (liq)}$	+ 69 kJ/mol
DeNOx	$\text{NO} + \text{NH}_3 + \frac{1}{4} \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \frac{3}{2} \text{H}_2\text{O}$	+ 410 kJ/mol

Kontakt kénsavgyártás nedves katalízissel

- A nedves **kontakt eljárás** nagyobb töménységű H_2SO_4 előállítására szolgál kisebb SO_2 tartalmú gázokból.
- A képződött H_2SO_4 -at két lépésben kondenzáltatják, egy nagy hőmérsékletű venturi kondenzátorban (ez 93 %-os H_2SO_4 -t ad) és kondenzáló toronyban (ez 70 – 80 % H_2SO_4 -t ad)
- A **Topsøe WSA** eljárásával csökkenthető a kénsav köd képződés. A kéndioxid oxidáció után az SO_3 tartalmú gázokat esőfilmes bepárlóban kondenzáltatják, amiben üvegcsövek vannak. A köd képződését a precíz hőmérséklet szabályzással előzik meg.



A kénsavgyártás környezeti hatásai

- A kénsavgyártás a legnagyobb egyedi vegyi anyag technológia, ezért környezeti hatásai már csak a volumenénél fogva is jelentősek, különösen fontosak a kibocsátásai, mert savas gázokról és adott esetben mérgező fémekről van szó.
- A korszerű kénsav gyárak ezzel szemben minimális emisszióval dolgoznak, mert kialakultak azok a megoldások, amelyek lehetővé teszik a kénoxidok kibocsátásának nagyon alacsony szintjét.

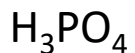
BAT (*best available technique*) megoldások a kénsavgyártás folyamatában (a környezeti hatások mérséklése érdekében)

- dupla kontakt/dupla abszorpció,
- egyszeres kontakt/dupla abszorpció,
- 5. katalizátorágy beiktatása,
- Cs-mal promóteált katalizátor használata,
- áttérés egyszeresről kétszeres abszorpcióra,
- nedves vagy kombinált nedves/száraz eljárás,
- a katalizátor rendszeres ellenőrzése, különösen az első katalizátor ágyon,
- téglá-íves konverterek cseréje saválló acél reaktorokra,
- nyers gáz tisztítás metallurgiai üzemek esetén,
- javított levegő szűrés, kétlépcsős szűrés kén égetésnél,
- kén javított szűrése, utószűrők használata,
- hőcserélők hatásfokának ellenőrzése,
- véggáz mosás, melléktermékek visszaforgatásával,
- kéndioxid szint folyamatos mérése,
- kis szennyezést tartalmazó kén használata,
- bemenő gáz és égést tápláló levegő megfelelő szárítása,
- nagyobb kondenzációs felület használata, nedves eljárásnál,
- sav megfelelő elosztatása és recirkulációs sebessége,
- nagy teljesítményű gyertyás szűrők használata abszorpció után,
- az abszorber sav koncentrációjának és hőmérsékletének ellenőrzése,
- visszanyerési és ártalmatlanítási technikák alkalmazása a nedves eljárásban.

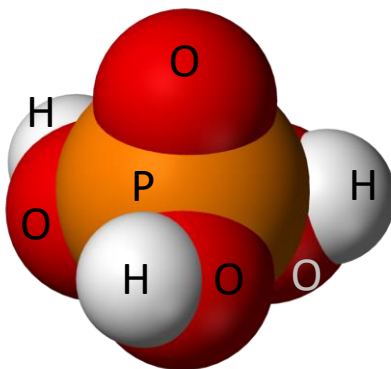


A szerves vegyipar ágazatai Foszforsavgyártás

A foszforsav



„ortofoszforsav”



korrozív



Változatai:

- **ortofoszforsav:** H_3PO_4
- **foszforossav:** H_3PO_3
- **hipofoszforossav :** H_3PO_2
- **hipofoszforsav :** $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$
- **pirofoszforsav (difoszforsav):** $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$
- **metafoszforsav:** HPO_3

