

ПРОФТЕХОБРАЗОВАНИЕ



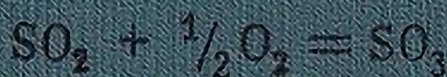
ХИМИЯ

А.Г. АМЕЛИН, Е.В. ЯШКЕ

# ПРОИЗВОДСТВО



# СЕРНОЙ



# КИСЛОТЫ



А. Г. АМЕЛИН, Е. В. ЯШКЕ

# ПРОИЗВОДСТВО С Е Р Н О Й К И С Л О Т Ы

Одобрено Ученым советом Государственного комитета Совета Министров СССР по профессионально-техническому образованию в качестве учебника для профессионально-технических учебных заведений

МОСКВА «ВЫСШАЯ ШКОЛА» 1974

<https://www.twirpx.org> & <http://chemistry-chemists.com>

6C9.8  
A61

Амелин А. Г., Яшке Е. В.

A61 Производство серной кислоты. Учебник для проф.-техн.  
учебн. заведений. М., «Выш. школа», 1974.  
220 с. с ил.

В учебнике приведены основные свойства серной кислоты, даны физико-химические основы всех стадий процесса ее получения. Подробно и с использованием новых достижений теории и практики описаны технологические схемы процессов получения серной кислоты из различных видов сырья контактным и нитрозным способами.

А  $\frac{31407-062}{052(01)-74}$  100—74 ПТ

6C9.8

## ВВЕДЕНИЕ

Ни одна отрасль промышленности практически не может обойтись без серной кислоты. Особенно широко серная кислота применяется в химической промышленности, поэтому ее часто справедливо называют «хлебом» химии.

Основным потребителем серной кислоты в нашей стране является производство минеральных удобрений. На него расходуют свыше 40% всей вырабатываемой серной кислоты. Например, для получения 1 т суперфосфата расходуется около 350 кг, а 1 т сульфата аммония — около 750 кг серной кислоты. К 1975 г. производство минеральных удобрений в нашей стране запланировано увеличить до 90 млн. т; естественно, что это потребует дальнейшего увеличения производства серной кислоты.

Значительное количество серной кислоты используется в производстве искусственного волокна, органических промежуточных продуктов и красителей, дымообразующих и взрывчатых веществ. Она применяется в нефтяной, металлургической, металлообрабатывающей, текстильной, кожевенной и других отраслях промышленности. Серную кислоту часто используют в качестве осушивающего и водоотнимающего средства.

Только с 1950 по 1970 г. производство серной кислоты в СССР возросло примерно в 5,5 раза, а в 1975 г. оно должно составить около 20 млн. т.

Наша страна по производству серной кислоты занимает первое место в Европе и второе место в мире (после США).

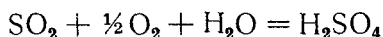
Развитие производства серной кислоты в настоящее время идет по линии строительства мощных систем, усовершенствования схем производства, интенсификации технологии процесса и аппаратуры, использования для получения серной кислоты серы, содержащейся в отходах различных производств. Большое внимание уделяется расширению ассортимента продукции сернокислотных заводов и повышению ее качества.

Одной из важнейших задач является автоматическое регулирование процесса производства серной кислоты, что в большой мере определяет технический уровень производства. Имеющийся опыт автоматизации отдельных узлов сернокислотного процесса позволяет утверждать, что возможно и целесообразно создавать цеха-автоматы.



Для производства серной кислоты используется довольно широкий ассортимент сырья. Так, наряду с серным колчеданом применяют серу, отходящие серосодержащие газы цветной металлургии, сероводород, гипс, фосфогипс, отработанную серную кислоту и др. Из всех этих видов сырья все возрастающее значение имеют отходящие серосодержащие газы.

Серную кислоту получают из сернистого ангидрида  $\text{SO}_2$  путем окисления его кислородом и последующего присоединения воды:



В обычных условиях реакция окисления сернистого ангидрида протекает очень медленно, поэтому в промышленности для ускорения процесса проводят эту реакцию на катализаторе или применяют в качестве передатчика кислорода нитрозу. В зависимости от этого различают контактный и нитрозный (башенный) способы производства серной кислоты.

В этом учебнике изложены основные технологические процессы получения серной кислоты, описано аппаратурное оформление всех стадий процесса, рассмотрены новые направления в развитии сернокислотной промышленности. В конце каждой главы имеются контрольные вопросы и задачи, а в тексте приведены примеры некоторых расчетов, что поможет лучше усвоить учебный материал.

## ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О СЕРНОЙ КИСЛОТЕ

## § 1. Применение серной кислоты

Как уже упоминалось, основная часть серной кислоты потребляется для изготовления удобрений. Для питания растений особенно нужны фосфор и азот. Природные фосфорные соединения (апатиты и фосфориты) содержат фосфор в виде нерастворимого соединения — трикальцийфосфата  $\text{Ca}_3\text{PO}_4$ . При воздействии на апатиты и фосфориты серной кислотой получают кислые соли фосфорной кислоты: дикальцийфосфат  $\text{CaHPO}_4$ , растворимый в слабых органических кислотах почвы, и монокальцийфосфат  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ , растворимый в воде. Фосфор растворимых соединений усваивается растениями. Монокальцийфосфат является основной частью удобрения суперфосфата. Дикальцийфосфат называют преципитатом.

Азотные удобрения получают при взаимодействии серной кислоты с аммиаком; образующееся соединение называют сульфатом аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

Удобрения, содержащие аммоний и фосфор вместе, называются аммофосами.

Серную кислоту используют для получения солей различных металлов. Оба иона водорода молекулы  $\text{H}_2\text{SO}_4$  легко обмениваются на ион металла. При взаимодействии металлов или их окислов с серной кислотой получаются соли, называемые сульфатами:  $\text{CaSO}_4$  — сульфат кальция,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  — сульфат натрия,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  — сульфат алюминия,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  — пентаводный сульфат меди (медный купорос),  $\text{ZnSO}_4$  — сульфат цинка (цинковый купорос),  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  — гептаводный сульфат железа (железный купорос).

Являясь сильной двухосновной кислотой, серная кислота способна вытеснять более слабые кислоты из их солей. На этом ее свойстве основано получение фосфорной, соляной, борной, плавиковой (фтористоводородной) и других кислот. Так, для получения соляной кислоты нагревают смесь хлорида натрия  $\text{NaCl}$  с концентрированной серной кислотой. Выделяющийся при этом хлористый водород  $\text{HCl}$  растворяют в воде и получают соляную кислоту. В качестве побочного продукта образуется сульфат натрия. Для производства фосфорной кислоты  $\text{H}_3\text{PO}_4$  трикальцийфосфат обрабатывают раствором серной кислоты. При этом кроме фосфорной кислоты получается еще гипс.

Важным свойством серной кислоты является ее гигроскопичность — способность хорошо поглощать воду. Это используют в промышленности для осушки газа, а также для концентрирования азотной кислоты. При концентрировании азотной кислоты ее смешивают с концентрированной серной кислотой. Серная кислота отнимает воду, разбавляясь при этом до содержания  $\text{H}_2\text{SO}_4$  70—75%, а азотная кислота концентрируется. Разделяют кислоты отгонкой азотной кислоты при нагревании. Разбавленную серную кислоту после упар-

ривания (до 93 %-ной) повторно используют для концентрирования азотной кислоты.

В нефтяной промышленности серную кислоту применяют для очистки нефтепродуктов от сернистых и непредельных органических соединений, в металлообрабатывающей промышленности — для обработки (травления) металлических поверхностей перед покрытием хромом, никелем, медью и др. Серную кислоту применяют также в металлургической промышленности, текстильной, кожевенной, в органической химии (в процессе нитрования органических соединений и в органическом синтезе), деревообрабатывающей промышленности (при переработке древесины в этиловый спирт) и многих других отраслях промышленности.

## § 2. Способы производства серной кислоты

Серную кислоту получали в небольших количествах (в основном для медицинских целей) еще в XV в. путем нагревания смеси серы и селитры в больших сосудах, стенки которых смачивали водой.

В XVIII в. в Англии был построен первый сернокислотный завод. Выделяющиеся при нагревании смеси серы и селитры газы поглощались водой с образованием серной кислоты в свинцовых камерах, поэтому способ получил название *камерного*. Первая камерная система в нашей стране была пущена в 1806 г. В начале XX в. вместо свинцовых камер стали в промышленных масштабах применять башни с насадкой; такой способ производства серной кислоты с использованием окислов азота стали называть *башенным*. Камерные системы были вытеснены башенными вследствие своей малой интенсивности, низкой концентрации получаемой кислоты (около 65%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), большого расхода на строительство камер дефицитного материала — свинца, а также необходимости в больших помещениях.

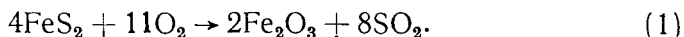
Получение серной кислоты в камерных и башенных системах является *нитрозным процессом*.

В 1831 г. англичанином П. Филипсом был предложен метод непосредственного окисления сернистого ангидрида кислородом на платиновом катализаторе. Это и положило начало *контактному способу* получения серной кислоты. Однако широкое распространение нового способа долгие годы тормозилось главным образом из-за того, что не были установлены причины отравления платинового катализатора. В начале XX в. эта проблема была решена Р. Книтчем (в Германии), он же разработал метод очистки обжигового сернистого газа от вредных примесей в промышленных условиях. В результате этих работ контактный способ производства серной кислоты получил широкое распространение.

Контактным способом получают концентрированную серную кислоту и олеум, необходимые для многих потребителей. Другим важным достоинством этого способа является возможность получения очень чистой кислоты, требующейся, в частности, для текстильной промышленности. Так как башенная кислота содержит около

75 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  примеси окислов азота и значительный твердый остаток, она не может конкурировать с контактной серной кислотой. Поэтому в настоящее время около 80 % всей получаемой в мире серной кислоты производят контактным способом.

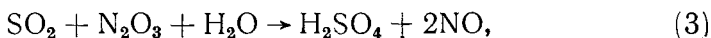
Сернистый ангидрид  $\text{SO}_2$  для производства серной кислоты получают обжигом серы или природных соединений ее с металлами. Например, при обжиге серного колчедана  $\text{FeS}_2$  происходит окисление железа и образуется сернистый ангидрид:



Для получения серной кислоты необходимо предварительно окислить сернистый ангидрид до серного ангидрида. Однако, как уже упоминалось (см. стр. 6), реакция окисления идет очень медленно и ее ускоряют или путем применения катализатора (контактный способ) или путем использования окислов азота в качестве передатчиков кислорода (нитрозный способ).

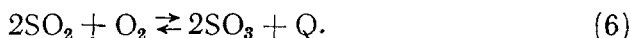
В нитрозном способе для окисления  $\text{SO}_2$  применяют эквимолекулярную смесь  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$  ( $\text{N}_2\text{O}_3$  — азотистый ангидрид).

Отдавая свой кислород сернистому ангидриду,  $\text{NO}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}_3$  восстанавливаются до окиси азота  $\text{NO}$ . Окись азота окисляется далее кислородом воздуха вновь до  $\text{NO}_2$ , и смесь  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$  возвращается в процесс. При помощи химических реакций нитрозный процесс может быть выражен следующим образом:



Существенным недостатком башенной системы являются потери окислов азота из-за неполного возвращения их в процесс. Чтобы восполнить эти потери, в башенную систему вводят азотную кислоту  $\text{HNO}_3$ , которая при разложении дает окислы азота. Расход 100 %-ной азотной кислоты составляет 10—15 кг на 1 т получаемой башенной кислоты, что существенно увеличивает ее себестоимость. Выброс в атмосферу окислов азота, происходящий при работе башенной системы, загрязняет окружающую среду и поэтому недопустим. Присутствие в отходящих газах двуокиси азота придает газу рыжевато-бурую окраску, поэтому отходящие газы башенных систем называют «лисий хвост».

Сущность контактного способа состоит в том, что сернистый ангидрид окисляется до серного в присутствии катализатора при высокой температуре (440—550° C). Реакция идет с выделением тепла:



Поэтому для поддержания в контактном аппарате нужной температуры не требуется затрачивать топлива, т. е. процесс окисления на катализаторе сернистого ангидрида до серного *автотермичен*.



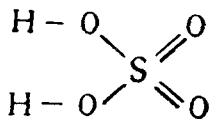
Образующийся серный ангидрид приводится в соприкосновение с 98,3%-ной серной кислотой. При этом серный ангидрид взаимодействует с водой, имеющейся в кислоте, и концентрация кислоты повышается. Для поддержания концентрации поглощающей кислоты на уровне 98,3%-ной в систему добавляют воду. Если подачу воды ограничить, то увеличение концентрации кислоты будет продолжаться и превысит 100%. В этом случае серная кислота содержит, как принято говорить, свободный серный ангидрид. Такая кислота называется *олеумом* (или «дымящей» серной кислотой). Состав олеума можно записать формулой  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{SO}_3$ . Коэффициент  $n$  указывает количество серного ангидрида, растворенного в серной кислоте, и выражается обычно в весовых процентах. В промышленности выпускают олеум с содержанием свободного серного ангидрида 18,5—20%. Добавляя к олеуму воду, можно получить кислоту любой концентрации. Это особенно ценно при необходимости перевозить серную кислоту на далекие расстояния.

В качестве катализатора сейчас используют ванадиевый, заменивший применявшийся ранее платиновый. Ванадиевый катализатор (ванадиевая контактная масса) более стоек по отношению к ядам, содержащимся в газах и отравляющим контактную массу, а кроме того, он намного дешевле платинового.

### § 3. Свойства серной кислоты и олеума

**Общие сведения.** Химический состав серной кислоты выражается

формулой  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Валентно-структурная формула ее



Молекулярный вес серной кислоты 98,08. Молекула безводной серной кислоты (моногидрат) представляет собой соединение одной молекулы серного ангидрида с одной молекулой воды. Если в смеси на 1 моль  $\text{SO}_3$  приходится больше 1 моль воды, то такая смесь называется водным раствором серной кислоты. Если на 1 моль воды приходится больше, чем 1 моль  $\text{SO}_3$ , то такая смесь называется олеумом. Она содержит свободный серный ангидрид. Водные растворы серной кислоты характеризуют процентным содержанием  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или  $\text{SO}_3$ , а олеум — процентным содержанием свободного  $\text{SO}_3$  (сверх 100%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) или общим процентным содержанием  $\text{SO}_3$ .

Безводная серная кислота содержит 100%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или 81,63%  $\text{SO}_3$  и 18,37%  $\text{H}_2\text{O}$ . Это бесцветная маслянистая жидкость, не имеющая запаха, с температурой кристаллизации 10,45°С. Температура кипения безводной серной кислоты при давлении 760 мм рт. ст. соответствует 296,2°С. Плотность при 20°С составляет 1,8305 г/см<sup>3</sup>.

С водой и серным ангидридом серная кислота смешивается в любых пропорциях, образуя соединения, свойства которых различаются в соответствии с данным составом кислоты. Так, состав сер-

ной кислоты, содержащей 84,5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (или 69,0%  $\text{SO}_3$ ), выражается формулой  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , температура кристаллизации 8,48° С, температура кипения при 760 мм рт. ст. 234,2° С. При содержании в кислоте 44,95% свободного  $\text{SO}_3$  составу ее соответствует формула  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3$ , температура кристаллизации этого соединения 35,85° С, температура кипения при 760 мм рт. ст. 90,5° С, и т. д.

На практике часто приходится делать пересчеты содержания  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на содержание  $\text{SO}_3$  и наоборот. Для таких пересчетов принимают следующие обозначения:  $A$  — общее содержание  $\text{SO}_3$  в водном растворе серной кислоты или в олеуме, %;  $B$  — содержание  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в водном растворе серной кислоты или в олеуме, %;  $B$  — содержание свободного  $\text{SO}_3$  в олеуме, %.

Затем значения  $A$ ,  $B$  и  $B$  рассчитывают по формулам:

$$A = 0,8163 B, \quad (7)$$

$$B = 1,225 A, \quad (8)$$

$$A = 81,63 + 0,1837 B, \quad (9)$$

$$B = 5,4438 (A - 81,63). \quad (10)$$

**Температура кристаллизации<sup>1</sup>.** На рис. 1 приведена кривая температуры кристаллизации серной кислоты. Она имеет шесть ветвей, каждая из которых обладает максимумом. Это указывает на то, что в кристаллическом состоянии существует шесть соединений серного ангидрида с водой, имеющих вполне определенный состав (табл. 1).

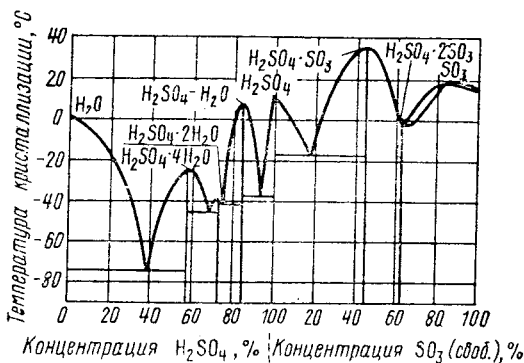


Рис. 1. Температура кристаллизации серной кислоты

Т а б л и ц а 1. Температура кристаллизации серной кислоты с водой и олеума различного состава

Состав соединения, соответствующего максимуму на кривой (см. рис. 1)	Содержание, %			Температура кристаллизации, °С
	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{SO}_3$ (общ.)	$\text{SO}_3$ (своб.)	
$\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	57,6	46,9	—	—28,36
$\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	73,2	59,8	—	—39,60
$\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	84,5	69,0	—	+ 8,48
$\text{H}_2\text{SO}_4$	100,0	81,6	—	+10,37
$\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3$	110,1	89,9	44,95	+35,15
$\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{SO}_3$	113,9	93,0	62,00	+ 1,20

<sup>1</sup> Температуры кристаллизации серной кислоты и олеума приведены в приложениях I и II.

Минимальную температуру кристаллизации имеют соединения серной кислоты с водой и олеумом следующего состава:

% $\text{H}_2\text{SO}_4$	Температура кристаллизации, °C	% $\text{SO}_3$ (своб.)	Температура кристаллизации, °C
38,0	— 74,5	18,1	— 2,8
68,3	— 45,7	61,8	+ 1,0
75,0	— 41,0	64,35	— 1,1
93,3	— 37,8		

Для устранения возможности кристаллизации серной кислоты при ее перевозке и хранении установлены нормы концентраций товарной серной кислоты, соответствующие минимальным температурам кристаллизаций. Значения таких концентраций кислоты приведены ниже:

	% $\text{H}_2\text{SO}_4$	% $\text{SO}_3$ (своб.)
Башенная кислота . . . . .	75	—
Контактная кислота . . . . .	92,5	—
Олеум . . . . .	104,5	20
Высокопроцентный олеум . . . . .	114,6	65

**Температура кипения<sup>1</sup> и давление паров.** На рис. 2 показана кривая зависимости температуры кипения серной кислоты от ее концентрации. С повышением концентрации водных растворов серной кислоты температура кипения повышается, достигая максимума (336,5° C) для 98,3%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а затем понижается.

Температура кипения олеума с увеличением содержания свободного  $\text{SO}_3$  снижается от 296,2° C при 0%  $\text{SO}_3$  до 44,7° C при 100%  $\text{SO}_3$ , т. е. до температуры кипения серного ангидрида.

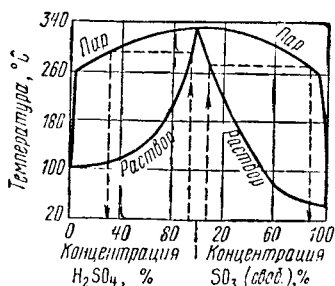


Рис. 2. Температура кипения серной кислоты при давлении  $9,8 \cdot 10^4$  Н/м<sup>2</sup> (760 мм рт. ст.)

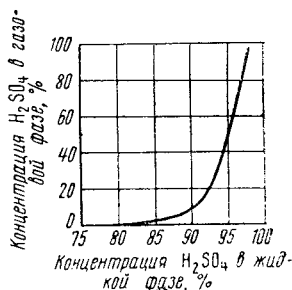


Рис. 3. Состав пара над серной кислотой при температуре кипения

Пары над растворами серной кислоты состоят из смеси  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{SO}_3$  (общее давление паров). Состав паров отличается от состава жидкости. Над кислотой, имеющей концентрацию  $\text{H}_2\text{SO}_4$  менее 98,3%, в парах содержится больше  $\text{H}_2\text{O}$ , чем  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а  $\text{SO}_3$  почти отсутствует. Если концентрация  $\text{H}_2\text{SO}_4$  выше 98,3%, то

<sup>1</sup> Температуры кипения серной кислоты и олеума приведены в приложениях I и II.