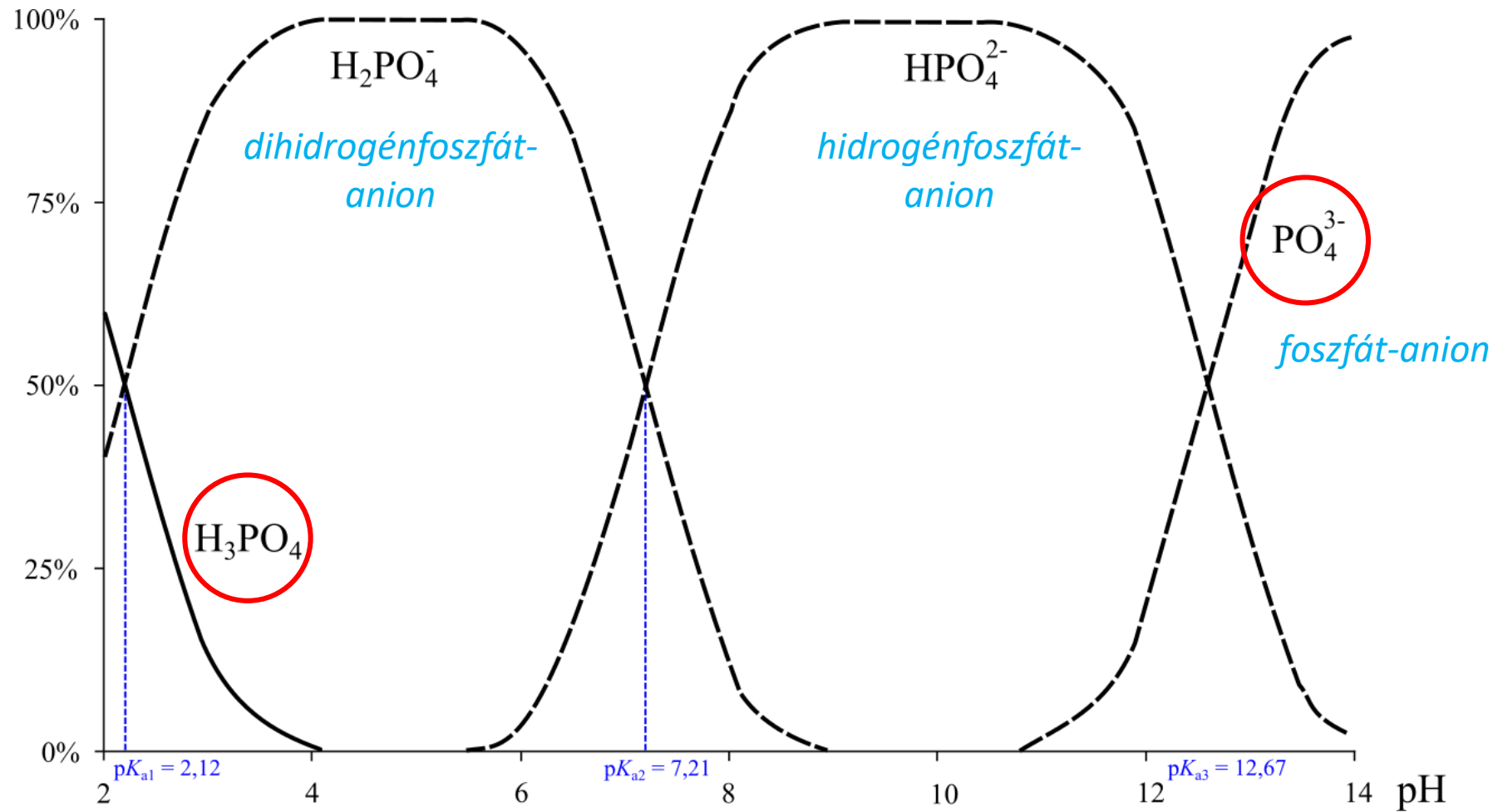
Tulajdonságai

- színtelen
- maró hatású
- nagy sűrűségű folyadék
- háromértékű sav
- vízzel korlátlanul elegyedik
- sói a foszfátok
- vízmentes állapotban erősen higroszkópos
- kereskedelmi forgalomba 83-90%-os oldata kerül