большая часть паров над такой кислотой состоит из  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Над олеумом пары состоят в основном из  $\text{SO}_3$ .

В связи с тем, что составы жидкой и газовой фаз различны, при конденсации газовой фазы получается кислота с концентрацией  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , отличающейся от концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в исходной жидкой фазе. Так, при конденсации паров над кипящей кислотой с концентрацией  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ниже 80% сконденсированная жидкая фаза содержит практически одну воду со следами серной кислоты. Исключением является кислота с концентрацией  $\text{H}_2\text{SO}_4$  98,3%. Такая кислота называется *азеотропной смесью*. Состав газовой фазы над этой кислотой одинаков с составом жидкой фазы, т. е. при конденсации пара над ней сконденсировавшаяся жидкая фаза имеет также концентрацию  $\text{H}_2\text{SO}_4$  98,3%.

На рис. 3 приведена зависимость состава газовой фазы над серной кислотой от концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при температуре кипения.

Общее давление паров над растворами серной кислоты и олеумом вычисляется по формуле

$$\lg p = A - \frac{B}{T}, \quad (11)$$

где  $p$  — давление паров, мм рт. ст.;  $A$  и  $B$  — коэффициенты;  $T$  — абсолютная температура, К.

Значения коэффициентов  $A$  и  $B$  для расчета общего давления паров над водными растворами серной кислоты следующие:

% $\text{H}_2\text{SO}_4$	$A$	$B$	% $\text{H}_2\text{SO}_4$	$A$	$B$
10	8,925	2259	65	8,853	2533
20	8,922	2268	70	9,032	2688
30	8,864	2271	75	9,034	2810
35	8,873	2286	80	9,293	3040
40	8,844	2299	85	9,239	3175
45	8,809	2322	90	9,255	3390
50	8,832	2357	95	9,790	3888
55	8,827	2400	98,3	9,780	4211
60	8,841	2458	100	9,805	3914

Данные разных исследователей об общем давлении паров над олеумом расходятся. По результатам наиболее поздних измерений коэффициенты  $A$  и  $B$  имеют следующие значения:

% $\text{SO}_3$ (своб.)	5	10	15	20	25	30	35	65	100
$A$	8,51	9,01	9,47	9,84	10,16	10,44	10,70	10,50	9,89
$B$	2750	2812	2871	2915	2941	2965	2977	2510	2230

Если необходимо рассчитать парциальное давление  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (без учета парциального давления  $\text{H}_2\text{O}$ ) над водными растворами серной кислоты, пользуются также уравнением (11), но коэффициенты  $A$  и  $B$  имеют уже другое значение:

% $\text{H}_2\text{SO}_4$	85	90	93	95	98
$A$	7,751	7,897	8,170	8,316	8,470
$B$	3742	3685	3656	3637	3593

Такие свойства растворов серной кислоты, как температура кипения и давление паров, имеют большое значение при производстве



серной кислоты. Например, при упаривании разбавленной серной кислоты необходимо учитывать температуру ее кипения и зависимость этой температуры от давления. Используя свойство понижения температуры кипения в вакууме, можно провести процесс концентрирования в менее напряженных условиях, т. е. при более низкой температуре. При расчетах баланса воды в системе, концентрации вытекающих из башен кислот, концентрации конденсатов серной кислоты в фильтрах и т. д. необходимо уметь рассчитывать давление паров воды, серной кислоты и серного ангидрида в зависимости от концентрации орошающих кислот и температуры процесса.

**Плотность.** Плотностью называется масса, отнесенная к единице объема. Если выразить массу данного вещества в граммах, а его объем в кубических сантиметрах, то размерность этой величины будет  $\text{г/см}^3$ .

Плотность безводной серной кислоты при  $0^\circ\text{C}$  составляет  $1,853 \text{ г/см}^3$ . Это значит, что  $1 \text{ см}^3$  100%-ной серной кислоты при  $0^\circ\text{C}$  имеет массу 1,853 г. Плотность серной кислоты и олеума определяют прибором, называемым *ареометром*, или путем расчета по результатам химического анализа.

Плотность серной кислоты и олеума зависит от их концентрации. Каждому значению концентрации кислоты и олеума соответствует определенная плотность. Это дает возможность в большинстве случаев, измерив плотность серной кислоты, определить ее концентрацию.

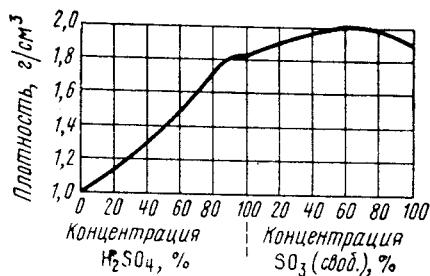


Рис. 4. Плотность серной кислоты и олеума (при  $20^\circ\text{C}$ )

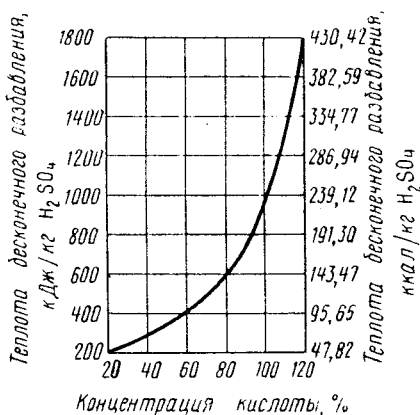


Рис. 5. Теплота бесконечного разбавления серной кислоты при  $20^\circ\text{C}$

На рис. 4 показана зависимость плотности серной кислоты и олеума от их концентрации при  $20^\circ\text{C}$ . Ветвь кривой, соответствующая растворам серной кислоты в воде, имеет максимум, отвечающий 98,3%-ной концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Это значит, что при повышении концентрации серной кислоты до 98,3% плотность ее возрастает. При дальнейшем повышении концентрации кислоты плотность ее несколько снижается. При концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  95—100% плотность меняется незначительно, поэтому определять концентрацию кисло-

ты по ее плотности в этом интервале не следует. В данном случае более точные результаты даст химический анализ.

Ветвь кривой, соответствующая олеуму, также имеет максимум. Этот максимум отвечает 62%-ной концентрации свободного  $\text{SO}_3$  в олеуме.

Плотность серной кислоты и олеума зависит также от температуры. С повышением температуры плотность уменьшается, с понижением увеличивается. В связи с этим при измерении плотности необходимо знать температуру кислоты, чтобы внести соответствующую поправку и вычислить плотность, соответствующую нормальной температуре ( $20^\circ\text{C}$ ). Значения температурных поправок для серной кислоты и олеума приведены в приложении III.

**Теплота разбавления и смешивания.** При разбавлении серной кислоты водой, т. е. при понижении ее концентрации путем смешивания ее с водой, выделяется тепло, называемое *теплотой разбавления*.

Теплоту разбавления серной кислоты можно рассчитать как разность теплот бесконечного разбавления кислот начальной и конечной концентраций. *Теплотой бесконечного разбавления* (или *теплотой растворения*) называют количество тепла, выделяющееся при растворении 1 моль вещества в таком количестве растворителя, что при дальнейшем его прибавлении тепло уже не выделяется.

Теплота разбавления серной кислоты (как и теплота бесконечного разбавления) измеряется в килоджоулях на 1 кг серной кислоты и обозначается кДж/кг  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Теплота бесконечного разбавления 100%-ной серной кислоты составляет 937,84 кДж/кг  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (224,4 ккал/кг).

На рис. 5 показана зависимость теплоты бесконечного разбавления серной кислоты от концентрации ее при  $20^\circ\text{C}$ . Слева на оси ординат приведены значения, выраженные в кДж/кг  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а справа на оси ординат эти же значения, выраженные в ккал/кг  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Этой кривой пользуются следующим образом. Если, например, необходимо определить теплоту разбавления 90%-ной кислоты до 50%-ной, то по кривой, приведенной на рис. 5, находят теплоту бесконечного разбавления этих кислот, а затем из большей величины вычитают меньшую. Так, теплота бесконечного разбавления 90%-ной серной кислоты составляет 740 кДж/кг, а 50%-ной — 340 кДж/кг. Теплота разбавления 90%-ной кислоты до 50%-ной составляет  $740 - 340 = 400$  кДж/кг.

При смешивании двух кислот различных концентраций образуется кислота, имеющая концентрацию, отличающуюся от первоначальных концентраций смешиваемых кислот, и при этом также выделяется тепло, которое называют *теплотой смешивания*. Теплоту смешивания можно рассчитать по уравнению

$$Q_{\text{см}} = Q_3(n_1 + n_2) - Q_1n_1 - Q_2n_2, \quad (12)$$

где  $Q_1$ ,  $Q_2$  и  $Q_3$  — теплоты разбавления соответственно исходных кислот и кислоты конечной концентрации (определяются по рис. 5);  $n_1$  и  $n_2$  — количества серной кислоты, взятые для смешивания 1 кг 100%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Например, нужно определить теплоту смешивания 1 кг 90%-ной кислоты и 1 кг 50%-ной.

Сначала определим концентрацию получающейся кислоты. В 1 кг 90%-ной серной кислоты содержится 0,9 кг 100%-ной, а в 50%-ной соответственно 0,5 кг 100%-ной. Концентрацию получающейся кислоты находят по уравнению:

$$C_3 = \frac{n_1 C_1 + n_2 C_2}{n_1 + n_2} \cdot 100, \quad (13)$$

где  $C_1$ ,  $C_2$  и  $C_3$  — концентрации смешиваемых кислот в долях;  $n_1$  и  $n_2$  — количества смешиваемых кислот, кг.

Согласно уравнению (13).

$$C_3 = \frac{1 \cdot 0,9 + 1 \cdot 0,5}{1 + 1} \cdot 100 = 70\%.$$

Из рис. 5 находим  $Q_3$ ,  $Q_2$  и  $Q_1$ , затем вычисляем  $Q_3(n_1 + n_2) = 450 \cdot 1,4 = 615$  кДж,  $Q_2 n_2 = 598 \cdot 0,5 = 300$  кДж и  $Q_1 n_1 = 200 \cdot 0,9 = 180$  кДж (где 1,4; 0,5 и 0,9 соответственно коленно количество 100%-ной  $H_2SO_4$  в кислоте после смешивания и в исходных кислотах, кг).

Тогда  $Q_{см.} = 615 - (180 + 300) = 135$  кДж.

Теплоту разбавления олеума также находят, пользуясь рис. 5. На оси абсцисс приведены концентрации серной кислоты до 120%  $H_2SO_4$ , что соответствует содержанию свободного  $SO_3$  примерно 89% (см. приложение II). Теплота бесконечного разбавления 100%-ного серного ангидрида (122,5%  $H_2SO_4$ ) соответствует 1846,35 кДж/кг  $H_2SO_4$  (440,76 ккал/кг  $H_2SO_4$ ).

Например, для того чтобы определить теплоту разбавления олеума с 100%-ной концентрацией свободного  $SO_3$  до 44%-ной концентрации свободного  $SO_3$ , поступают следующим образом. По таблице (см. приложение II) определяют, какому содержанию серной кислоты соответствует 44%  $SO_3$  (своб.). Это равно 109,9%  $H_2SO_4$ . Теплота бесконечного разбавления такой кислоты равна (см. рис. 5) 1300 кДж/кг  $H_2SO_4$ . Затем из теплоты бесконечного разбавления 100%-ного серного ангидрида вычитают найденное по кривой значение:  $1846,35 - 1300 = 546,35$  кДж/кг  $H_2SO_4$ .

Теплоту смешивания олеума различных концентраций находят аналогично теплоте смешивания двух кислот с разной концентрацией.

**Теплота образования.** Теплота образования 1 кг серной кислоты при 20°С составляет 2107,985 кДж/кг  $SO_3$  (или 1720,06 кДж/кг  $H_2SO_4$ ). Это значит, что при образовании 1 кг серной кислоты из  $SO_3$  и  $H_2O$  выделяется указанное количество тепла, т. е. реакция образования серной кислоты является экзотермической.

**Теплота испарения воды.** Испарение воды из водных растворов серной кислоты есть процесс ее концентрирования, т. е. повышения содержания в ней  $H_2SO_4$ . Концентрирование серной кислоты можно рассматривать как процесс, противоположный ее разбавлению. Следовательно, при определении теплоты испарения воды из водных растворов серной кислоты необходимо учитывать не только расход тепла на испарение воды, но и то количество тепла, которое затрачивается на отделение молекул воды от молекул серной кислоты (на дегидратацию).

**Прочие свойства серной кислоты и олеума.** Теплоемкость серной кислоты с повышением ее концентрации уменьшается и дости-

гает минимального значения для безводной серной кислоты — 1,42 Дж/(г·град) [0,338 кал/(г·град)]. Теплоемкость олеума с повышением содержания  $\text{SO}_3$  (своб.) увеличивается. С повышением температуры теплоемкость серной кислоты и олеума несколько возрастает.

*Теплопроводность* серной кислоты уменьшается с повышением концентрации и понижением температуры.

*Вязкость* водных растворов серной кислоты и олеума изменяется в зависимости от содержания в них  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{SO}_3$ . Как видно из рис. 6, максимальную вязкость имеют серная кислота с 85 и 100%-ной концентрацией  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и олеум, содержащий 50–55%  $\text{SO}_3$  (своб.). С повышением температуры вязкость серной кислоты уменьшается.

*Поверхностное натяжение* серной кислоты имеет максимум примерно при 40%-ном содержании  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . С повышением температуры поверхностное натяжение уменьшается.

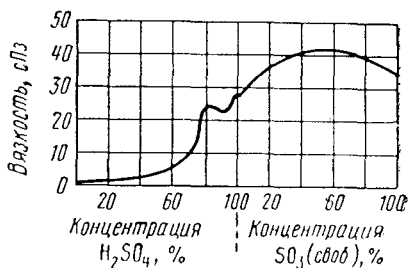


Рис. 6. Вязкость серной кислоты и олеума при 20°C

#### § 4. Свойства сернистого и серного ангидрида

**Свойства сернистого ангидрида.** Состав сернистого ангидрида, называемого также сернистым газом, или двуокисью серы, выражается формулой  $\text{SO}_2$ . Молекулярный вес сернистого ангидрида 64,063. Это бесцветный газ с резким запахом, сильно раздражающий слизистые оболочки глаз и дыхательные пути. Он в 2,26 раза тяжелее воздуха. При атмосферном давлении  $\text{SO}_2$  легко превращается в жидкость, когда температура понижается до  $-10,1^\circ\text{C}$ , и замерзает при  $-73^\circ\text{C}$ .

Сернистый ангидрид хорошо растворяется в воде: в одном объеме воды при  $20^\circ\text{C}$  его растворяется около 40 объемов. Реакция растворения  $\text{SO}_2$  в воде экзотермична, т. е. при растворении выделяется тепло в количестве 34,4 кДж/моль (8,2 ккал/моль). Растворимость  $\text{SO}_2$  в воде понижается с повышением температуры. Так, если при  $0^\circ\text{C}$  и атмосферном давлении в 1 л воды растворяется 228,5 г сернистого ангидрида, то при  $50^\circ\text{C}$  и том же давлении растворяется только 38 г. При растворении сернистого ангидрида в воде образуется сернистая кислота:



Сернистая кислота — нестойкое соединение и может существовать только в растворе.

Растворимость сернистого ангидрида в серной кислоте меньше, чем в воде. С повышением концентрации серной кислоты растворимость сернистого ангидрида в ней уменьшается, достигая минималь-



ного значения при 85%-ном содержании  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а затем вновь увеличивается.

В присутствии катализатора сернистый ангидрид окисляется до серного:



При взаимодействии с хлором сернистый ангидрид образует хлористый сульфурил:



Сернистый ангидрид может быть превращен в жидкость при  $15^\circ\text{C}$  и давлении  $2,6 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$ . С повышением температуры необходимое давление увеличивается; так, при  $70^\circ\text{C}$  оно должно быть уже  $135,3 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$ . Сернистый ангидрид может быть как окислителем, так и восстановителем.

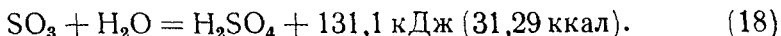
**Свойства серного ангидрида.** Состав серного ангидрида, называемого также трехокисью серы, выражается формулой  $\text{SO}_3$ . Молекулярный вес серного ангидрида 80,062. Серный ангидрид в обычных условиях представляет собой бесцветный газ, который на воздухе мгновенно вступает в реакцию с парами воды. При этом образуется туман серной кислоты, представляющий собой мельчайшие капли серной кислоты, взвешенные в воздухе.

При температуре выше  $44,75^\circ\text{C}$  серный ангидрид существует в газообразном состоянии. С понижением температуры он превращается в бесцветную жидкость. Существует также твердый серный ангидрид, причем он образует три кристаллические модификации:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ . Каждой из этих модификаций соответствуют следующие температуры плавления: 16,8; 31,5;  $62,2^\circ\text{C}$ . Строения кристаллических решеток этих модификаций различны; различны также давления паров, химическая активность и другие свойства.  $\alpha$ -форма представляет собой мономер  $\text{SO}_3$ , а  $\beta$ - и  $\gamma$ - — полимеры  $\text{SO}_3$ :  $(\text{SO}_3)_n$ , диссоциирующие при нагревании:



Реакции кристаллизации и полимеризации серного ангидрида являются экзотермическими.

С водой газообразный серный ангидрид реагирует очень активно. При этом образуется серная кислота и выделяется большое количество тепла:



Серный ангидрид оказывает сильное водоотнимающее действие и вызывает обугливание растительных и животных тканей. Серный ангидрид — сильный окислитель; окисляя серу, фосфор, углеводороды и другие вещества, он восстанавливается до сернистого ангидрида. Полимерные формы серного ангидрида значительно менее активны: менее энергично реагируют с водой, слабо дымят на воздухе и проявляют обугливающее действие в незначительной степени.

Жидкий серный ангидрид смешивается с сернистым ангидридом в любых соотношениях. Твердый серный ангидрид растворяется в

жидком  $\text{SO}_2$ , не образуя при этом химических соединений. Газообразный  $\text{SO}_3$  реагирует с хлористым водородом, образуя хлорсульфоновую кислоту  $\text{SO}_2(\text{OH})\text{Cl}$ . С азотной кислотой  $\text{SO}_3$  образует соединение  $(\text{SO}_3)_2 \cdot \text{HNO}_3$ .

## § 5. Стандарты на серную кислоту и олеум

Серную кислоту в зависимости от способа ее производства, материалов, из которых изготовлена аппаратура, состояния аппаратуры, а также от точности соблюдения норм технологического режима, получают различной концентрации и с различным содержанием посторонних примесей. Например, нитрозным способом получают серную кислоту с 75%-ной концентрацией  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Она имеет по сравнению с кислотой, полученной контактным способом, повышенное содержание твердого остатка и содержит некоторое количество окислов азота. Это объясняется тем, что в башенных системах в серную кислоту после сухих электрофильтров попадает больше пыли (огарка); кроме того, не удается полностью провести процесс денитрации нитрозы.

При производстве серной кислоты контактным способом концентрация выпускаемой кислоты различна. Эта кислота не содержит окислов азота и в ней меньше твердого остатка, чем в кислоте, полученной башенным способом, так как газ в контактной системе подвергается более тщательной очистке. Но эта кислота также содержит продукты коррозии материалов, из которых выполнена аппаратура.

Таблица 2. Стандартные сорта серной кислоты

Сорта серной кислоты	Концентрация, % , не менее		Содержание примесей, % , не более				
	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{SO}_3$	окислы азота	железо (Fe)	мышьяк (As)	хлориды (Cl)	прокаленный остаток
Контактная улучшенная:							
сорт А	92,5—94	—	$1 \cdot 10^{-4}$	0,007	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	0,02
сорт Б		—	$1 \cdot 10^{-3}$	0,015	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	0,03
Контактная техническая	92,5	—	—	0,02	—	—	0,05
Олеум:							
улучшенный	—	24	$5 \cdot 10^{-4}$	0,0075	$1 \cdot 10^{-4}$	—	0,02
технический	—	18,5	—	—	—	—	—
Башенная	75	—	0,03	0,02	—	—	0,1
Регенерированная	91	—	0,01	0,02	—	—	0,02
Аккумуляторная:							
сорт А	92—94	—	$5 \cdot 10^{-5}$	0,006	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$	0,03
сорт Б		—	$1 \cdot 10^{-4}$	0,012	$1 \cdot 10^{-4}$		0,05

Обычно товарный продукт должен отвечать определенным требованиям, сведенным в нормы, именуемые Государственными общесоюзными стандартами (ГОСТ). Принятые в нашей стране стандарты на серную кислоту и олеум подчиняются ГОСТ 2184—67. Основные показатели стандартных сортов серной кислоты приведены в табл. 2.