Felhasználása

- élelmiszeripari adalék (E338), tartósítószer, savanyúságot szabályzó (pl. kóla, Fanta, stb.), antioxidáns
- foszfát műtrágyák gyártásához (főleg USA)
- mosószergyártás
- rozsdeltávolítók, passziváló anyag vas és cink esetében (korrózió védelem)
- fog-gyógyászatban foszfátcement ($\text{ZnO} + 10\% \text{MgO}$ összekeverve H_3PO_4 -val \rightarrow kristályos $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$)
- pH-puffer oldatok készítése (foszfátpuffer)

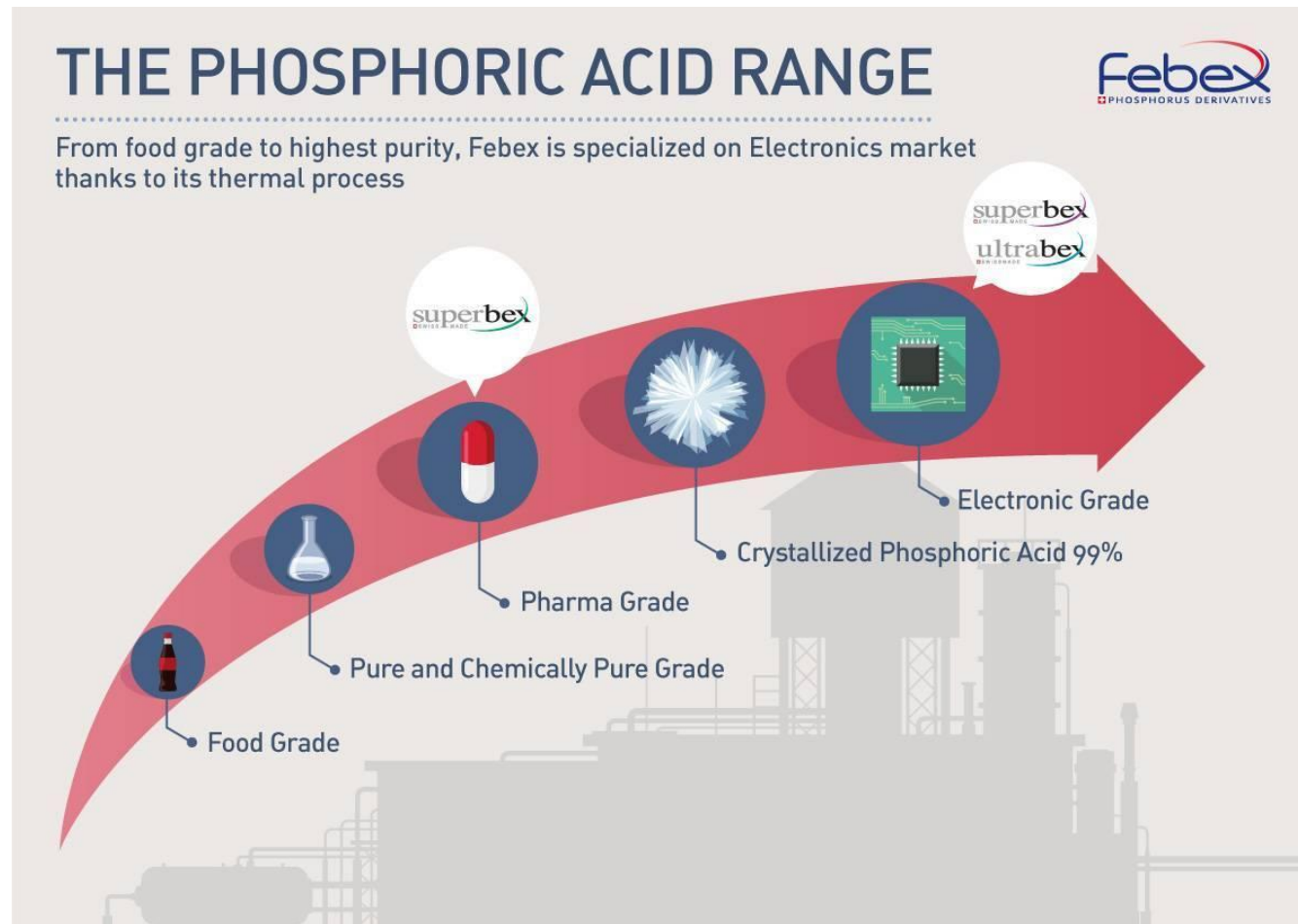
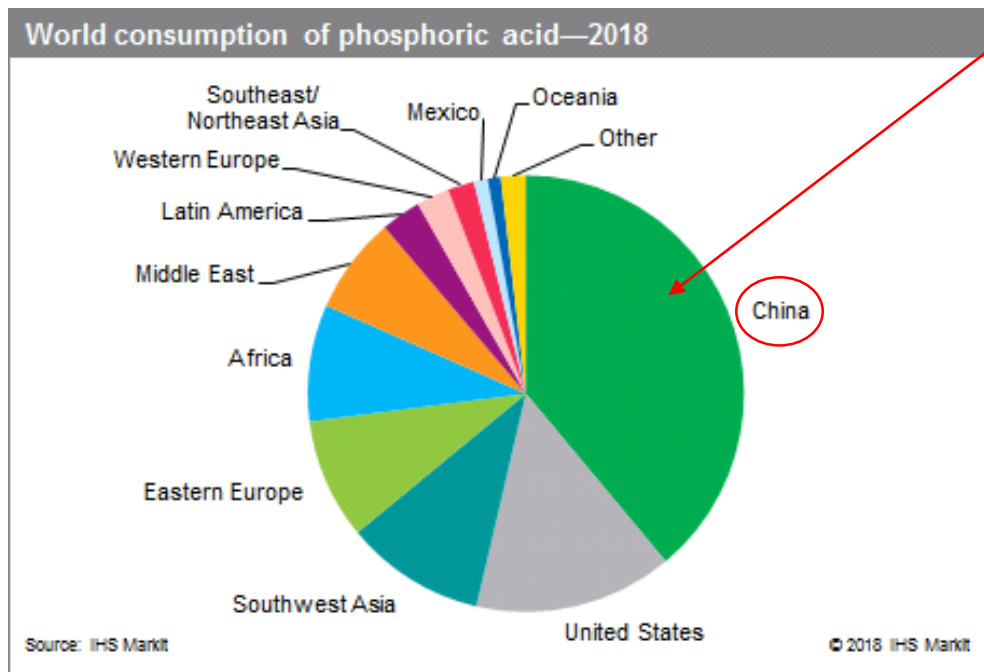
A foszforsav háromértékű sav



A foszforsav deprotonálódása (disszociációja) a pH érték függvényében

A foszforsav világszíci helyzete

Kína (Dél-Korea, Japán, Taiwan)



Elektronikai ipar komoly fellelvővé női ki magát!