Содержание примесей в серной кислоте определяется степенью коррозии аппаратуры, поэтому, применяя в контактном производстве аппаратуру из специальных коррозионно-устойчивых материалов, можно получить серную кислоту высокой чистоты.

## § 6. Конструкционные материалы для аппаратуры

Правильный выбор материалов для изготовления аппаратуры сернокислотного цеха в значительной степени определяет стоимость производства серной кислоты.

В производстве серной кислоты на различных стадиях процесса применяется кислота с концентрацией  $\text{H}_2\text{SO}_4$  от 0 до 104,5%, а коррозионные свойства серной кислоты зависят от ее концентрации, примесей, скорости движения кислоты, ее температуры и т. д.

Для изготовления аппаратуры сернокислотных цехов применяют металлы и их сплавы, неорганические и органические материалы.

**Металлы и их сплавы.** Коррозионная стойкость металлов определяется по десятибалльной шкале (ГОСТ 5272—50) в зависимости от скорости коррозии:

Класс стойкости и его характеристика	Скорость коррозии, мм/год	Балл
I. Совершенно стойкие . . . . .	0,001	1
II. Весьма стойкие . . . . .	0,001—0,005	2
	0,005—0,01	3
III. Стойкие . . . . .	0,01 —0,05	4
	0,05 —0,1	5
IV. Пониженно стойкие . . . . .	0,1 —0,5	6
	0,5 —1,0	7
V. Малостойкие . . . . .	1,0 —5,0	8
	5,0 —10,0	9
VI. Нестойкие . . . . .	10,0	10

Для изготовления аппаратуры сернокислотных цехов применяют сталь, чугун, свинец, а также сплавы: ферросилид, нержавеющие стали с добавками хрома, никеля, молибдена, титана.

На рис. 7 приведена диаграмма, показывающая области концентраций и температур чистой серной кислоты, в которых скорость коррозии различных материалов не превышает 0,5 мм/год, т. е. по десятибалльной шкале их стойкость оценивается в 5 баллов и менее.

Из стали изготавливают олеумные абсорберы, сборники и холодильники. К башенной кислоте сталь достаточно устойчива из-за образующейся на ее поверхности защитной пленки, создаваемой при воздействии на сталь серной кислоты, содержащей окислы азота. Поэтому в производстве серной кислоты башенным способом сталь

широко применяют для изготовления производственных и абсорбционных башен, холодильников, газоходов и пр. В других кислотах сталь значительно менее устойчива.

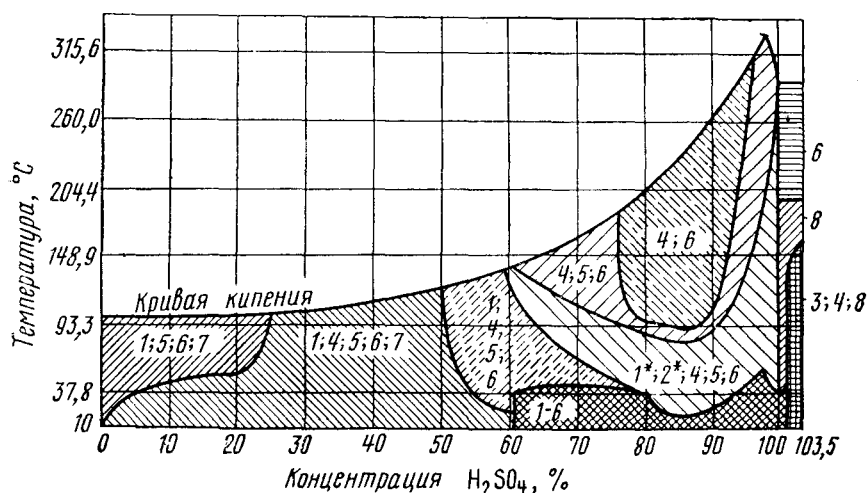


Рис. 7. Коррозионная стойкость некоторых материалов в чистой серной кислоте (скорость коррозии менее 0,5 мм/год):

1 — свинец (1\* — до  $80^{\circ}C$ ); 2 — чугун (2\* — при комнатной температуре); 3 — сталь; 4 — ферросилид; 5 — сплавы «Хастеллой»; 6 — стекло; 7 — резина; 8 — хромоникелевая сталь (18% Cr и 8% Ni)

**Чугун** более устойчив в среде серной кислоты, чем сталь, его применение требует меньших капитальных вложений. Благодаря этому его широко применяют для изготовления холодильников, кранов, задвижек, вентилях, отдельных деталей аппаратов. При длительном пребывании в среде олеума чугун растрескивается, поэтому как материал для аппаратуры при получении олеума его не используют.

**Свинец** применяют при производстве кислот низкой концентрации.

В настоящее время в производстве серной кислоты широко применяются *нержавеющие стали*, содержащие хром, никель, молибден и титан. Хромоникелевые стали обладают высокой стойкостью, поэтому их используют для изготовления кислотопроводов, холодильников и пр. В среде концентрированной серной кислоты, содержащей растворенный сернистый ангидрид, а также при повышенной температуре, наиболее стойким является сплав «Хастеллой», содержащий хром, молибден, марганец, никель, иногда — вольфрам и кремний.

**Химически стойкие неорганические материалы.** Из неорганических материалов для изготовления аппаратуры сернокислотного производства применяют природные минералы и горные породы: гранит, андезит, бештаунит, кварцит, асбест, пирофиллит и др. По химическому составу это производные кремневых и поликремневых



кислот и алюмосиликаты. Их кислотостойкость определяется содержанием в них кремнезема  $\text{SiO}_2$ .

Отдельные детали, изготовленные из этих материалов (плитки, кирпичи, фасонные изделия), называются *футеровочными материалами*; футеровочные материалы служат для защиты металла от действия на него серной кислоты. Процесс покрытия металла футеровочными материалами называется *футеровкой*. Футеровочные материалы получают также из расплавов диабазы и базальта (каменное литье).

Для связывания футеровочных деталей применяют *кислотоупорный цемент* или *замазку*. Кислотоупорный цемент готовят смешиванием жидкого стекла (водный раствор силиката натрия  $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ ) с измельченным андезитом, диабазом, кварцитом или другим силикатным наполнителем. Для ускорения схватывания цемента к нему добавляют кремнефторид натрия  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ .

Для улучшения контакта газа с орошающей жидкостью в сернокислотном производстве применяют насадки из керамики и фарфора. Из этих материалов изготавливают также кислотопроводы, фасонные детали, краны, насосы и другие аппараты.

Химическую стойкость силикатных материалов (бетон, керамика, диабаз) определяют визуально (путем осмотра). Она может характеризоваться как уменьшением, так и увеличением массы. Материалы считаются стойкими, если изменение их массы при длительном испытании составляет 4—6%, а прочность понижается не более, чем на 25%.

*Эмалевые покрытия* устойчивы по отношению к растворам серной кислоты любой концентрации вплоть до температуры кипения, а также к агрессивным газовым средам.

**Химически стойкие органические материалы.** Это в большинстве случаев синтетические полимерные вещества. Они обладают рядом достоинств по сравнению с неорганическими материалами: легко обрабатываются, штампуются, склеиваются, имеют меньшую плотность. Однако многие из них можно применять только при сравнительно невысокой температуре (не более  $100^\circ\text{C}$ ). Из химически стойких органических материалов широко известны *фаолит*, *винипласт*, *полиизобутилен*, *полиэтилен*, *антегмит*. Хорошая теплопроводность и высокая химическая стойкость *антегмита* позволяют применять его для изготовления холодильников.

*Фаолит* представляет собой кислотоупорную пластмассу на основе феноло-формальдегидной смолы, содержащую наполнитель (асбест, графит, песок). Стойкость *фаолита* по отношению к серной кислоте зависит от температуры. Для кислоты с концентрацией  $\text{H}_2\text{SO}_4$  95% максимально допустимая температура  $60^\circ\text{C}$ .

*Винипласт* получают из поливинилхлорида. Его можно применять в сернокислой среде, содержащей до 80%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , при температуре не более  $60^\circ\text{C}$ .

*Полиизобутилен* — каучукоподобный полимер. Он устойчив к действию 96%-ной серной кислоты при температуре до  $20^\circ\text{C}$ , при 80%-ной кислоте допустима температура  $60^\circ\text{C}$ .

Из фаолита изготовляют сборники кислоты, центробежные насосы, запорные приспособления, трубы. Из винипласта — плиты, трубы, фасонные изделия, вентили и т. д. Из полиизобутилена — листы для защиты аппаратов, шланги для антикоррозионного покрытия труб, прокладочные материалы для фланцев.

В последнее время значительно расширилось применение *полиэтилена*, из него изготовляют трубы для транспортирования кислоты с концентрацией  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до 70% при температуре не более  $80^\circ\text{C}$ .

К другим органическим материалам, применяемым для изготовления или покрытия сернокислотной аппаратуры, относятся *резина*, *графит* и в некоторых случаях *особые сорта дерева*.

Среди органических материалов особо следует отметить полимер *фторопласт-4* (политетрафторэтилен). Он очень стоек по отношению к кислотам всевозможных концентраций при высоких температурах, легко обрабатывается (как, впрочем, и многие органические материалы в отличие от неорганических). Фторопласт-4 применяют для изготовления прокладок, сальников, клапанов, труб и т. п. Недостатками его являются хладотекучесть (ползучесть при комнатной температуре) и сравнительно невысокая механическая прочность.

Данные о химической стойкости некоторых неметаллических материалов в производстве серной кислоты приведены в табл. 3.

Таблица 3. Химическая стойкость антикоррозионных неметаллических материалов, применяемых в производстве серной кислоты

Материал	Насыпная масса, т/м <sup>3</sup>	Границы стойкости	
		концентрация $\text{H}_2\text{SO}_4$ , %	температура, $^\circ\text{C}$
Андезит и бештаунит	2,5	96	До 230
Кислотоупорные керамические плитки и кирпичи	2,2	96	Темп. кип.
Диабазовая плитка	3,0	96	То же
Кислотоупорный бетон	2,3	Стойкий Стойкая	
Кислотоупорная силикатная замазка	—		
Фаолит	1,6	95	60
		80	160
Винипласт	1,4	40	60
Полиизобутилен	1,4	96	20
		80	60
Антегмит (АТМ-1)	1,8	До 96	80
		76	120
Фторопласт-4	2,3	Стойкий	

#### Контрольные вопросы

1. Какие существуют способы производства серной кислоты? Каковы их особенности?
2. Назовите основные этапы получения серной кислоты по контактному способу.
3. Как изменяется плотность серной кислоты в зависимости от ее концентрации и температуры?

4. Какие сорта серной кислоты вы знаете?
5. Чем обусловлен выпуск товарной серной кислоты и олеума с определенными концентрациями  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{SO}_3$ ?
6. Для чего и в каких производствах применяют серную кислоту?
7. Как определяют плотность серной кислоты?
8. Какие материалы применяют в производстве серной кислоты?
9. Что такое теплота разбавления серной кислоты?
10. Что такое теплота бесконечного разбавления серной кислоты?

### Задачи

1. Определить, каково общее содержание  $\text{SO}_3$  в серной кислоте с 75%-ной концентрацией  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .
2. Пользуясь рис. 5, определить теплоту разбавления 100%-ной серной кислоты до 50%-ной.

## СЫРЬЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

### § 7. Общие сведения

Для получения серной кислоты используют серу или содержащие серу соединения, из которых может быть получен сернистый ангидрид.

Одним из самых распространенных видов сырья для получения серной кислоты является пирит, или серный колчедан  $\text{FeS}_2$ . Встречается соединение серы с двумя металлами, например с медью и железом (халькопирит). Серу содержат также сульфаты: гипс (сульфат кальция), мирабилит (сульфат натрия), глауберит (сульфат натрия и кальция) и др. Сера есть также в угле, нефти, горючих и топочных газах.

Много серы в виде сернистого ангидрида имеется в составе отходящих газов мегаллургических печей. Сера содержится и в сероводороде, получающемся при коксовании угля или содержащемся в генераторном газе, газах нефтепереработки, попутных нефтяных газах и природном газе. Иногда для производства серной кислоты используют отходы некоторых производств, применяющих серную кислоту. Это кислые гудроны, травильные растворы, фосфогипс и др.

В разных странах соотношение различных видов сырья, применяемого для производства серной кислоты, неодинаково. Большинство стран в качестве основного сырья использует серный колчедан, в США серную кислоту получают преимущественно из серы. Следует, однако, отметить, что доля колчедана в общем балансе серосодержащего сырья уменьшается из-за все более широкого использования серы отходящих газов, образующихся при обжиге руд, сжигании топлива и переработке некоторых других видов сырья. По данным 1967 г. в отходящих газах нашей промышленности содержится 16 млн. т серы. Однако используется всего лишь 10% этой серы. Если степень извлечения серы из газов повысить до 25%, это позволит обеспечить основную потребность отечественной промышленности в сере.

На рис. 8 показано соотношение различных видов сырья для производства серной кислоты в нашей промышленности.

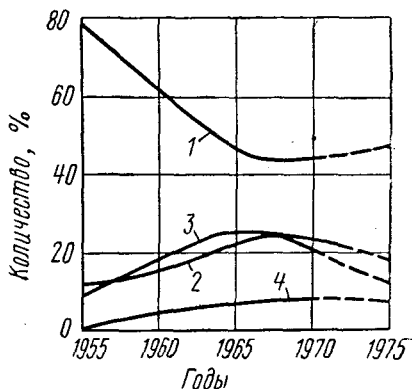


Рис. 8. Соотношение различных видов сырья для производства серной кислоты:

1 — колчедан; 2 — отходящие серосодержащие газы; 3 — сера; 4 — сероводород и другие виды сырья (пунктир — предположительные данные)

## § 8. Серный колчедан

Основные залежи колчедана имеются в СССР (главным образом на Урале), в Испании, Японии, Канаде, Индии, Португалии, Италии, Норвегии.

Серный колчедан  $\text{FeS}_2$  содержит 53,4% S и 46,6% Fe.

Существуют следующие сорта колчедана: рядовой, флотационный и пиритный концентрат. *Рядовой колчедан* добывается в рудниках в виде кусков размером 50—400 мм. *Флотационный колчедан* получается как отход при флотационном обогащении руд, содержащихся в качестве примесей к колчедану. *Пиритный концентрат* получают при вторичной флотации колчедана с отделением пустой породы.

Процесс *флотации* заключается в смешении раздробленного колчедана с водой и флотореагентами — пенообразующими веществами (деготь, хвойные масла и др.) и продувании воздуха. Гидрофобные частицы отделяемой примеси колчедана (например, медь) прилипают к воздушным пузырькам и всплывают с ними (это *концентрат*), а колчедан осаждается на дно (*флотационный колчедан*, или *флотохвосты*). Вторичная флотация флотохвостов с применением другого флотореагента дает *пиритный концентрат*. Пиритный концентрат часто называют тоже флотационным колчеданом.

Перед отправкой потребителю флотационный колчедан высушивают до содержания в нем влаги 3,8% \*.

Серный колчедан может содержать примеси соединений меди, цинка, свинца, мышьяка, никеля, кобальта, селена, висмута, теллура, кадмия, карбонаты и сульфаты кальция и магния, а также золото и серебро. Содержание селена составляет до 220 г/т, золота до 4 г/т, серебра до 40 г/т, мышьяка до 0,4%, фтора до 0,02%.

Флотационный колчедан содержит те же примеси, но в меньших концентрациях. Средние данные о химическом составе флотационного колчедана, поступающего на сернокислотные заводы, следующие:

Компоненты	Содержание, %	Компоненты	Содержание, г/т
Сера . . . . .	40—45	Золото . . . . .	1—5
Железо . . . . .	35—39	Серебро . . . . .	20—25
Медь . . . . .	0,3—0,5	Кадмий . . . . .	5,5—8,1
Свинец . . . . .	0,01—0,2	Кобальт . . . . .	50—200
Цинк . . . . .	0,5—0,6	Селен . . . . .	30—60
Мышьяк . . . . .	0,07—0,09	Теллур . . . . .	25—40
$\text{SiO}_2$ . . . . .	14—18		
$\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	3,8		

В качестве сырья для серной кислоты может быть применен также углистый колчедан. Он получается путем отделения от углей (сортировкой и грохочением) и содержит до 18% углерода (именно с этим связано его название).

## § 9. Газы цветной металлургии

При обжиге руд цветных металлов (медных, цинковых, свинцовых) или их концентратов образуются газы, содержащие  $\text{SO}_2$ . При

\* В период с 15 мая по 1 сентября допускается влажность до 8%.

получении, например, 1 т меди можно получить сернистого ангидрида в количестве, эквивалентном 10 т серной кислоты. При этом сырье для серной кислоты получается без затрат на строительство и эксплуатацию печного отделения сернокислотного цеха, отбросные сернистые газы утилизируются, что оздоравливает среду на металлургических заводах и в близлежащих районах.

В металлургической промышленности отходящие газы называются по названию печей, из которых они выходят: обжиговые, ватержакетные, конвертерные, газы отражательных печей. Состав этих газов приведен в табл. 4.

Т а б л и ц а 4. Примерный состав отходящих газов медеплавильных заводов (в %)

Отходящие газы	SO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO
Обжиговые *	7—10	0,3—0,5	8—11	—	—
Ватержакетные	4—8	—	9—15	0,8—2	—
Конвертерные	До 8	До 0,5	До 10	—	—
Газы отражательных печей	1—2,5	—	0,3—1,2	14—18	До 0,8

\* К обжиговым газам очень близки по составу газы печей КС.

Состав газов зависит от сырья, состояния аппаратуры, условий процесса обжига, поэтому он значительно колеблется.

Для улучшения качества огарка, получаемого при обжиге руд цветных металлов и используемого в цветной металлургии, а также для интенсификации обжига применяют кислородное дутье или ведут обжиг в атмосфере технологического кислорода. При этом концентрация SO<sub>2</sub> в отходящих газах увеличивается.

## § 10. Сера

**Общие сведения.** Элементную серу получают из самородных руд (природных месторождений) или из газов, содержащих SO<sub>2</sub> либо H<sub>2</sub>S. Сера, полученная из газов, называется *газовой серой*.

Сера является ценным сырьем для получения серной кислоты, так как при сжигании ее образуется концентрированный газ с высоким содержанием SO<sub>2</sub> и кислорода. Газ этот чистый (в самородной сере содержатся незначительные количества мышьяка), при обжиге серы не остается огарка, поэтому схема переработки этого вида сырья на серную кислоту упрощается и является более экономичной. До 50% всей элементной серы в мире расходуется на производство серной кислоты. Остальные 50% потребляют сельское хозяйство, целлюлозно-бумажная промышленность и прочие отрасли промышленности.

В последние годы особенно возрос объем производства серы из природных газов, содержащих сероводород (например, во Франции и Канаде).



Атомный вес серы — 32,064. При обычной температуре сера находится в твердом состоянии. Она существует в двух кристаллических формах — ромбической и моноклинной:

Свойства	Ромбическая сера	Моноклинная сера
Плотность, г/см <sup>3</sup> . . . . .	2,07	1,96
Область устойчивости, °С . . . . .	ниже 95,6	95,6—119,3
Температура плавления, °С . . . . .	112,8	119,3
Теплота плавления:	(при быстром нагревании)	
Дж/г . . . . .	39,4	45,3
кал/г . . . . .	9,4	10,8

Температура кипения серы 444,6° С. При нагревании сера плавится, плавление сопровождается увеличением объема. При 120° С расплавленная сера легкоподвижна, при 190° С это темно-коричневая вязкая масса, а при 400° С расплав становится снова легкоподвижным. Это связано с изменением структуры молекул при изменении температуры.

**Получение серы из самородных руд.** Природная сера встречается в залежах осадочного происхождения (о. Сицилия в Италии), вулканического происхождения (о. Хоккайдо в Японии), в шляпах соляных куполов (США). Месторождения в шляпах соляных куполов по содержанию серы превосходят месторождения осадочного и вулканического происхождения примерно в два раза: в них 27—70% серы (штаты Техас и Луизиана в США).

Обычно руды не обжигают, а выплавляют из них серу, часто используя для этого тепло горения самой серы. При этом на выплавку серы расходуется до 25% серы (следовательно, выход элементной серы составляет 75%). В США для добывания серы используют метод Фраша, по которому серу расплавляют перегретой водой и выдавливают на поверхность сжатым воздухом. Это дешевый способ, однако выход элементной серы составляет всего 30—60%.

По запасам серы СССР занимает одно из первых мест в мире. Для извлечения серы из руд применяют различные методы, например метод флотации с последующей выплавкой серы из концентрата в автоклавах. Схема получения серы этим методом показана на рис. 9. Флотацию тонкоизмельченной руды производят с применением флотореагентов (жидкое стекло, керосин, спирты). Полученный концентрат, содержащий до 75% серы и обезвоженный до содержания 10—15% влаги, направляют в плавильник 1, снабженный паровым змеевиком и мешалкой. Полученная серная суспензия при 120—130°С поступает в флотационный автоклав 3, в который из сборника 2 вводится водный раствор флотореагентов. Автоклав снабжен паровой рубашкой и мешалкой. При перемешивании жидкость дробится на мелкие капли, к которым прилипают частицы пустой породы и всплывают; расплавленная сера сливается из конической части автоклавов; после слива серы спускают пустую породу. Степень извлечения серы из концентрата составляет 95—98%.

**Получение газовой серы.** Газовая сера является отходом процесса очистки газов цветной металлургии, нефтепереработки, попутных нефтяных и природных газов. Это дешевый вид сырья, однако в такой сере содержатся мышьяк и другие вредные для катализатора примеси, поэтому схема переработки этой серы на серную кислоту примерно такая же, как переработки колчедана.

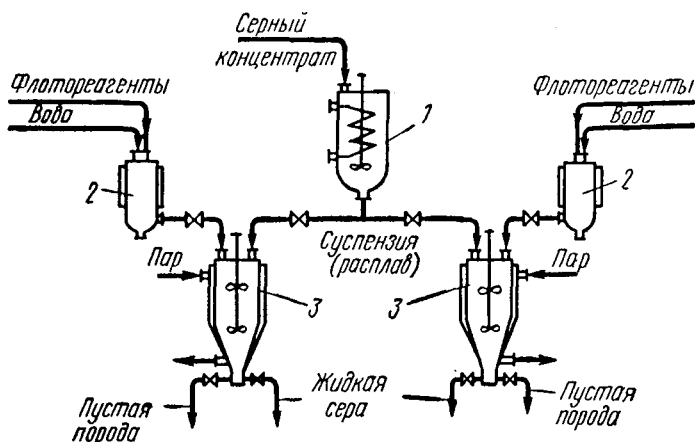


Рис. 9. Схема получения серы из серных концентратов флотацией в автоклавах:

1 — плавильник; 2 — сборники растворов флотореагентов; 3 — флотационные автоклавы

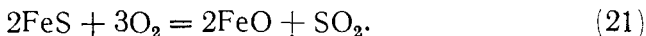
При плавке медистого колчедана, содержащего в основном  $\text{FeS}_2$  и 4%  $\text{CuS}$ , в ватержакетных печах извлекается до 80% элементной серы. В ватержакетной печи сжигается шихта, состоящая из медистого колчедана, кокса, кварца и известняка (флюс). При этом сначала шихта подсушивается, а при  $800^\circ\text{C}$  протекает реакция



Образующаяся в печи двуокись серы восстанавливается углеродом:



В нижней зоне печи сгорает  $\text{FeS}$ :



$\text{FeO}$  переходит в шлак, сплавляясь с компонентами шихты, а  $\text{FeS}$  с сульфидом меди образует *штейн*, поступающий на переработку в черновую медь.

Одновременно с реакцией (20) протекают реакции образования сероуглерода и сероокиси углерода, а также сероводорода, образующегося при взаимодействии влаги шихты и воздуха с серой. Все эти соединения разрушаются при взаимодействии с сернистым ангидридом с выделением элементной серы.

На рис. 10 показана схема получения элементарной серы при плавлении медистого колчедана. Газы из ватержакетных печей 1 очищаются от пыли в пылеуловителе 2 и электрофилтре 3 и поступают в первую реакционную камеру 4, где сероуглерод и сероокись углерода восстанавливаются сернистым ангидридом до элементарной серы. Реакция экзотермическая, поэтому газы по выходе из камеры охлаждаются в котле-утилизаторе 5; температура их при этом понижается с 450 до 130° С. Здесь же конденсируется основное количество серы. Остальная сера конденсируется в башне 6 со стальными кольцами. Газ через подогреватель 7 поступает во вторую реакционную камеру 8, где содержащиеся в нем остатки сероводорода вос-

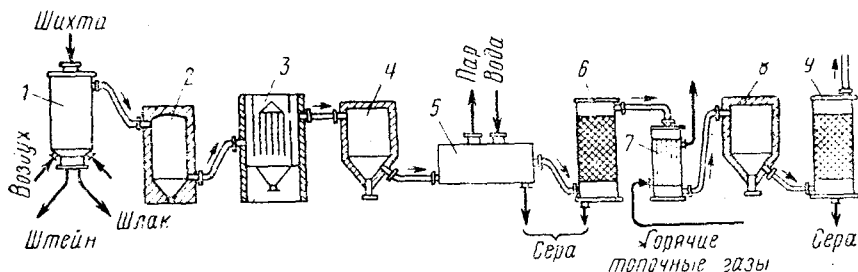


Рис. 10. Схема получения газовой серы из медистого колчедана:

1 — ватержакетная герметизированная печь; 2 — пылеуловитель; 3 — электрофилтр; 4, 8 — реакционные камеры; 5 — паровой котел-утилизатор; 6, 9 — башни для осаждения серы из газа; 7 — подогреватель газа

становливаются сернистым ангидридом до элементарной серы. Реакция идет при 200—250° С. После охлаждения газа во втором котле-утилизаторе (на рисунке не показан) газ поступает в башню 9 и из него выделяются остатки серы. В реакционных камерах 4, 8 реакции идут в присутствии катализатора (бокситы).

Газовая сера может быть получена также из сероводорода, выделяемого при очистке горючих и технологических газов (см. ниже).

## § 11. Сероводород

Большинство горючих газов (коксовый, генераторный, попутные, природные, газы нефтепереработки) содержат сероводород. Содержание  $H_2S$  в этих газах не должно превышать 20 мг/м<sup>3</sup> (ГОСТ 5542—50), поэтому их очищают промывкой поглотительными растворами (моноэтаноламин, сода и др.). При нагревании такого раствора выделяется сероводород высокой концентрации (до 90%  $H_2S$ ). Он используется для получения газовой серы или серной кислоты (см. стр. 135).

Процесс получения серы при этом заключается в сжигании  $\frac{1}{3}$  общего количества сероводорода в воздухе с образованием  $SO_2$ .

Затем к газу добавляют оставшиеся  $\frac{2}{3}$  сероводорода и на катализаторе ведут восстановление сероводорода до серы, пары которой затем конденсируют.

## § 12. Прочие виды сырья

Для производства серной кислоты могут быть использованы также агломерационные, топочные и горючие газы и сырье, содержащее серу: гипс, фосфогипс, ангидрит, отработанные кислоты, травильные растворы, алуниты.

*Агломерационные газы* получают при агломерации железной руды перед загрузкой в доменные печи. Агломерация состоит в продувке воздуха через раскаленную руду (с некоторыми добавками) для окисления содержащейся в руде серы и удаления ее из руды в виде  $\text{SO}_2$ . Концентрация  $\text{SO}_2$  в таких газах составляет 0,5—1,5%,  $\text{SO}_2$  поглощают различными веществами с последующим выделением из них концентрированного  $\text{SO}_2$ .

В настоящее время изыскиваются более дешевые методы обогащения агломерационных газов, например путем многократной циркуляции их через агломерируемую руду или использования кислородных добавок при дутье.

*Топочные и горючие газы* содержат сернистый ангидрид или сероводород.  $\text{SO}_2$  образуется при сжигании в топках угля, содержащего серу. Например, газы теплоэлектроцентралей содержат  $\text{SO}_2$ , однако его концентрация в них очень низкая и выделение его требует больших затрат.

*Гипс*  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , *ангидрит*  $\text{CaSO}_4$  и *фосфогипс* (отход в производстве фосфорной кислоты и фосфорных удобрений) обжигают с углем и глиной. При этом восстановление сульфата кальция сопровождается образованием  $\text{SO}_2$ ; огарок измельчают и используют в качестве строительного материала (цемент).

*Отработанные кислоты* получают при сульфировании, очистке нефтепродуктов, осушке и т. д. Если отработанные кислоты не содержат вредных веществ, их можно использовать непосредственно в процессах (например, для изготовления удобрений). Если это невозможно, отработанные кислоты термически разлагают, а образующийся при этом  $\text{SO}_2$  используют для получения серной кислоты.

*Травильные растворы* получают при травлении металлов серной кислотой. Они содержат 2—4% серной кислоты и до 25%  $\text{FeSO}_4$ . Серную кислоту этих растворов нейтрализуют избытком огарка и сульфат восстанавливают углем в печи. Образующийся сернистый ангидрид используют для производства серной кислоты.

*Алуниты*  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  обезвоживают и восстанавливают, при этом образуются  $\text{SO}_2$ , используемый для производства серной кислоты, и глинозем  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , поступающий на производство алюминия.

### Контрольные вопросы

1. Какое сырье применяют для получения серной кислоты?
2. Каковы перспективы использования различных видов сырья, применяемых для производства серной кислоты?
3. Какие газы цветной металлургии применяют для производства серной кислоты?
4. Как получают элементную серу из сероводорода?
5. Как получают серу из самородных месторождений и газовую серу?
6. Какие примеси содержит флотационный колчедан?

### Задачи

1. Сколько 100%-ной серной кислоты можно получить из 1 т серы при коэффициенте использования серы 0,95?
2. Сколько 98%-ной серной кислоты можно получить из 1 т флотационного колчедана при содержании серы в колчедане 42% и коэффициенте использования колчедана, равном 0,885?

## СКЛАД СЫРЬЯ И ПОДГОТОВКА СЕРНОГО КОЛЧЕДАНА К ОБЖИГУ

### § 13. Требования, предъявляемые к складу сырья. Разгрузка на складе, хранение и учет сырья

Склады делают крытыми для предохранения сырья от действия атмосферных осадков. Для обеспечения быстрой разгрузки транспорта, подвозящего сырье, склад строят вдоль линии железной дороги, а иногда вводят линию железной дороги прямо в склад. Часто для обеспечения двойного фронта разгрузки в складе прокладывают две линии железной дороги (по обеим сторонам склада).

Размеры склада определяются производительностью завода и его территориальным положением, так как существенную роль играет месторасположение завода по отношению к источнику сырья. Обычно полагается строить склад, в котором можно хранить запас сырья, обеспечивающий двух-четырёхнедельную бесперебойную работу завода. Допустимость отступления от этой нормы решается в каждом конкретном случае отдельно: при близко расположенном источнике сырья и хороших средствах транспортировки его запас на складе может быть сокращен, а следовательно, и размеры склада могут быть меньше, при далеко расположенном источнике сырья и трудностях в транспорте размеры склада могут быть увеличены. Для увеличения емкости склада его углубляют в землю.

На рис. 11 показан современного типа закрытый склад колчедана. Колчедан поступает на склад по железнодорожному пути 9, расположенному внутри склада. Вагоны разгружаются с обеих сторон. Склад оборудован мостовым краном 2 с ковшом 1. Кран передвигается по специальным путям 3. Ковш может из любого места склада захватить и перенести сырье или засыпать его в бункер 5, откуда сырье поступает на ленточный транспортер 8, подающий его в печное отделение. При необходимости дробления сырья ковш грейфера подает сырье в бункер 6, далее оно поступает в дробилку 7. Управляет мостовым краном машинист из кабины 4.

При расположении железнодорожного пути с

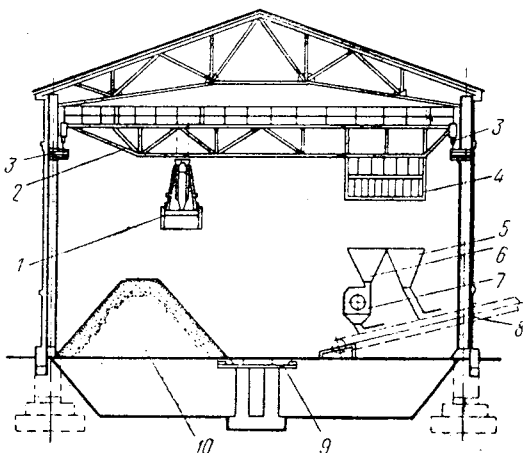


Рис. 11. Склад колчедана:

- 1 — ковш крана; 2 — мостовой кран с грейфером; 3 — подкрановые пути; 4 — кабина машиниста; 5, 6 — бункера; 7 — дробилка; 8 — ленточный транспортер; 9 — железнодорожный путь внутри склада; 10 — штабель (куча) колчедана



внешней стороны склада колчедан выгружают на наружную площадку, расположенную по длине склада. Отсюда колчедан подают на склад, рассыпая его равномерным слоем. Это продолжительная и трудоемкая операция, кроме того, она задерживает разгрузку вагонов. Для облегчения загрузки сырья в склад этот процесс механизуют, используя подвижные ленточные транспортеры. Однако ленточные транспортеры громоздки, перестановка их во время разгрузки сырья практически невозможна, поэтому в настоящее время предпочтение отдается складам с внутренним вводом вагонов и мостовыми грейферными кранами.

Рядовой и флотационный колчедан хранят на складе в штабелях. Высота штабелей до 5 м. Высота штабеля углистого колчедана не должна превышать 1 м, так как этот колчедан может самовозгораться. Различные виды сырья принято хранить отдельно. Это облегчает шихтовку (смешивание) сырья по требованиям технологического процесса и упрощает учет. Учет необходим, так как без него нельзя составить представление об эффективности работы сернокислотного цеха, о культуре его производства.

Взвешивание колчедана производят при подаче его в печь. Если колчедан подается в бункера печей ленточным транспортером, то его взвешивают на ленточных весах, а если в вагонетках, то каждую из них взвешивают на специальных весах.

Периодически на складе проводят учет остатков сырья. Для этого обмеряют объемы штабелей и бункеров, засыпанных сырьем. Чтобы определить весовое количество сырья по его объему, необходимо знать насыпную массу сырья. *Насыпной массой* называется масса единицы объема сырья. Если в справочнике соответствующие данные отсутствуют, их находят путем взвешивания определенного объема колчедана.

Перед подачей в печь флотационный колчедан и концентраты руд цветных металлов просеивают, удаляя крупные куски. Если сырьем является элементная сера, ее плавят и фильтруют. Рядовой колчедан перед обжигом измельчают.

## § 14. Сушка флотационного колчедана

Флотационный колчедан получают на обогатительных фабриках в виде пульпы с содержанием воды до 70%. Пульпу для снижения ее влажности до 12—14% подают в отстойники-сгустители. Однако перевозка колчедана с такой влажностью нерациональна. Кроме того, при влажности 3—5% колчедан в холодную погоду смерзается, а при 7% образует монолит. Это затрудняет погрузку и разгрузку вагонов. Поэтому флотационный колчедан подсушивают до содержания влаги 3,8%. Меньшее содержание влаги приводит к потерям колчедана из-за пыления при погрузке, разгрузке и перевозке. Подсушенный до установленной нормы флотационный колчедан в пути может намокнуть и влажность его повысится. Поэтому на месте потребления колчедана имеются сушильные установки.

**Установка для сушки флотационного колчедана.** Флотационный колчедан сушат, обогревая его горячими топочными газами в сушилках барабанного типа. Топочные газы, полученные в топке 1 (рис. 12), пройдя камеру 2 смешивания с воздухом (для регулирования температуры), поступают в сушильный барабан 4 с темпера-

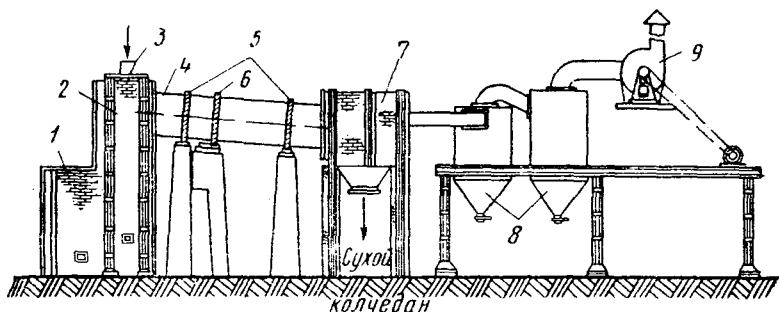


Рис. 12. Схема барабанной сушилки для флотационного колчедана:

1 — топка; 2 — камера смешивания топочных газов с воздухом; 3 — бункер для подачи влажного колчедана; 4 — сушильный барабан; 5 — стальные бандажы; 6 — зубчатый венец; 7 — дымовая камера; 8 — циклоны; 9 — вентилятор

турой 600—700° С. Сюда же через бункер 3 подается влажный колчедан. Сушильный барабан имеет угол наклона. При вращении барабана колчедан постепенно перемещается в нижнюю часть барабана и, соприкасаясь с горячими газами, сушится. Для улучшения соприкосновения горячих газов с высушиваемым колчеданом барабан внутри имеет большое количество стальных планок, прикрепленных к его внутренней стенке. Эти планки при вращении барабана захватывают колчедан, при этом он многократно пересыпается. Пересыпание колчедана способствует увеличению поверхности соприкосновения фаз, что повышает скорость сушки. На рис. 13 показан поперечный разрез сушильного барабана.

В сушильный барабан флотационный колчедан и топочные газы поступают прямококом (движутся параллельно). Такой метод сушки уменьшает возможность загорания сухого колчедана, который воспламеняется при 400° С. При прямококе температура газа, выходящего из барабана вместе с сухим колчеданом, не превышает 150° С. Интенсивность сушки зависит от температуры топочных

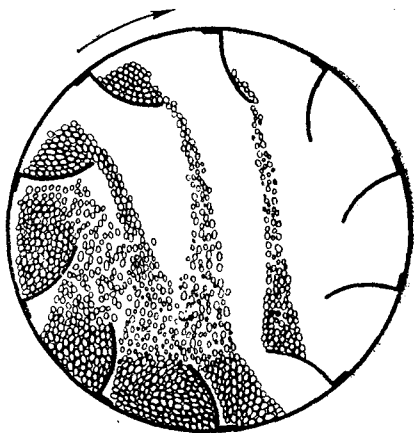


Рис. 13. Поперечный разрез сушильного барабана

газов. Однако повышение ее выше  $700^{\circ}\text{C}$  опасно из-за возможного воспламенения колчедана, особенно в тех случаях, когда подача его в сушилку уменьшается. Поэтому необходимо строго следить за равномерностью подачи колчедана, а при уменьшении подачи снижать температуру топочных газов поддувом воздуха в камеру смешивания. В случае воспламенения колчедана необходимо увеличить загрузку влажного колчедана или, остановив барабан, прекратить в него подачу топочных газов и воздуха, с которым поступает кислород.

Топочные газы уносят с собой пылинки сухого колчедана. Для осаждения пыли в сушильной установке имеются циклоны.

#### Контрольные вопросы

1. Чем определяются необходимые размеры склада сырья?
2. Как учитывают количество колчедана, находящегося на складе?
3. Почему необходимо подсушивать флотационный колчедан, поступающий в печное отделение, до содержания влаги 3,8%?
4. Почему в барабанных сушилках применен принцип прямотока?
5. Как регулируют и на каком уровне поддерживают температуру топочных газов на входе в барабанную сушилку?
6. Как устраняется воспламенение колчедана в сушилке?

## ПОЛУЧЕНИЕ СЕРНИСТОГО ГАЗА

Основными видами сырья для производства серной кислоты являются серный колчедан, сера, сероводород и отходящие газы цветной металлургии.