Electronic Grade Phosphoric Acid – nagytisztaságú foszforsav

- Nagytisztaságú H_3PO_4 , 79-86% savtartalommal
- ppm tartományban egyéb szennyezők, pl. vas
- Speciális vegyszer az elektronikai ipar igényeinek kiszolgálására
- Mikroelektronikai ipar használja, mint tisztítószer
- IC gyártás - VLSI (very-large-scale-integration) technológia
- Nagyméretű LCD kijelzők gyártása
- IC-k, chip-ek nedves maratásához és nedves tisztításához használják
- Szubsztrát tisztítás rétegleválasztás (coating), maratás (etching), félvezető filmek megmunkálása (etching), litográfiai lépéseket megelőzően vagy Si-waferek feldolgozása során
- Az elektronikai tisztaságú H_3PO_4 felhasználása az elektronikai alkalmazásokban nagyban függ annak fém szennyezésétől és szilárd részecske tartalmától (minőségétől)

Electronic Grade Phosphoric Acid – nagytisztaságú foszforsav

- Az $EG\ H_3PO_4$ gyártásához felhasználható:
 - nagy tisztaságú foszfor (P)
 - nagy tisztaságú foszfor-triklorid (PCl_3)
 - nagy tisztaságú foszfor-oxiklorid (foszforil-klorid, $POCl_3$)

Előállítás nagy tisztaságú foszforból:

Vörös vagy fehérfoszfor égetése tiszta levegőben P_2O_5 -dá, majd a keletkezett P_2O_5 füstbe nagytisztaságú vizet permeteznek $\rightarrow EG\ H_3PO_4$

Az $EG\ H_3PO_4$ magas hozzáadott érték termékké (*high value-added product*) vált Kínában. Dél-Korea, Japán és Taiwan is jelentős felvevői az $EG\ H_3PO_4$ -nak.

Ennek legfőbb oka az elektronikai- és a félvezető ipari termékek iránti egyre növekvő kereslet!

Electronic Grade Phosphoric Acid – nagytisztaságú foszforsav

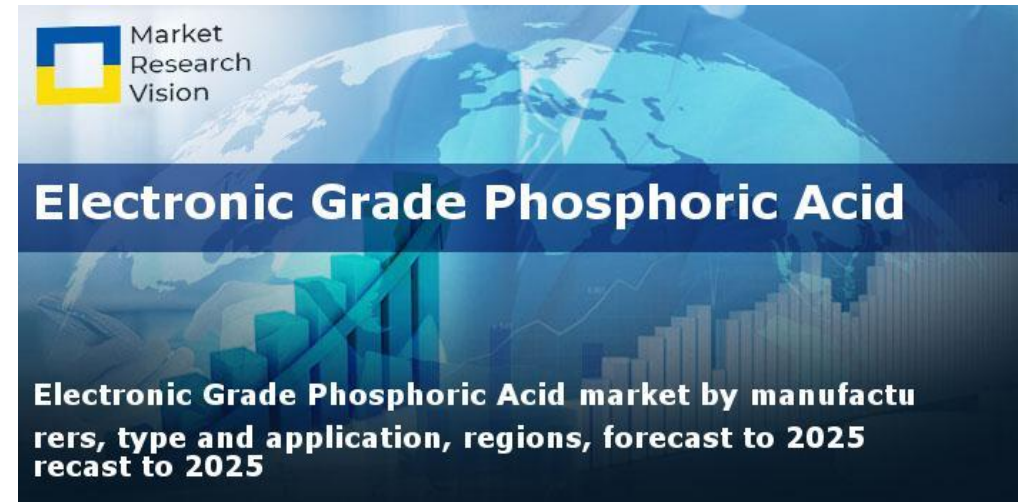
Az $EG H_3PO_4$ használatának előnyei:

- Magasabb produktivitás az IC gyártás során (kevesebb hibás termék)
- Javult elektronikai teljesítményű alkatrészek/komponensek gyártása
- Megbízhatóbb és jobb minőségű LCD-k

Az $EG H_3PO_4$ használatának volumene párhuzamosan nő az elektronikai iparral.

Főbb előállítók: USA, Japán, Dél-Korea

A kínai PV panel gyártás, és elektronikai ipar robbanásszerű növekedésének/terjeszkedésének köszönhetően nagyban megnőtt az $EG H_3PO_4$ iránti kereslet.