Первый этап производства серной кислоты — обжиг сырья с целью получения сернистого газа.

*Сернистым газом* называют газовую смесь, содержащую  $\text{SO}_2$ , кислород, азот и другие примеси. Содержание в сернистом газе различных компонентов зависит от состава исходного сырья и методов его обжига. Так, при обжиге серного колчедана, содержащего кроме  $\text{FeS}_2$  еще некоторые количества мышьяка, селена (см. стр. 24), фтора и других соединений, сернистый газ содержит кроме  $\text{SO}_2$  еще азот  $\text{N}_2$ , кислород  $\text{O}_2$ , примеси серного ангидрида  $\text{SO}_3$ , окиси мышьяка  $\text{As}_2\text{O}_3$  и селена  $\text{SeO}_2$ , соединения фтора и др. Если обжиг ведут в механических печах, при одном и том же составе сырья в газе будет меньше  $\text{SO}_2$  и больше  $\text{SO}_3$  и мышьяка, чем при обжиге в печах кипящего слоя. При обжиге серы в газе отсутствуют мышьяк, селен, фтор и можно получить самое высокое содержание  $\text{SO}_2$  и т. д.

### § 15. Обжиг серного колчедана

*Обжигом* называют процесс горения колчедана с получением сернистого газа. Это сложный химический процесс, состоящий из ряда последовательно и одновременно идущих реакций.

При обжиге колчедана вначале происходит термическое разложение дисульфида железа  $\text{FeS}_2$ , которое протекает с выделением парообразной серы:



Пары выделяющейся серы начинают сгорать при  $500^\circ\text{C}$ , образуя  $\text{SO}_2$ ; в этот период обжига колчедана в печи наблюдается синее пламя, характерное для горения серы.

Сульфид железа  $\text{FeS}$  также окисляется (т. е. сгорает). Механизм горения  $\text{FeS}$  точно не установлен. Принято считать, что итог всех протекающих при горении колчедана реакций может быть выражен следующим уравнением:



Реакция идет с выделением большого количества тепла.

Из уравнения видно, что при обжиге серного колчедана кроме сернистого ангидрида образуется огарок  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — окись железа. Образование огарка идет с последовательным увеличением степени окисления железа: сначала образуется закись железа  $\text{FeO}$ , затем закись — окись  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и, наконец, окись  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

По уравнению (23), зная атомные веса элементов, входящих в это уравнение, можно рассчитать, сколько сернистого ангидрида

и огарка образуется при сгорании определенного количества колчедана.

Для упрощения приводимого ниже расчета атомные веса элементов округлим: Fe — 56, S — 32, O — 16. Сначала рассчитаем молекулярные веса вступающих в реакцию и образующихся веществ: молекулярный вес  $\text{FeS}_2$  —  $56 + 32 \cdot 2 = 120$ , молекулярный вес  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  —  $56 \cdot 2 + 16 \cdot 3 = 160$ , молекулярный вес  $\text{SO}_2$  —  $32 + 16 \cdot 2 = 64$ .

Подставляя молекулярные веса в уравнение (23) с учетом соответствующих коэффициентов, получим весовые соотношения вступивших в реакцию и образовавшихся веществ:  $4 \cdot 120 + 11 \cdot 32 = 2 \cdot 160 + 8 \cdot 64$ , или  $480 + 352 = 320 + 512$ .

Это означает, что из 480 г 100%-ного пирита можно получить 512 г сернистого ангидрида и 320 г огарка.

## § 16. Состав и количество обжигового сернистого газа

Для обжига серосодержащего сырья необходим кислород. С этой целью в обжиговую печь подают воздух. Кислород воздуха используется для горения серосодержащего сырья и образования  $\text{SO}_2$ , а азот, являющийся основной составной частью воздуха, входит в состав обжигового газа в виде  $\text{N}_2$ .

Обычно применяют для обжига сырья избыток кислорода по отношению к тому количеству, которое требуется по уравнению реакции (стехиометрическому соотношению), т. е. в печь подают избыток воздуха. Это положительно влияет на скорость процесса горения. Кроме того, кислород необходим в производстве серной кислоты и для окисления сернистого ангидрида  $\text{SO}_2$  до серного ангидрида  $\text{SO}_3$ .

В печь подают неосушенный воздух, а сырье, поступающее на обжиг, также содержит некоторое количество влаги. При сжигании сырья вода из него испаряется. Таким образом в состав обжигового газа попадают пары  $\text{H}_2\text{O}$ .

Селен, находящийся в сырье, при обжиге окисляется с образованием двуокиси селена  $\text{SeO}_2$ , которая также находится в газовой смеси. Мышьяк окисляется при горении сырья до трехокиси мышьяка  $\text{As}_2\text{O}_3$ , которая является летучим соединением и поступает в состав обжигового газа. Количество селена и мышьяка в газе зависит в большой степени от условий обжига (температуры и способа обжига). Так, в печах с кипящим слоем (печах КС) трехокись мышьяка  $\text{As}_2\text{O}_3$  адсорбируется огарком и окисляется до нелетучего соединения  $\text{As}_2\text{O}_5$ . Поэтому в газе после печей КС содержится значительно меньше мышьяка, чем после механических печей. Установлено, что при сжигании одних и тех же сортов колчедана содержание мышьяка в газе после механических печей составляет  $30 \text{ мг/м}^3$ , а после печей КС только  $0,1$ — $1 \text{ мг/м}^3$ .

Содержащийся в сырье фтор в процессе обжига переходит в состав обжигового газа в виде фтористого водорода  $\text{HF}$ , который с понижением температуры газа может соединяться с двуокисью кремния  $\text{SiO}_2$ , содержащейся в футеровке аппаратов и в пыли. При этом образуется четырехфтористый кремний  $\text{SiF}_4$ , который также поступает в состав обжигового газа.

В обжиговом газе может содержаться и серный ангидрид  $\text{SO}_3$ . Количество его зависит от температуры обжига, концентрации кислорода в обжиговом газе, конструкции печи и некоторых других факторов. Вследствие большой концентрации сернистого ангидрида, низкой концентрации кислорода и высокой температуры обжига в печах КС степень окисления сернистого ангидрида до серного в них в 10—20 раз ниже, чем в механических. Она тем ниже, чем выше концентрация  $\text{SO}_2$  в обжиговом газе. В обжиговом газе после механических печей содержание  $\text{SO}_3$  составляет 5—10% концентрации  $\text{SO}_2$ .

Рассмотрим, каково соотношение сернистого ангидрида и кислорода в газовой смеси в зависимости от количества воздуха, взятого для обжига сырья. С этой целью разберем следующий пример.

Предположим, что на обжиг сырья израсходовано 100 объемов воздуха, содержащего 21 объем кислорода и 79 объемов азота. Примем, что весь кислород расходуется на образование  $\text{SO}_2$ . Из уравнения (23) следует, что из 11 объемов кислорода получается 8 объемов  $\text{SO}_2$ . Следовательно, из 21 объема кислорода получится:  $(21 \cdot 8) : 11 = 15,27$  объемов  $\text{SO}_2$ , а общий объем газа после обжига, содержащего  $\text{SO}_2$  и  $\text{N}_2$ , будет  $15,27 + 79 = 94,27$ .

Процентное содержание сернистого ангидрида и азота в полученной газовой смеси будет:

$$\% \text{SO}_2 = \frac{15,27 \cdot 100}{94,27} = 16,2; \quad \% \text{N}_2 = \frac{79 \cdot 100}{94,27} = 83,8.$$

Содержание  $\text{SO}_2$ , равное 16,2%, является наивысшим (теоретически) в газовой смеси, получаемой при сжигании колчедана в кислороде воздуха. Практически такое содержание  $\text{SO}_2$  в обжиговом газе в указанных условиях получить невозможно, так как при сжигании колчедана необходим избыток воздуха, а при увеличении избыточного воздуха содержание в газовой смеси сернистого ангидрида снижается и увеличивается количество кислорода и азота.

Если в рассматриваемом выше примере увеличить количество подаваемого на обжиг воздуха до 200 объемов (т. е. на 100 объемов), то объем газовой смеси увеличится до  $94,27 + 100 = 194,27$ . В этой смеси содержание сернистого ангидрида, кислорода и азота соответственно составит:

$$\% \text{SO}_2 = \frac{15,27 \cdot 100}{194,27} = 8;$$

$$\% \text{O}_2 = \frac{21 \cdot 100}{194,27} = 10,8;$$

$$\% \text{N}_2 = 100 - (8 + 10,8) = 81,2.$$

Соотношение между содержанием сернистого ангидрида и кислорода в газовой смеси показано на рис. 14. Если содержание сернистого ангидрида в газе при обжиге колчедана (кривая 1) 8%, то содержание кислорода около 10,5%, а азота  $100 - (8 + 10,5) = 81,5\%$ . Полученные значения хорошо совпадают с ре-

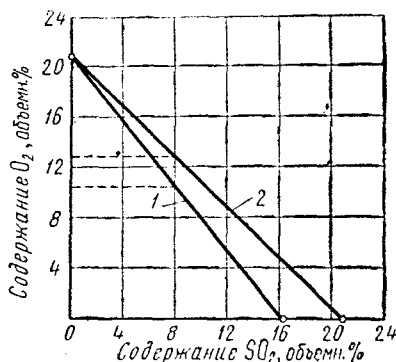


Рис. 14. Соотношение между содержанием  $\text{SO}_2$  и  $\text{O}_2$  в сернистом газе при горении в воздухе колчедана (1) и элементарной серы (2)



результатами произведенного выше расчета. Кривыми, приведенными на рис. 14, с достаточной точностью можно пользоваться для определения соотношения  $\text{SO}_2$  и  $\text{O}_2$  при обжиге колчедана и серы (кривая 2) в воздухе.

Для приближенного вычисления объема газовой смеси, получаемой при сжигании 1 кг колчедана, можно пользоваться уравнением

$$\frac{(A - B) \cdot 0,7}{C} = V, \quad (24)$$

где  $A$  — содержание серы в колчедане, %;  $B$  — количество невыгоревшей серы в огарке, %;  $C$  — содержание сернистого ангидрида в газе, %;  $V$  — объем газа, получаемого из колчедана,  $\text{м}^3$ .

Например, содержание серы в колчедане составляет 40%, сернистого ангидрида в газе 7%, содержание серы в огарке 2%. Объем газа, получаемого при сжигании 1 кг колчедана с указанным содержанием серы, составляет  $[(40 - 2) \cdot 0,7] : 7 = 3,8 \text{ м}^3$  (см. табл. 5).

Т а б л и ц а 5. Объем газовой смеси<sup>1</sup>, получаемой при сжигании 1 кг колчедана и содержании серы в огарке 2%

Содержание серы в колчедане, %	Объем получаемой газовой смеси, $\text{м}^3$ , при содержании $\text{SO}_2$ в сернистом газе, %					
	5	6	7	8	9	10
36	4,82	4,02	3,44	3,01	2,68	2,41
38	5,10	4,25	3,65	3,19	2,83	2,55
40	5,40	4,50	3,86	3,37	3,00	2,70
42	5,65	4,72	4,06	3,56	3,15	2,84
45	5,96	4,95	4,25	3,72	3,30	2,97
46	6,24	5,20	4,46	3,90	3,47	3,12
48	6,52	5,43	4,66	4,07	3,62	3,26

<sup>1</sup> Значения объемов приведены к нормальным условиям, т. е. рассчитаны для  $0^\circ \text{C}$  и давления 760 мм рт. ст.

При нагревании газа объем его увеличивается согласно закону Гей-Люссака приблизительно на  $1/273$  на 1 град. Так, если при  $0^\circ \text{C}$  объем газа составлял  $100 \text{ м}^3$ , то при  $500^\circ \text{C}$  его объем будет равен

$$V_{500^\circ \text{C}} = 100 \left( 1 + \frac{500}{273} \right) = 283 \text{ м}^3.$$

## § 17. Выход огарка

При обжиге колчедана образуется огарок, состоящий в основном из  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Кроме того, в огарке находятся сера в виде соединений  $\text{FeS}$  и  $\text{FeS}_2$  и в виде сульфатов кальция и бария, а также силикаты и продукты окисления различных примесей, присутствующих в колчедане (например, мышьяка, селена и др.).

Количество образующегося огарка зависит от содержания серы в сырье, полноты выгорания серы, условий обжига и пр. Чем меньше серы в сырье, тем больше образуется огарка.

Расчет количества огарка, получаемого при обжиге 1 т колчедана, можно провести по уравнению

$$g = \frac{1000 \cdot (160 - C_{S_{\text{к}}})}{160 - C_{S_{\text{ог}}}}, \quad (25)$$

где  $g$  — количество огарка на 1 т сжигаемого колчедана, кг;  $C_{S_{\text{к}}}$  — содержание серы в колчедане, %;  $C_{S_{\text{ог}}}$  — содержание серы в огарке, %.

Например, при содержании серы в колчедане 45%, а в огарке 2%, выход огарка на 1 т колчедана составляет  $[1000 \cdot (160 - 45)] : 160 - 2 = 727,8$  кг.

Для определения выхода огарка при горении сухого колчедана удобно пользоваться номограммой, приведенной на рис. 15. Для рассмотренного выше примерного расчета выход огарка для сухого колчедана, содержащего 45% серы, составляет по номограмме 0,722 долей от весового количества сухого колчедана. На практике выход огарка часто округленно принимают равным 70% весового количества колчедана, или 700 кг на 1 т колчедана.

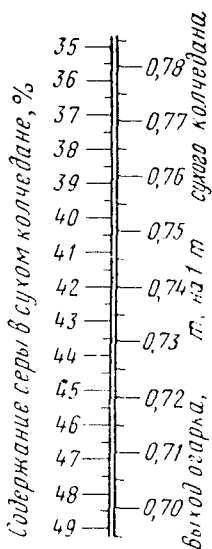
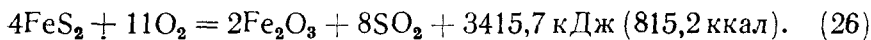


Рис. 15. Номограмма для определения выхода огарка из сухого колчедана (при содержании серы в огарке 1,5–2%)

## § 18. Теплота горения серного колчедана

Процесс горения колчедана идет с выделением тепла (экзотермический процесс), поэтому уравнение (23) может быть записано следующим образом:



Указанное количество тепла, выделяющееся при протекании реакции (26), соответствует сжиганию 4 моль пирита. Теплотой горения называют количество тепла, выделяющееся при сжигании 1 кг сырья. Следовательно, теплота горения 100%-ного (химически чистого) серного колчедана  $\text{FeS}_2$  может быть рассчитана следующим образом:

$$\frac{3415,7 \cdot 1000}{4 \cdot 119,98} = 7119 \text{ кДж/кг} (1699 \text{ ккал/кг}),$$

где 119,98 — масса  $\text{FeS}_2$ , численно равная его молекулярному весу, кг.

Количество тепла, выделяющееся при горении колчедана, зависит от степени выгорания серы. Оно может быть найдено по уравнению

$$Q = \frac{7119 C_{S_{\text{выг.}}}}{53,5} = 133,2 C_{S_{\text{выг.}}} \text{ кДж/кг} (31,8 C_{S_{\text{выг.}}} \text{ ккал/кг}), \quad (27)$$

где  $C_{S_{\text{выг.}}}$  — степень выгорания серы, %, 53,5 — содержание серы в 100%-ном  $\text{FeS}_2$ .

Степень выгорания серы определяют по уравнению

$$C_{S_{\text{выг.}}} = C_{S_{\text{факт.}}} - \beta C_{S_{\text{ог.}}}, \quad (28)$$

где  $C_{S_{\text{факт.}}}$  — фактическое содержание серы в колчедане, %;  $\beta$  — количество образующегося при сжигании огарка, кг.

Например, если сжигают 1 кг 100%-ного  $\text{FeS}_2$ , количество образующегося огарка составляет 0,6 кг, а содержание серы в огарке 2%, то  $C_{S_{\text{выг.}}} = 53,5 - 0,6 \cdot 2 = 52,3\%$ ; количество тепла  $Q$ , выделившееся при горении 1 кг этого колчедана, составит  $133,2 \cdot 52,3 = 6966,36$  кДж/кг.

## § 19. Скорость горения серосодержащего сырья

Скорость горения серосодержащего сырья зависит от его химического, минералогического состава и кристаллического строения. Кроме того, скорость этого процесса зависит от температуры, поверхности соприкосновения фаз, концентрации кислорода, толщины слоя сырья, продолжительности обжига.

Повышение температуры положительно влияет на скорость горения. Так, при повышении температуры обжига в кипящем слое от 600 до 750°С интенсивность окисления колчедана увеличивается почти в два раза. Однако при содержании в колчедане 35% серы уже при 800°С наблюдается *спекание* (шлакование) горящего материала. Большинство колчеданов спекается при 900°С. Это крайне осложняет работу обжиговых печей: спекшиеся куски могут привести к поломке гребков печи, снижается интенсивность горения, увеличиваются потери серы с огарком. В печах пылевидного обжига спекание нарушает процесс сжигания колчедана во взвешенном состоянии. Поэтому необходимо следить при обжиге за тем, чтобы не превысить допустимого предела повышения температуры обжига. В печах КС в кипящем слое находится огарок, содержащий мало серы, поэтому температура спекания в таких печах несколько выше, чем в механических и печах пылевидного обжига.

Большое значение для скорости горения имеет величина *поверхности соприкосновения фаз*. При горении сырья имеются две фазы: газовая (кислород) и твердая (сырье). Увеличение поверхности соприкосновения фаз приводит к повышению скорости горения. Увеличению поверхности соприкосновения фаз способствуют измельчение сырья и хорошее перемешивание его в зоне горения. Этим объясняется более интенсивный процесс обжига в печах пылевидного обжига и в печах КС. Процесс перемешивания способствует лучшему доступу кислорода к поверхности сырья и отводу образовавшегося сернистого ангидрида из зоны реакции в газовую фазу.

Степень окисления колчедана и других видов сырья зависит от времени обжига (рис. 16). Скорость горения пирита  $\text{FeS}$ , халькопирита  $\text{CuFeS}_2$  и сульфида меди  $\text{Cu}_2\text{S}$  в первые две минуты наибольшая, затем она повышается медленно и в определенный период практически перестает возрастать. Скорость горения цинковой об-

манки ZnS увеличивается в течение всего приведенного на рис. 16 периода времени.

Зависимость скорости окисления от содержания кислорода при обжиге колчедана и халькопирита в печах кипящего слоя при 700°С показана на рис. 17. Из рисунка следует, что зависимость скорости окисления прямолинейно возрастает с увеличением кислорода в дутье.

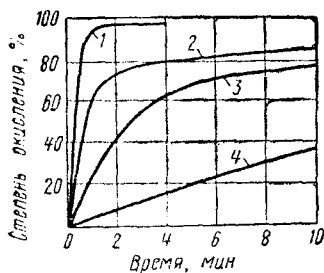


Рис. 16. Зависимость степени окисления сульфидов в кипящем слое при 700°С от продолжительности обжига: 1 — FeS<sub>2</sub>; 2 — CuFeS<sub>2</sub>; 3 — Cu<sub>2</sub>S; 4 — ZnS

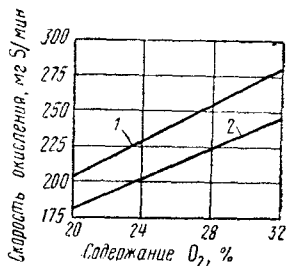
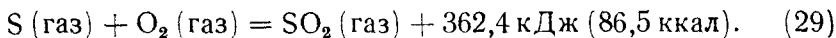


Рис. 17. Зависимость скорости окисления сульфидов в кипящем слое при 700°С от содержания кислорода в дутье: 1 — FeS<sub>2</sub>; 2 — CuFeS<sub>2</sub>

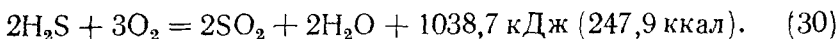
## § 20. Получение сернистого газа сжиганием серы, сероводорода и других видов сырья

При сжигании 1 моль серы расходуется 1 моль кислорода. При этом получают 1 моль сернистого газа:



Поэтому при горении серы в воздухе, содержащем 21% кислорода, возможно (теоретически) получить 21% сернистого ангидрида. Выход сернистого ангидрида здесь выше, чем при горении колчедана и цинковой обманки. При сжигании серы в производстве серной кислоты получается наиболее выгодное соотношение SO<sub>2</sub> и кислорода. Если сжигать серу с небольшим избытком воздуха, можно получить сернистый газ с повышенным содержанием SO<sub>2</sub>. Однако при этом развивается температура до 1300°С, что приводит к разрушению футеровки печи; это ограничивает получение из серы газа с высокой концентрацией SO<sub>2</sub>.

Сероводород сгорает с образованием SO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O:



Образующиеся при этом пары воды поступают с газовой смесью в контактный аппарат, а из него на абсорбцию.

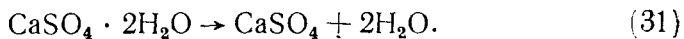
Процесс производства серной кислоты контактным способом, при котором окисление SO<sub>2</sub> до SO<sub>3</sub> и абсорбция SO<sub>3</sub> проводятся в присутствии паров воды, называется *методом мокрого катализа*.

Максимальное (теоретическое) содержание сернистого ангидрида при сжигании сероводорода в воздухе составляет около 13%.

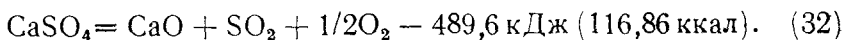
При обжиге углистого колчедана получают сернистый газ, в котором содержится двуокись углерода  $\text{CO}_2$ . Она является результатом сгорания углерода, входящего в состав углистого колчедана:  $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ .

На горение углерода расходуется кислород воздуха, что приводит к снижению концентрации кислорода в обжиговом газе; как уже указывалось, кислород в обжиговом газе необходим для окисления  $\text{SO}_2$  до  $\text{SO}_3$ . Чтобы уменьшить количество углерода, углистый колчедан обогащают. Для этого раздробленный колчедан промывают водой, на поверхность которой всплывает более легкий уголь. Обогащенный углистый колчедан содержит 3—6% углерода. В печах для обжига в кипящем слое сжигание углистого колчедана не вызывает затруднений, поэтому требования к степени его обогащения могут быть значительно снижены.

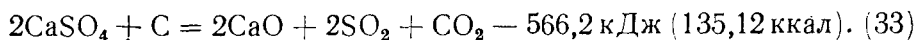
Использование фосфогипса для получения серной кислоты имеет большое народнохозяйственное значение, так как на производство фосфорной кислоты и концентрированных фосфорных и сложных удобрений расходуется большое количество серной кислоты, которая выводится в виде фосфогипса. На производство серной кислоты может быть употреблен также гипс. При этом гипс или фосфогипс сначала нагревают для выделения кристаллизационной воды:



Образующийся ангидрит  $\text{CaSO}_4$  разлагается при дальнейшем нагревании:



Как видно из уравнения (32), реакция эта эндотермическая, т. е. требует затраты тепла. Полное разложение ангидрита достигается только при 1400—1500° С. Для этого требуется много топлива. Если при прокаливании в ангидрит добавлять уголь, температура разложения снижается до 800—900° С и процесс идет по реакции



Если к смеси  $\text{CaSO}_4$  и угля добавить глину ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), то образуется огарок, при измельчении которого получают цемент. Другими словами, при разложении гипса или фосфогипса помимо сернистого газа, употребляемого для производства серной кислоты, можно получать еще и цемент.

Дымовые и агломерационные газы из-за низкой концентрации в них  $\text{SO}_2$  не используются для производства серной кислоты. Однако проблема их утилизации становится все более острой, поэтому требуется разработка экономически выгодных методов их обогащения с целью получения более концентрированного сернистого ангидрида, который можно было бы использовать для производства серной кислоты.

### Контрольные вопросы

1. Какие факторы влияют на степень выгорания серы из колчедана?
2. Чем объяснить, что обжиг сырья в печах с кипящим слоем более интенсивен?
3. Напишите реакцию горения колчедана.
4. Каково теоретическое содержание сернистого ангидрида в газе, получаемом при обжиге колчедана в воздухе?
5. Как можно повысить содержание  $\text{SO}_2$  в обжиговом газе?
6. Каков состав обжигового газа, получаемого при обжиге колчедана, и каким образом попадают в обжиговый газ составляющие его компоненты?
7. Что происходит с мышьяком при обжиге колчедана в полочных механических печах и в печах кипящего слоя? После каких печей его будет меньше в обжиговом газе?
8. Напишите реакцию горения гипса.

### Задачи

1. Рассчитайте объем газовой смеси с содержанием  $\text{SO}_2$  7,5%, получаемой при сжигании 1 т колчедана, содержащего 45% серы, при содержании серы в огарке 1,8%.
2. Объем газовой смеси при  $0^\circ\text{C}$  и 760 мм рт. ст. (нормальные условия) составляет 3000 м<sup>3</sup>. Каков объем этого газа при  $300^\circ\text{C}$ ?
3. Каков выход огарка при обжиге 1 т колчедана, если содержание серы в колчедане 40%, в огарке 2%?



## ПЕЧИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СЕРНИСТОГО ГАЗА

## § 21. Печи для обжига серного колчедана

**Общие сведения.** Для обжига колчедана существуют печи различных конструкций: механические полочные (многоподовые), вращающиеся цилиндрические, печи пылевидного обжига, печи для обжига в кипящем слое.

В *механических полочных печах* обжиг колчедана ведут на нескольких полках (сводах, подах), расположенных этажами друг над другом. Перемешивание и перемещение колчедана с пода на под производится механически.

*Вращающиеся цилиндрические печи* представляют собой вращающийся барабан, установленный наклонно. Колчедан подают с верхнего конца, огарок выгружают через нижний конец печи.

*Печи пылевидного обжига* получили свое название в связи с тем, что колчедан в них сжигается в виде тонко измельченной взвеси (пыли), подаваемой через форсунки в шахту печи, представляющую собой вертикальный полый цилиндр.

*Печи для обжига колчедана в кипящем, или, как принято говорить, во взвешенном слое* (псевдоожигенном состоянии) характеризуются тем, что колчедан в печи находится во взвешенном состоянии, напоминая кипение. Это достигается продуванием через слой с большой скоростью воздуха.

Производительность печей выражают в количестве условного колчедана, содержащего 45% серы, сжигаемого в печи в 1 сутки. Для определения производительности печей введено понятие *интенсивность*, или *напряженность* работы печи.

Интенсивность работы печи характеризуется количеством колчедана, сжигаемого в сутки на 1 м<sup>2</sup> поверхности рабочих подов печи, в 1 м<sup>3</sup> объема печи или на 1 м<sup>2</sup> сечения шахты печи, т. е. для каждого типа печи принято свое выражение (размерность) интенсивности (напряженности) работы печи.

Считается, что печь хорошо работает и ее конструкция удовлетворительна, если она обеспечивает высокую производительность (интенсивность печи высокая), в ней можно сжигать все виды колчедана, обеспечивается высокая степень выгорания серы, получаемый газ поступает из печи равномерно и имеет высокую концентрацию. Важную роль в оценке печи играет надежность ее конструктивного оформления, возможность механизировать и автоматизировать ведение процесса. Имеет также значение экономичность процесса сжигания: расход минимального количества энергии и использование теплоты горения колчедана.

**Механические полочные печи.** Эти печи довольно просты в обслуживании: колчедан подается и огарок выгружается механически. Механически осуществляется также перемешивание колчедана и передача его со свода на свод. Для печи характерны довольно посто-

янная концентрация сернистого газа и достаточно высокая степень выгорания серы.

Цилиндр 10 (рис. 18) механической полочной печи футерован изнутри огнеупорным кирпичом. Своды 9 расположены друг над другом. Они изготовлены из огнеупорного кирпича или огнеупорных плит. Своды делят объем печи на ярусы (камеры) 3. В нижней части печи находится привод 12, при помощи которого вращается вал 11 печи, размещенный по ее оси. На каждом своде к валу присоединены два гребка 2. На гребках укреплены лопатки (зубья), которые перемешивают и перемещают колчедан по сводам. Своды, на которых происходит горение, называют *рабочими*. Из бункера 5 колчедан поступает на периферию верхнего (подсушивающего) свода 7. Этот свод называют иногда нулевым. На этом своде лопатки передвигают колчедан к центру, где расположен питатель 6, через который колчедан поступает внутрь печи. На следующем своде колчедан движется от центра к периферии. Направление движения зависит от положения лопаток гребков. На четных рабочих сводах колчедан перемещается от центра к периферии, а на нечетных — наоборот. Перемешивание колчедана, движущегося по своду от периферии к центру, происходит по закручивающейся спирали. При движении колчедана от центра свода к периферии он перемещается по раскручивающейся спирали.

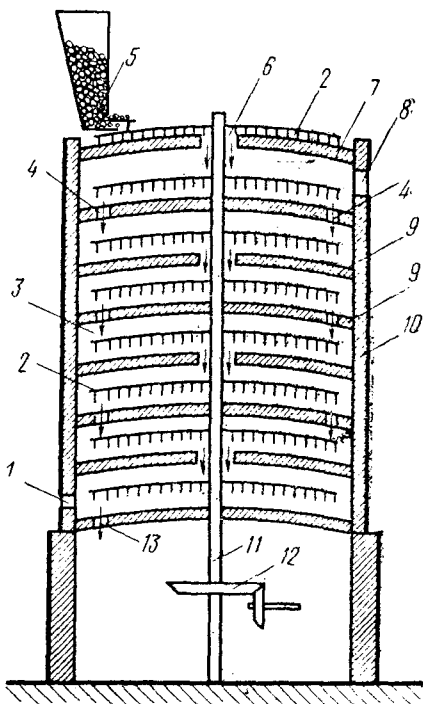


Рис. 18. Схема механической полочной печи:

- 1 — воздушник; 2 — гребки; 3 — камеры;
- 4 — отверстия для пересыпания колчедана;
- 5 — бункер для колчедана; 6 — питатель;
- 7 — подсушивающий свод; 8 — отверстие для выхода обжигового газа;
- 9 — свод (под); 10 — корпус печи;
- 11 — вал; 12 — привод;
- 13 — отверстие для выхода огарка

Снизу печь имеет воздушники 1, через которые в нее поступает воздух, необходимый для горения. Он поступает навстречу колчедану (по принципу противотока). Огарок выходит из печи через отверстие 13 в нижнем своде. Образующийся сернистый газ через отверстие 8 в стенке верхнего яруса выходит из печи. Для предохранения вала и гребков печей от действия высокой температуры их охлаждают холодным воздухом или водой.

Из механических печей наиболее широко распространена печь ВХЗ (Воскресенского химического завода). Она имеет восемь сводов. На верхнем колчедан подсушивается, а на рабочих сводах

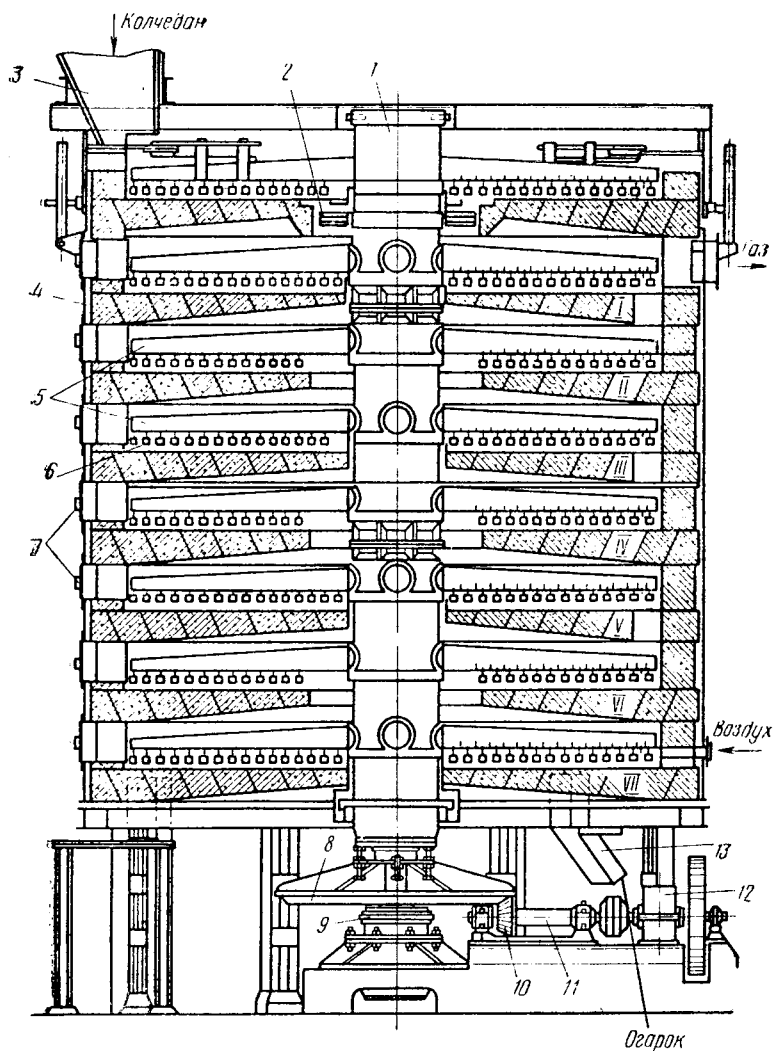


Рис. 19. Печь ВХЗ (вертикальный разрез):

VII — рабочие своды; 1 — вал печи; 2 — питатель; 3 — бункер; 4 — кожух печи; 5 — гребки; 6 — зубья; 7 — дверцы; 8 — большая шестерня;  
 9 — подпятник; 10 — малая шестерня; 11 — вал привода; 12 — редуктор;  
 13 — течка

*I—VII* (рис. 19) обжигается. Стальной кожух футерован жароустойчивым кирпичом. По середине печи проходит полый вал *1*, на который над каждым сводом насажено по два гребка *5* с зубьями *6*. Вал и гребки охлаждаются воздухом, поступающим в вал снизу в наружный канал и через гребки выходящим в центральный канал вала. Колчедан через бункер *3* поступает на периферию сушильного свода и зубьями гребков перемещается к центру. Затем колчедан через питатель *2* ссыпается на первый рабочий свод и зубьями гребков передвигается от центра к периферии и ссыпается на второй свод. На втором своде колчедан перемещается в обратном направлении. У вала колчедан ссыпается на третий свод, и т. д. С последнего свода по течке *13* огарок поступает на транспортер. Воздух для горения колчедана подается в печь через воздушники, расположенные под нижним сводом и снабженные задвижками. Дополнительно воздух может подаваться на четвертый свод. Газы движутся навстречу колчедану и по выходе из печи поступают через газовую коробку («кривую») в общий газоход.

Интенсивность такой механической печи определяется количеством сухого условного (содержащего 45% S) колчедана, сжигаемого на 1 м<sup>2</sup> поверхности свода в 1 сутки, и составляет 200—250 кг. При общей поверхности сводов печи 140 м<sup>2</sup> это составляет 35 т колчедана в сутки.

На рис. 20 показана схема питателя сушильного свода печи ВХЗ. В бункере *1*, установленном сбоку сушильного свода *5*, сделан внизу вырез *2*, под которым находится площадка *3*. Когда бункер заполнен колчеданом, часть его через вырез *2* просыпается на площадку, размер которой рассчитан таким образом, что колчедан задерживается на ней и не ссыпается на лежащий ниже сушильный свод. На гребке *6* сушильного свода на стойках *7* закреплен палец *8* питателя. При вращении вала и гребка палец *8* проходит горизонтально над площадкой и снимает с нее часть колчедана на сушильный свод. Взамен снятого количества на площадку из бункера ссыпается новая порция колчедана. Чем дальше палец питателя сдвинут вправо, тем больше колчедана он снимает с площадки на сушильный свод. Таким образом, изменяя положение пальца питателя, можно регулировать количество колчедана, подаваемого на сушильный свод.

Для более равномерного распределения колчедана по сушильному своду на конце гребка *6* укреплена тарелка *4*. При сбрасывании пальцем *8* колчедана с площадки бункера часть его ссыпается непосредственно на сушильный свод, другая часть попадает на тарелку *4*. Когда гребок сделает по поверхности сушильного свода поворот на 180°, колчедан с тарелки *4* снимается ножом (на рисунке не показан), прикрепленным неподвижно у периферии сушильного свода печи на противоположной стороне от места загрузки колчедана из бункера на тарелку. Таким образом, колчедан из бункера разгружается на сушильный свод в двух местах, что обеспечивает более равномерное распределение его по сушильному своду зубьями гребков.

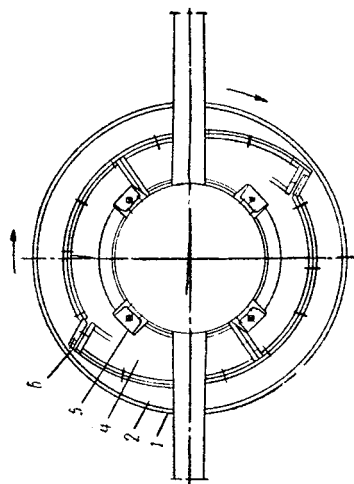
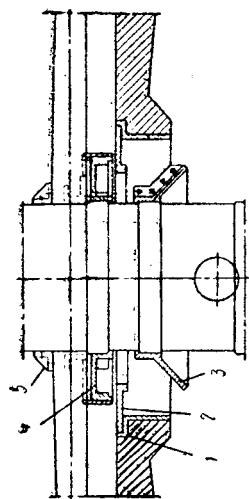


Рис. 21. Питатель колчеданной печи:  
1 — сводное кольцо; 2 — внешний борт (съемное уплотняющее кольцо); 3 — конический отбрасыватель колчедана; 4 — колокол питателя; 5 — укрепляющие шпильки; 6 — нож, регулирующий подачу колчедана

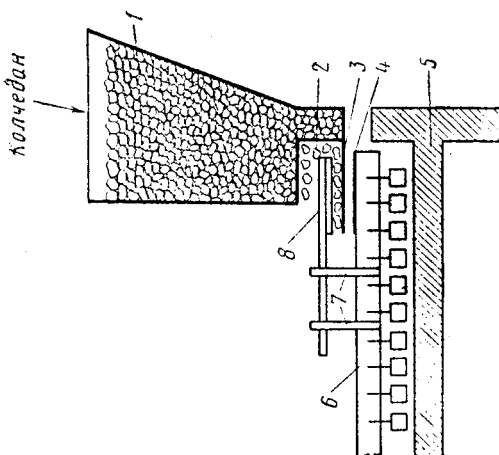


Рис. 20. Схема питателя сушильного свода печи ВХЗ:  
1 — бункер; 2 — вырез в бункере; 3 — площадка; 4 — тарелка; 5 — сушильный свод; 6 — гребок сушильного свода; 7 — стойки; 8 — палец питателя

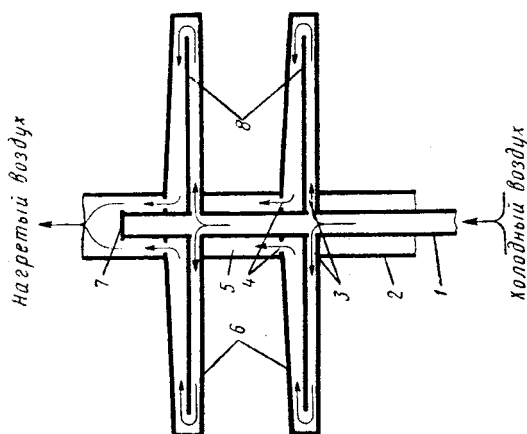


Рис. 22. Схема движения воздуха, охлаждающего вал и гребки:  
1 — внутренний цилиндр вала; 2 — внешний цилиндр вала; 3 — отверстия для входа охлаждающего воздуха внутрь гребков; 4 — отверстия для выхода нагретого воздуха из полости гребка; 5 — кольцевое пространство, образованное цилиндрами 1 и 2 вала; 6 — гребки; 7 — заглушка; 8 — внутренние перегородки гребков

Для равномерной загрузки колчедана на первый рабочий свод печь имеет питатель. На рис. 21 показан чугунный питатель для рядового и флотационного колчедана. Он состоит из двух частей, подвешиваемых к лапам центрального вала печи на четырех шпильках 5. Обе части жестко скреплены друг с другом затяжными болтами. Каждая часть питателя состоит из собственно питателя (фасонный колокол 4) и кольцевого конического отбрасывателя 3. Внешние борта 2 колокола постоянно погружены в колчедан на глубину не менее 25 мм, благодаря чему устраняется подсос воздуха в печь через питатель. Сырье поступает в печь через два спиральных канала с ребрами высотой 75 мм и шириной 120 мм. Подача колчедана регулируется в широких пределах съемными ножами 6, изменяющими размер входных отверстий каналов. Конический отбрасыватель 3 также состоит из двух половин, укрепленных на валу печи затяжными болтами. Во время работы печи питатель вращается вместе с ее валом. При вращении вала выступающие части спиральных каналов захватывают колчедан, подаваемый к питателю зубьями гребков на сушильном поде. Спиральные ребра передвигают колчедан к валу печи, где он ссыпается на рабочий под через кольцевое отверстие. Благодаря наличию отбрасывателя колчедан не просыпается между валом и сводовым кольцом.