<http://marketresearchpioneer.com/2019/08/05/electronic-grade-phosphoric-acid-market-by-manufacturers-type-and-application-regions-forecast-to-2025/>

<https://www.newdailyherald.com/2019/04/09/electronic-grade-phosphoric-acid-market-by-current-scenariokey-vendors-growth-rate-2028/>

A foszforsav gyártása

- Foszforsavat iparilag csonthamuból (kénsavas feltárással) állítottak elő iparilag (történeti jelentőségű)
- Foszfor + salétromsav (történeti jelentőségű, nem alkalmazzák)
- Foszfor ipari gyártása lehetővé tette az abból készítendő H_3PO_4 közvetlen előállítását

1) Nyersfoszfátok kénsavas feltárása (nedves eljárás)

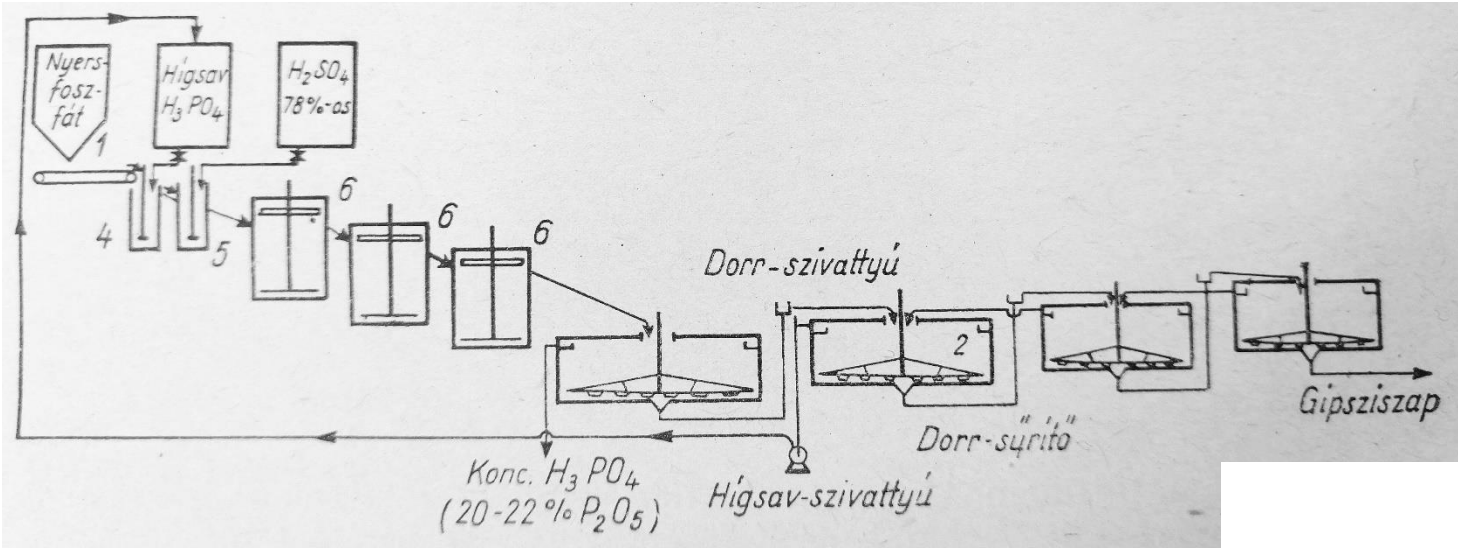


A nyersfoszfát fluorid (F^-) és kovasav tartalma ($[\text{SiO}_x(\text{OH})_{4-2x}]_n$, pl. metakovasav (H_2SiO_3), ortokovasav (H_4SiO_4)) a feltárás során H_3SiF_6 -dá alakul, mely szennyezi a készített foszforsavat!

Oldott szennyezésként maradnak vissza a nyersfoszfát Al- és Fe-vegyületei!