Вал печи ВХЗ круглого сечения с наружным диаметром 920 и общей длиной 7100 мм. Он состоит из трех отдельных частей, соединенных болтами. В разрезе вал представляет собой как бы два вставленных один в другой цилиндра, соединенных друг с другом ребрами и приливами, являющимися одновременно опорами для гребков. Вал имеет по два гнезда для закрепления в них гребков в каждом ярусе печи. Гнездо гребка проходит стенку внешнего и внутреннего цилиндров вала и представляет собой сквозное цилиндрическое отверстие. Гребок рабочих сводов сделан в виде чугунной конической трубы. Внутренняя полость гребка разделена перегородкой, не доходящей до конца гребка. Часть гребка, входящая в гнездо вала, имеет цилиндрическую форму. В торце части гребка, входящей в гнездо, есть отверстие для прохода воздуха из внутреннего цилиндра вала в полость гребка. Торец тонкого конца гребка закрыт.

Воздух для охлаждения вала и гребков в печи ВХЗ подается снизу во внутренний (центральный) цилиндр 1 вала (рис. 22). В верхней части вала внутренний цилиндр закрыт заглушкой 7. Не имея выхода из внутреннего вала вверх, воздух через отверстия 3 в торце гребков 6 проходит внутрь полого гребка по одной стороне перегородки 8, огибает ее, идет в обратном направлении по другой стороне перегородки и выходит через отверстие 4 в кольцевое пространство 5, образованное внутренним 1 и внешним 2 цилиндрами вала, откуда нагретый воздух свободно выходит.

В механических печах наиболее сильно изнашиваются лопатки (зубья) гребков. Чтобы при их поломке не менять весь гребок, зубья делают съемными. Схема устройства для подвески зубьев на гребке печи ВХЗ показана на рис. 23. Для укрепления зубьев на

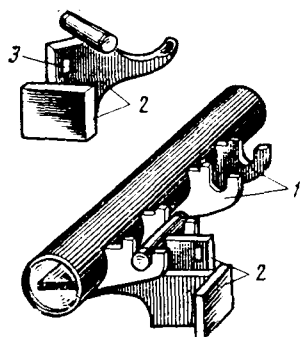


Рис. 23. Схема устройства для подвески зубьев на гребке печи ВХЗ:

1 — приливы на гребке; 2 — съемные зубья; 3 — отверстие для съема зуба с гребка

гребке имеются приливы 1 в виде крючков. Зубья 2 навешены на эти приливы, и при поломке и износе их легко снять и заменить новыми. При движении гребка зубья плотно прижимаются колчеданом к гребку, что препятствует соскакиванию их с приливов. Когда надо сменить зубья, вал останавливают с таким расчетом, чтобы гребок с поломанными зубьями находился у дверцы данного яруса печи. Поломанные зубья снимают крючком с приливов (для этого в зубьях имеются специальные отверстия 3) и заменяют новыми. Зубья отливают из обычного чугуна. Иногда на наиболее горячих подах устанавливают зубья из жаростойкого хромистого чугуна.

Вал и гребки печи вращаются от электромотора. Вращение вала очень медленное (обычно около 1 об/мин). Поэтому необходима сложная система передачи движения от мотора к валу. Это достигается установкой шкива, редуктора 12 (см. рис. 19), малой шестерни 10 и большой шестерни 8.

Примерный технологический режим печей ВХЗ при различной интенсивности приведен в табл. 6.

Таблица 6. Примерный технологический режим печей ВХЗ (при различной интенсивности)

Технологические параметры	Интенсивность, кг/(м <sup>2</sup> ·сут) при сжигании 45%-ного колчедана, кг	
	200	245
Разрежение в газовой коробке печи, мм вод. ст.	1	1
Содержание SO <sub>2</sub> в газе (в кривуле печи), %	8,5	13
Температура газа, °С:		
в кривуле печи	650	840
на сводах —		
I	700	840
II	750	910
III	765	915
IV	795	860
V	670	770
VI	615	755
VII	350	650
Температура огарка, °С	450	—
Содержание серы в огарке, %	1,8	2,5
Температура воздуха, выходящего из вала, °С	200	185

Ниже приведены данные, характеризующие степень выгорания серы из колчедана на отдельных сводах при интенсивности печи ВХЗ 200 кг/(м<sup>2</sup>·сут) и содержании серы в огарке 2%:



Своды	0	I	II	III	IV	V	VI	VII
Содержание серы в колчедане, выходящем на следующий свод, %	42	30	23	17	12	7	4	2
Степень выгорания серы на своде, %	—	30,0	17,5	15,0	12,5	12,5	7,5	5

Для предотвращения спекания колчедана уменьшают интенсивность его горения на верхних сводах и повышают ее на нижних сводах печи. Это достигается подачей дополнительного воздуха, который охлаждает колчедан на более горячих сводах, или ускорением перемещения колчедана по этим сводам. Последнее достигается изменением конструкции или наклона зубьев гребков. Можно понизить температуру на горячих сводах добавлением к шихте огарка. В этом случае количество серы в колчедане уменьшается и понижается температура в печи.

При недостаточной тяге в печь поступает мало воздуха и содержащийся в нем кислород расходуется на нижних сводах печи, где происходит интенсивное горение. При этом на верхние своды печи поступает газ уже с малым содержанием кислорода, интенсивность горения здесь уменьшается и сера не успевает выгорать, в результате чего увеличивается содержание серы в огарке. Повышение содержания серы в огарке вызывается также шлакованием колчедана, присутствием в нем крупных кусков.

Увеличение количества серы в огарке может быть также следствием завышенной подачи в печь воздуха. При этом снижается температура на всех сводах печи и уменьшается интенсивность горения колчедана. С повышением сверх нормы подачи воздуха в печь связано также снижение концентрации  $\text{SO}_2$  в газе. Завышенное количество воздуха поступает в печь при слишком открытых воздушниках, при подсосах воздуха через неплотности и большой тяге, не соответствующей нагрузке печи.

Повышение концентрации  $\text{SO}_2$  в обжиговом газе может быть вызвано недостаточной подачей в печь воздуха, причинами чего являются забивка газоходов и отверстий для прохода газа и колчедана, недостаточно открытые воздушники или заниженная тяга. Из-за недостаточной тяги в печи может создаваться избыточное давление, что приводит к выбиванию газа из смотровых отверстий печи и воздушников на верхних сводах.

Тяга (разрежение) создается турбогазодувками или вентиляторами. От величины тяги зависит количество воздуха, поступающего в печь через воздушники.

Из сказанного следует, что условиями нормальной работы механических печей являются:

- 1) достаточная тяга, обеспечивающая поступление в печь необходимого количества воздуха,
- 2) равномерное питание печи колчеданом,
- 3) интенсивное охлаждение вала и гребков,
- 4) регулярная очистка пересыпных отверстий от спекшегося колчедана и подов печи от шлака,
- 5) систематическое удаление огарка из печи и пыли из газоходов.

**Вращающиеся цилиндрические печи.** Печи этого типа не получили распространения в нашей стране. За границей их применяют для обжига рядового и флотационного колчедана. Они просты по устройству, в них нет металлических частей, требующих частой смены (зубьев, гребков).

**Печи пылевидного обжига.** Существенным преимуществом печей для обжига пылевидного колчедана является отсутствие вала, гребков и других вращающихся частей. Такая печь представляет собой стальной футерованный цилиндр, в нижней части которого имеется бункер 3 (рис. 24) для огарка. Налипание на верхний свод печи колчедана устраняется охлаждением водой экранирующих труб 5. Сухой флотационный колчедан вместе с воздухом через форсунку 4 подается в печь, где сгорает. Для более полного выгорания в верхнюю часть печи поступает вторичный воздух. Огарок высыпается из бункера 3 печи в специальную емкость для охлаждения. Обжиговый газ

выходит из нижней части печи и поступает в котел-утилизатор (устанавливаемый после печи для снижения температуры газа).

В этой печи частицы колчедана проходят двойной путь по высоте печи: сначала они поднимаются вверх, а затем падают вниз. Это увеличивает время пребывания колчедана в печи во взвешен-

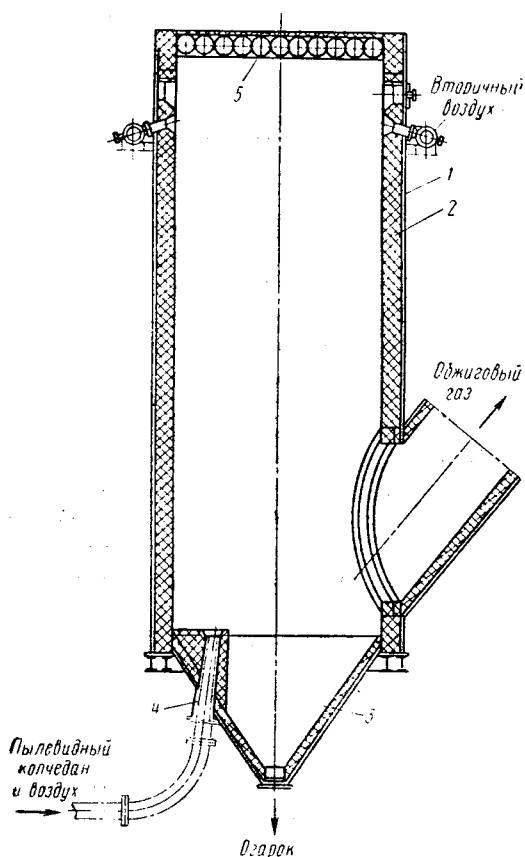


Рис. 24. Печь для обжига пылевидного колчедана:

1 — цилиндрический кожух; 2 — футеровка; 3 — бункер для огарка; 4 — форсунка для подачи смеси колчедана и воздуха; 5 — охлаждающий экран

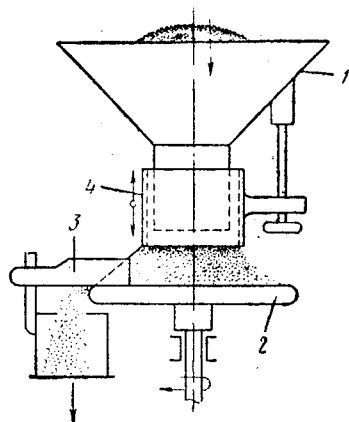


Рис. 25. Тарельчатый питатель:

1 — бункер; 2 — вращающийся диск-тарелка; 3 — скребок; 4 — манжета

ном состоянии. В печи такого типа быстрое горение колчедана обеспечивается хорошим контактом частиц сырья с кислородом воздуха.

Время сгорания колчедана в печи около 1 с, поэтому его необходимо загружать равномерно, иначе концентрация газа будет значительно колебаться.

Обжиг колчедана в печах пылевидного обжига производится при более высокой температуре, чем в механических печах, так как расплывенные частицы разобщены между собой и меньше подвержены спеканию. Огарок в бункере также не спекается, хотя температура его достигает  $1000^{\circ}\text{C}$ . Это объясняется тем, что в огарке таких печей содержится мало серы (менее 2%). Возможность повышать температуру без опасности спекания сырья позволяет увеличить скорость процесса сгорания серы в сырье и соответственно увеличить интенсивность печи.

Концентрация  $\text{SO}_2$  в обжиговом газе находится почти в прямолинейной зависимости от температуры обжига и тем выше, чем выше эта температура.

Интенсивность печей пылевидного обжига выражают количеством колчедана (в кг), сжигаемого в  $1\text{ м}^3$  печи в сутки. Она достигает  $1000\text{ кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{сут})$ , т. е. почти в 4 раза больше производительности печей ВХЗ. Концентрация  $\text{SO}_2$  в обжиговом газе таких печей 13—14%.

По капитальным затратам (затратам на строительство) и эксплуатационным расходам печи пылевидного обжига более экономически выгодны, чем механические.

Недостатком печей этого типа является высокое (до  $100\text{ г}/\text{м}^3$ ) содержание пыли в выходящем газе. Это требует установки более мощных пылеочистительных устройств, чем в печных отделениях с печами ВХЗ. Другим важным недостатком является неравномерность концентрации  $\text{SO}_2$  в обжиговом газе. Это вызвано тем, что при обжиге в печи находится мало колчедана и печь не обладает инерцией.

Для подачи колчедана в печь применяют обычно тарельчатые питатели. Измельченный колчедан поступает в бункер 1 (рис. 25) питателя, откуда по течке высыпается на вращающийся со скоростью 4—7 об/мин диск-тарелку 2. Для регулирования количества колчедана, поступающего на диск из бункера, на течку надевают манжету 4, которую можно перемещать по высоте течки, приближая ее к поверхности диска или удаляя от него. С вращающегося диска колчедан снимается скребком 3, положение которого по горизонтали можно менять для изменения количества снимаемого им с диска колчедана. Кроме того, количество колчедана, снимаемого с диска, можно регулировать изменением скорости его вращения. Таким образом, питатель позволяет в широких пределах регулировать подачу колчедана в печь. Эту конструкцию питателя применяют также для обеспечения равномерности загрузки измельченного колчедана на ленточные транспортеры.

Схема печного отделения, оборудованного печами пылевидного обжига, показана на рис. 26. Подаваемый со склада сухой флотационный колчедан из бункера 3 равномерно подается тарельчатым питателем 4 в эжектор 5, куда воздуходувкой 12 нагнетается первичный воздух, увлекающий и распыливающий колчедан. Образующаяся колчедано-воздушная смесь поступает в форсунку, расположенную в нижней части печи 6 под углом  $7^\circ$  к вертикали. Такое размещение форсунки способствует более длительному пребыванию колчедана в печи и равномерному его распределению по объему печи. Для более полного выгорания серы в верхнюю часть печи через фурмы подается вторичный воздух.

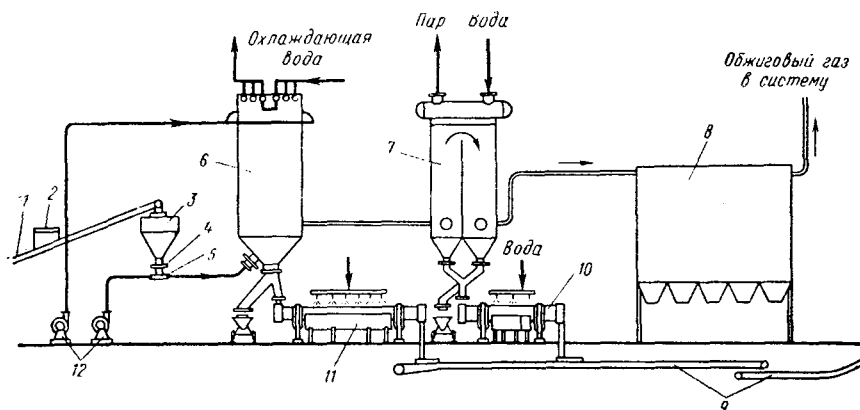


Рис. 26. Схема печного отделения, оборудованного печами пылевидного обжига: 1, 9 — ленточные транспортеры; 2 — ленточные весы; 3 — бункер; 4 — тарельчатый питатель; 5 — эжектор; 6 — печь пылевидного обжига; 7 — котел-утилизатор; 8 — электрофильтр; 10, 11 — холодильники для огарка и пыли; 12 — воздуходувка

Обжиговый газ при  $900\text{--}950^\circ\text{C}$  выходит из нижней части печи и поступает в котел-утилизатор 7, а затем в электрофильтр 8, после чего идет на переработку для получения серной кислоты.

Оптимальное соотношение объемов первичного и вторичного воздуха колеблется в пределах  $1 : 0,6\text{--}1 : 0,8$ . В связи с отсутствием инерционности печей пылевидного обжига необходима установка автоматического регулирования процесса.

Для обеспечения равномерного содержания сернистого ангидрида в выходящем сернистом газе и поддержания установленного режимом работы печи остаточного содержания серы в огарке необходимо внимательно следить за равномерной загрузкой печи колчеданом и количеством поступающего в печь первичного и вторичного воздуха. Чаще всего колчедан неравномерно подается в печь из-за засорения пневматической линии попадающими в него камнями, кирпичами и т. п. или недоброкачественного изготовления и неправильной установки сопла. При неравномерной подаче колчедана надо немедленно остановить печь и устранить неполадку, так как она может вызвать хлопки (мгновенное воспламенение колчедана в пе-

чи) и, как следствие этого, привести к разрушению печи и быть причиной несчастных случаев.

Необходимо следить за температурными условиями обжига колчедана. Причиной повышения температуры выше установленной режимом работы печи может быть ухудшение работы экранных труб. Периодически трубы нужно продувать сжатым воздухом и пропаривать для удаления осадка на их стенках, нарушающего теплообмен. При перебоях в подаче воды в экранные трубы печь немедленно останавливают.

Разрежение в печи обычно составляет не более 2 мм вод. ст. Нельзя допускать повышения давления в печи выше атмосферного, так как это приводит к выбросам сернистого газа в воздух.

Равномерное и бесперебойное удаление огарка из печи также является неременным условием нормальной ее работы, поэтому нельзя допускать шлакования огарка в печи, что может быть, например, при повышенном содержании в нем серы. Выходящий из печи огарок охлаждается в барабанах или шнеках-гасителях до 50—60° С. Более высокая температура огарка может вызвать загорание транспортерных лент.

При временной остановке печи, если температура в ней не упала ниже 500° С, ее пускают в эксплуатацию без предварительного разогревания.

**Печи КС (для обжига колчедана в кипящем слое).** Кипящий слой называют также, как уже говорилось, взвешенным, псевдоожигненным слоем. Внешне такой слой находится как бы в состоянии кипения. Это достигается тем, что через слой измельченного сырья (например, колчедана), находящегося на решетке с отверстиями, подают воздух с такой скоростью, что колчедан не проваливается через решетку и не лежит на ней, а находится в состоянии

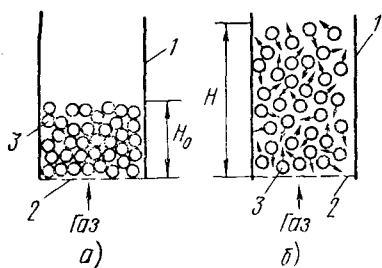


Рис. 27. Схема идеального кипящего слоя:

а — неподвижный слой; б — кипящий слой; 1 — аппарат постоянного поперечного сечения; 2 — распределительная решетка; 3 — твердые частицы

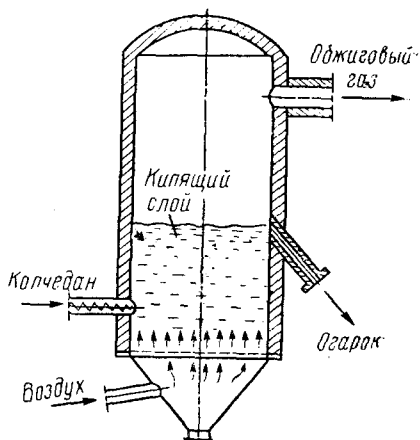


Рис. 28. Схема печи кипящего слоя

беспорядочного движения. Это наглядно показано на рис. 27. При кипении объем слоя увеличивается: первоначальная высота его (в покое)  $H_0$  меньше, чем высота  $H$ , соответствующая состоянию кипения.

Интенсивность обжига серосодержащего сырья определяется: 1) скоростью окисления серы в сырье, 2) скоростью передвижения кислорода из газового потока к поверхности сжигаемого сырья (диффузией), 3) диффузией образовавшегося  $\text{SO}_2$  в газовую смесь, 4) скоростью передачи тепла от поверхности сырья газовому потоку (процесс теплопередачи). Таким образом, интенсивность обжига зависит от процессов массопередачи и теплопередачи. Скорости этих процессов возрастают при интенсивном перемешивании сырья и при увеличении поверхности соприкосновения фаз (воздуха с сырьем). Именно поэтому интенсивность обжига в печах пылевидного обжига сырья выше, чем в механических печах. Еще больше она в печах кипящего слоя, так как частицы сырья перемешиваются еще более интенсивно благодаря турбулентности потока.