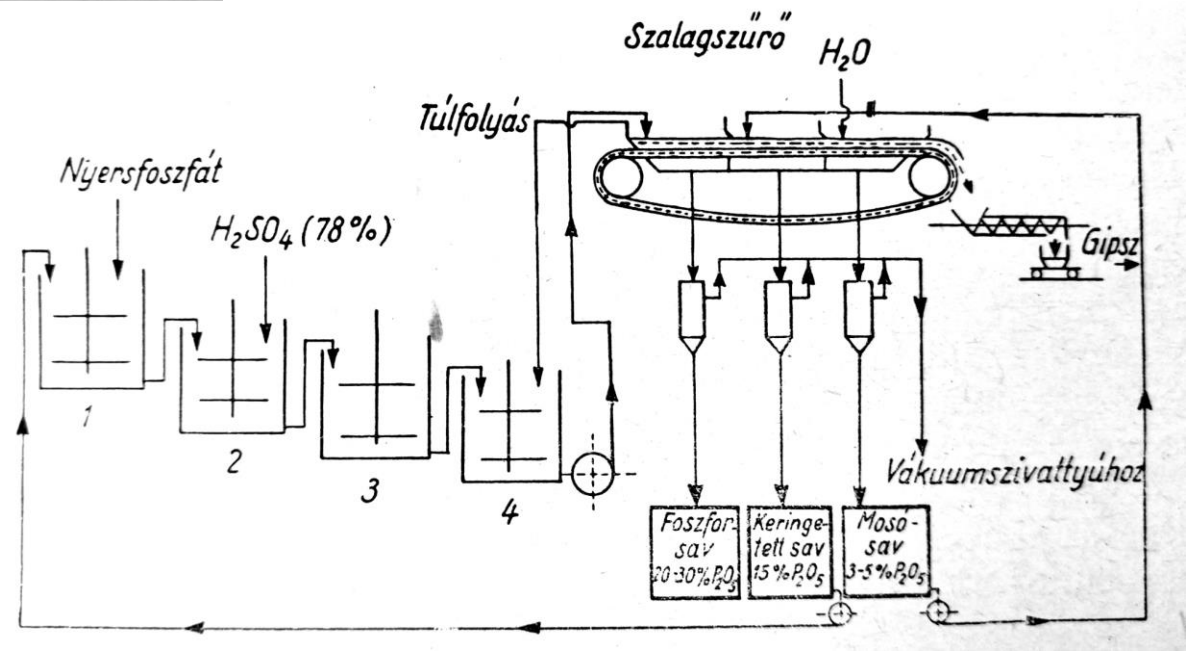
Az egyes előállítási eljárások a gipsz csapadék eltávolításának technikájában különböznek.

A foszforsav gyártása



Foszforsav előállítása folyamatos ülepítéssel

Foszforsav előállítása szűrési eljárással



A foszforsav gyártása

2) Foszforsav előállítása elemi foszforból

- Elemi foszforból előállítható nagytisztaságú, szennyeződésektől mentes H_3PO_4

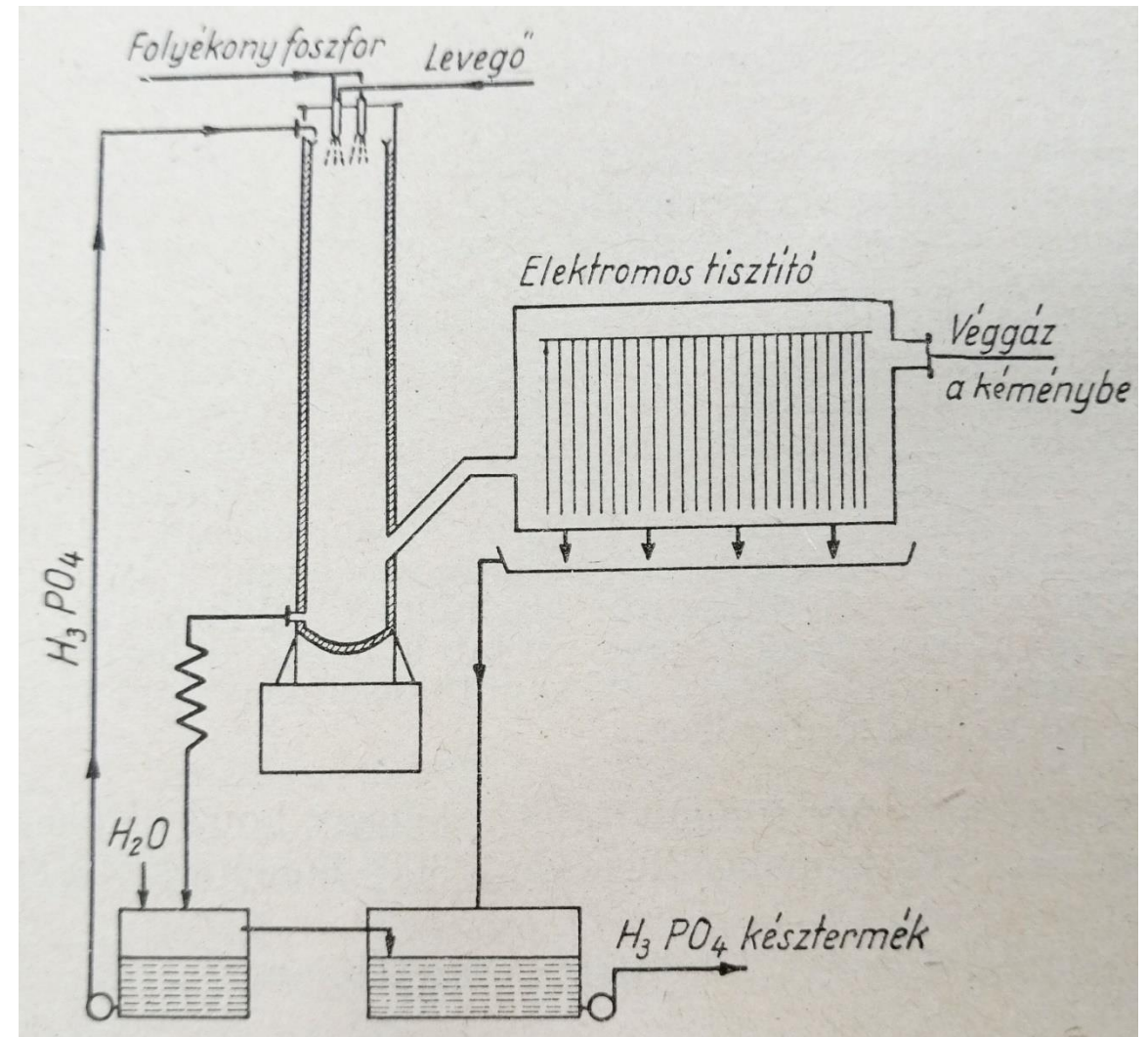


Egylépcsős eljárás:

- foszforkemencébe O_2 -t fúvatnak be (P és CO elreagál)
- P_2O_5 tartalmú torokgáz kő bélésű toronyban elnyeletik
- Elnyeletésre felül híg foszforsavat permeteznek be
- A toronyból távozó gáz P_2O_5 ködöt tartalmaz, ezt nagyfeszültségű elektromos portalanítókkal távolítják el

Kétlépcsős eljárás:

- Első lépcső foszfor előállítás
- Második lépésben elégetik a foszfort erre épített készülékben
- 3-4 m átm., 8 m magas gumi bevonattal, saválló téglával bélelt vastorony
- A torony tetején 6-8 égőfej segítségével égetik el a sűrített levegővel porlasztott folyékony foszfort
- Felül bepermetezik az elnyelető foszforsavat (gyűrűs kialakítású porlasztó)
- A torony alján kilép a meleg (80-90 °C-os), igen tiszta és koncentrált (85%) foszforsav termék
- Az el nem nyeletett elégetett foszfor (P_2O_5) elektromos gáztisztítóban csapódik le



Foszforégető készülék