В настоящее время новые сернокислотные системы оборудуются преимущественно печами КС. Механические печи на действующих заводах постепенно заменяются печами этого типа.

Существенными достоинствами метода обжига колчедана в печах КС являются: а) возможность получения концентрированного сернистого газа (12—15%  $\text{SO}_2$ ) с низким содержанием серного ангидрида и мышьяка в обжиговом газе, б) высокая интенсивность печей. Так, интенсивность печей КС [в  $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$ ] в 80 раз выше интенсивности механических печей и в 4 раза — печей пылевидного обжига.

Содержание мышьяка в сернистом газе после печей КС зависит от температуры обжига и от концентрации  $\text{SO}_2$ . Возможность получать при определенном режиме обжига газ с незначительным содержанием мышьяка позволила применить такие печи в системе, в которой отсутствует мокрая очистка газа.

Схема печи кипящего слоя показана на рис. 28. Воздух поступает через решетку в днище с такой скоростью, которая обеспечивает обжиг колчедана во взвешенном состоянии при интенсивном перемешивании («кипении»). Благодаря этому достигается равномерность температуры в слое и высокая скорость горения. Поэтому в кипящем слое практически находится не колчедан, а огарок. Высота кипящего слоя определяется положением точки для отвода огарка.

Недостатком печей КС является большой унос пыли (до 90% всего огарка), что вызывает необходимость в дополнительной аппаратуре для улавливания пыли.

В кипящем слое можно обжигать не только флотационный колчедан, но и колчедан с размером зерен до 6 мм.

Скорость подачи воздуха (дутья), при которой наступает кипение, называют *критической*. Скорость, при которой частицы, находящиеся во взвешенном состоянии, начинают выбрасываться за пределы слоя, называют *предельной*. Режим печи с предельной и более



высокой скоростью называют *фонтанирующим*. Практически критическая скорость в печи КС бывает в пределах 1—2 м/с. Высота кипящего слоя 800—1000 мм. Чем выше слой в печи КС, тем продолжительнее контакт воздуха с обжигаемым колчеданом и тем полнее выгорает из него сера. Однако с увеличением высоты слоя возрастает его сопротивление и расход электроэнергии на продувание воздуха.

Газовый поток, выходящий из кипящего слоя, увлекает часть несоревшего колчедана. Для его догорания в печь дают дополнительный воздух (около 20% общего количества). Он поступает в печь на некотором расстоянии от слоя.

Температура в печи не должна превышать 800°С. Если она выше, то это может привести к спеканию частиц и уменьшению степени выгорания серы. Для устранения спекания колчедана и использования тепла горения в зоне кипящего слоя размещают змеевики, по которым циркулирует вода. Поэтому температура в слое на 100—170°С ниже, чем в газовом объеме.

Существуют печи КС с одинарным и двойным кипящим слоем. На рис. 29 представлена печь КС для обжига колчедана с одним кипящим слоем. Кожух шахты печи стальной, внутри футерованный огнеупорным кирпичом. В нижней части печи находится решетка (подовая плита) 6 с большим числом отверстий. Колчедан поступает в загрузочную камеру 9, огарок выводится через бункер 7. Первичный воздух подается под решетку 6, вторичный — из коллектора 1, расположенного на некоторой высоте от верхнего уровня кипящего слоя колчедана. Для использования тепла горения в кипящий слой колчедана помещены охлаждающие элементы 5 — трубы из углеродистой стали, по которым циркулирует вода. Нагретая вода поступает в паровой котел-утилизатор. В загрузочной камере также находятся охлаждающие элементы 8, соединенные с системой котла-утилизатора. Топочные газы выходят из печи в трубу 10. Для разжигания печи имеется форсунка 2, работающая на газе или мазуте.

Решетки (подовые плиты) 6

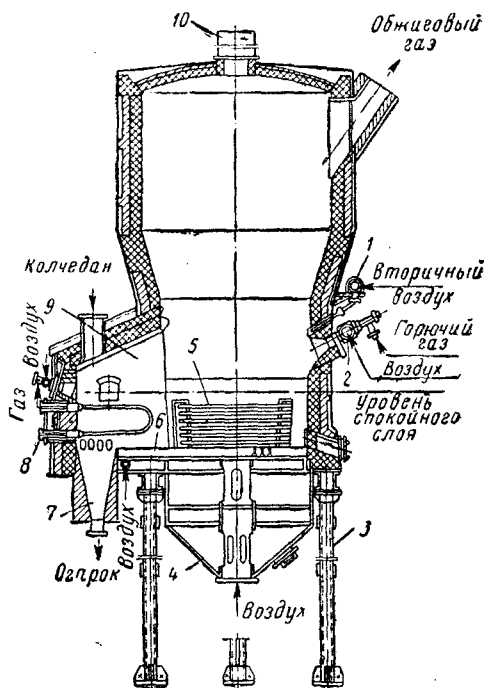


Рис. 29. Печь КС для обжига колчедана:

1 — коллектор для вторичного воздуха; 2 — форсунка; 3 — опорная рама; 4 — конус; 5, 8 — охлаждающие элементы; 6 — решетка (подовая плита); 7 — бункер под провалной решеткой загрузочной камеры; 9 — загрузочная камера; 10 — выпускная труба



бывают провального и непровального типа. Решетки непровального типа применяют чаще. На рис. 30 показаны дутьевые сопла печей КС, размещаемые в подовой плите. Сопло типа *а* применяется в СССР в печах КС, предназначенных для сжигания колчедана. Число сопел в плите на 1 м<sup>2</sup> поперечного сечения печи колеблется от 30 до 50. Выходные отверстия их составляют примерно 2% площади плиты. Скорость воздуха на выходе из сопел 8—10 м/с.

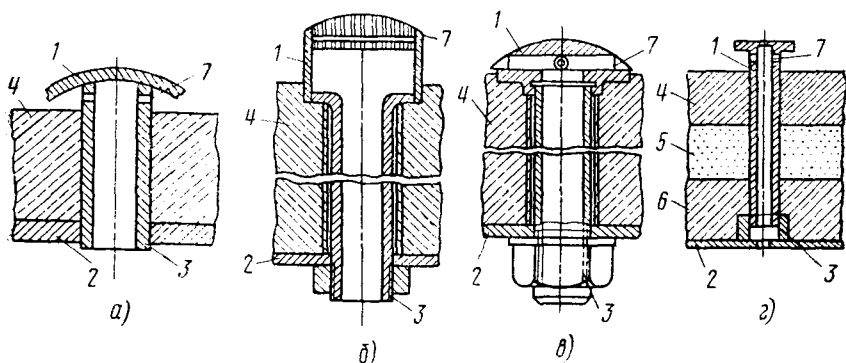


Рис. 30. Дутьевые сопла печей КС различных конструкций:

*а* — Гипрохима; *б* — завода «Электроцинк»; *в* — Гинцветмета; *г* — канадского типа; 1 — распределительное сопло; 2 — решетка (подовая плита); 3 — резьба; 4 — жароупорный бетон; 5 — теплоизоляционный кирпич; 6 — огнеупорный кирпич; 7 — отверстие для выхода воздуха

На рис. 31 изображена схема установки для обжига колчедана в кипящем слое. Дробленый (рядовой или флотационный) колчедан из бункера для колчедана 2 равномерно поступает в загрузочную камеру печи 5 кипящего слоя, где смешивается с «кипящим» материалом и сгорает. Воздух, необходимый для горения, нагнетается вентилятором 1. Он приводит в состояние кипения смесь огарка и горящего колчедана. Для отвода тепла и поддержания требуемой температуры кипящего слоя в нем размещают охлаждающие элементы 6 (змеевики).

Из печи КС обжиговый газ поступает в котел-утилизатор 8, где охлаждается до 400—450° С. Все избыточное тепло здесь используется для образования пара, которого можно получить до 1,5 т на 1 т сжигаемого условного колчедана (сухого с содержанием серы 45%). По выходе из котла обжиговый газ очищается от крупных частиц пыли в циклонах 9, а затем тщательно очищается от более мелких частиц в электрофилт্রে 10. После этого газ поступает для переработки в серную кислоту. Огарок из печи КС и пыль из бункеров котла-утилизатора, циклонов и электрофилтра подаются на скребковый транспортер 14, увлажняются, охлаждаются в холодильном барабане и удаляются из цеха ленточным транспортом.

Присутствие  $\text{SO}_3$  в обжиговом газе нежелательно, так как серный ангидрид способствует образованию плотных корок пыли на электродах в электрофильтрах, что выводит их из строя. Обжиговой газ печей КС содержит незначительное количество  $\text{SO}_3$ . Однако по мере охлаждения газа в последующей аппаратуре происходит дополнительное образование  $\text{SO}_3$  в результате окисления  $\text{SO}_2$ ; катализатором окисления служит огарковая пыль.

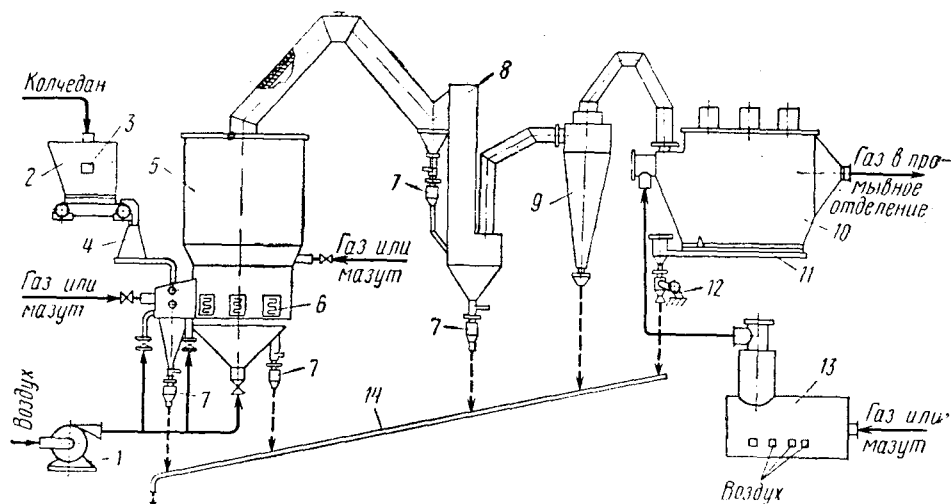


Рис. 31. Схема установки для обжига колчедана в печи КС:

1 — вентилятор; 2 — бункер для колчедана; 3 — электровибратор; 4 — тарельчатый питатель; 5 — печь КС; 6 — охлаждающие элементы; 7 — двойные секторные затворы; 8 — котел-утилизатор; 9 — циклон; 10 — электрофильтр; 11 — цепной конвейер; 12 — двойной пылевой затвор; 13 — топка; 14 — скребковый транспортер

Чтобы уменьшить возможность образования  $\text{SO}_3$ , газ направляют в котел-утилизатор, где он быстро охлаждается (время пребывания газа в котле-утилизаторе менее 0,5 с). Таким образом, время нахождения газа при температуре, способствующей окислению  $\text{SO}_2$  до  $\text{SO}_3$ , очень мало, поэтому  $\text{SO}_3$  практически не образуется.

Для обжига руд цветных металлов применяют печи, несколько отличающиеся от печей для обжига колчедана. Это объясняется тем, что главной целью обжига сырья в печах цветной металлургии является получение высококачественного огарка, из которого потом получают цветные металлы. В этих печах и несколько другой режим. В табл. 7 приведен режим различных печей КС.

Ниже приведены значения максимальной интенсивности различных печей, в которых производят обжиг флотационного колчедана (в пересчете на стандартный колчедан):

Печи	Интенсивность	
	кг/(м <sup>2</sup> ·сут)	кг/(м <sup>3</sup> ·сут)
Полочные механические (ВХЗ)	250	200
Пылевидного обжига	5000	1000
Кипящего слоя (КС)	20 000	2000

Таблица 7. Характеристика печей КС

Показатели	Колчедан		Цинковый концентрат (печь завода «Электроцинк»)
	печь по проекту Гипрохима	печь фирмы Лурги	
Производительность (в пересчете на сухое сырье), т/сут	200	63	150,0
Интенсивность, т/(м <sup>2</sup> ·сут)	10	20	4,5
Диаметр, м	5	2	6,5
Высота, м	13	7	7,4
Высота кипящего слоя, м	1	—	1,0
Площадь решетки, м <sup>2</sup>	27	3	33,0
Поверхность охлаждающих элементов, м <sup>2</sup>	—	10	13,0
Концентрация газа, % SO <sub>2</sub>	14—15	10—15	9—10
Температура слоя, °С	750	700—800	900—920
Объем подаваемого воздуха, м <sup>3</sup> /ч	20 000	61000	11 000
Гидравлическое сопротивление печи, мм вод. ст.	—	800—850	1500—1700
Давление пара, Н/м <sup>2</sup>	39,2 · 10 <sup>5</sup>	39,2 · 10 <sup>5</sup>	—
Содержание серы в сырье, %	45	46,8	30,8
Содержание сульфидной серы в огарке, %	1	—	0,3

Большой практический интерес представляет печь КС с двумя кипящими слоями ДКСМ (разработана под руководством А. М. Малеца). На рис. 32 показана печь-котел ДКСМ с естественной циркуляцией. Она представляет собой стальной аппарат, футерованный изнутри огнеупорным кирпичом. В отличие от печи с одним кипящим слоем она имеет нижний и верхний кипящие слои, в нижний слой подается воздух. Газовая смесь поступает из нижнего слоя в верхний слой, где происходит дальнейшее выгорание серы из колчедана (огарка). Наиболее крупная пыль (огарок) по выходе из печи осаждается в циклоне возврата и поступает опять в верхний слой. Питательная вода подогревается в барабане котла 5, перегрев пара происходит непосредственно в нижнем слое печи в пароперегревателе 14.

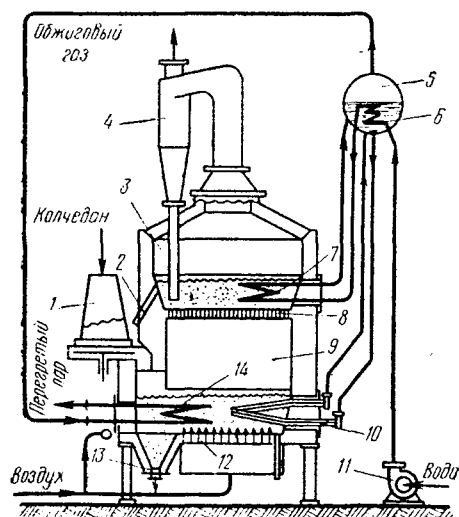


Рис. 32. Печь-котел ДКСМ:

1 — тарельчатый питатель; 2, 13 — точки для выгрузки огарка из верхнего и нижнего кипящих слоев; 3 — верхняя зона печи; 4 — циклон возврата огарка; 5 — барабан котла; 6 — подогреватель питательной воды; 7, 10 — охлаждающие элементы верхнего и нижнего кипящих слоев; 8 — провальная решетка верхнего кипящего слоя; 9 — нижняя зона печи; 11 — насос для питательной воды; 12 — беспровальная решетка нижнего кипящего слоя; 14 — пароперегреватель

Во втором слое печи происходит *сульфатизация* огарка, в результате которой содержащиеся в огарке медь, цинк и некоторые другие цветные металлы переходят в соли, растворимые в разбавленных растворах серной кислоты.

Содержание серного ангидрида и мышьяка в серпистом газе после печей ДКСМ меньше, чем после печей КС. Так, при содержании в колчедане 0,1 % мышьяка в газе после печей содержится:

	% SO <sub>2</sub>	
	14	12
После печи КС . . . . .	40	1
После печи ДКСМ . . . . .	0,5	0,1

Перед пуском печи КС просушивают, сжигая в них жидкое или газообразное топливо. При этом дутьевая решетка должна быть покрыта слоем колчеданного огарка, а холодильные элементы заполнены водой. Температуру в печи повышают медленно, а горячие газы направляют далее по схеме печного отделения с печью КС, одновременно просушивая аппараты, следующие по схеме. При достижении 500°С начинают подавать под решетку с огарком воздух, который перемешивает огарок. Когда температура достигнет 650°С, в печь начинают загружать колчедан и увеличивают количество воздуха, подаваемого на дутье, и подачу воды в охлаждающие элементы. После достижения в печи 800°С растопочные форсунки выключают; печь введена в эксплуатацию.

Производительность печи КС от 200 до 500 т/сут при интенсивности до 20 т/сут на 1 м<sup>2</sup> решетки. В настоящее время проектируются печи КС более высокой производительности.

Ведутся опыты по обжигу колчедана в *циклонных печах*, в которых подогретый воздух со взвешенным тонкоизмельченным колчеданом подается по касательной (тангенциально) с большой скоростью. Колчедан при этом сгорает при очень высокой температуре (1000—1200°С), сера быстро выгорает, а огарок в расплавленном виде выводится из печи.

**Подача колчедана к печам и удаление огарка.** *Подача колчедана* к печам производится в зависимости от конструкции печей и их мощности. Обычно колчедан подают в несколько бункеров ленточным транспортером или ленточным элеватором. Из бункера колчедан насыпают в подвесные вагонетки, взвешивают и перевозят к печам. Это делают вручную или при помощи электротяги. Из вагонетки колчедан выгружают в бункер печи.

*Удаление огарка* является трудоемкой операцией. Огарок при обжиге колчедана составляет до 70% его массы, он имеет высокую температуру и выделяет SO<sub>2</sub>, так как в нем происходит догорание серы.

Применяются различные системы механического удаления и охлаждения огарка.

На рис. 33 приведена схема удаления огарка из печей ВХЗ при помощи *холодильных шнеков*. Из течек печей 1 огарок ссыпается в шнек-гаситель 2, куда впрыскивается охлаждающая вода. Охлаждение ведется до 70—80°С. Из нескольких шнеков-гасителей

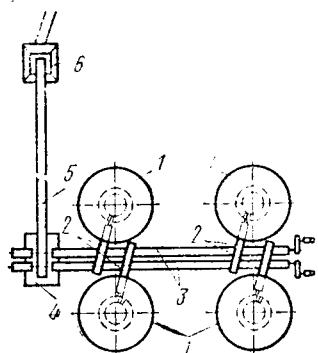


Рис. 33. Схема удаления огарка шнеками:

1 — печи; 2 — шнеки-гасители; 3 — продольные шнеки; 4 — приямок; 5 — ленточный транспортер; 6 — бункер

охлажденный огарок поступает в продольные шнеки 3 и сбрасывается в приямок 4 на ленту транспортера 5, перемещающего огарок в бункер 6. Отсюда огарок подают непосредственно в вагоны или машины-самосвалы для отправки на переработку или в отвал.

Достоинство этого способа удаления огарка состоит в простоте и компактности устройств, а также надежности их в работе. Недостаток — испарение большого количества воды, подаваемой на охлаждение. Образующиеся водяные пары засасываются через течи в печь и переходят в состав обжигового газа. В контактном процессе это может привести к снижению концентрации кислоты, получаемой в первой промывной башне.

Другим способом удаления огарка является применение *холодильно-транспортной трубы*, установленной под небольшим углом и вращающейся на роликах. Наружная поверхность такой трубы орошается водой, и огарок, перемещающийся вследствие вращения трубы, охлаждается до 120—140° С. Такие трубы просты и надежны в работе и могут быть установлены около печей с низким фундаментом.

Механизированное удаление огарка с охлаждением его до 70—100° С может производиться также с помощью *холодильно-транспортного барабана*, представляющего собой стальной вращающийся цилиндр диаметром 1 и длиной 12 м с внутренней винтовой насадкой для передвижения огарка. Наружная поверхность барабана охлаждается водой.

В последние годы стали применять скребковые транспортеры, состоящие из желоба, по которому движется цепь со скребками, захватывающими огарок.

Большой интерес представляют гидравлический и пневматический способы. При *гидравлическом способе* огарок смешивается с большим количеством воды; пульпа осветляется в бассейне-отстойнике. При *пневматическом способе* эжекцией сжатого воздуха огарок отсасывается из бункера. Взвесь огарка в воздухе пневмотранспорт подают в отвал или потребителю. Гидравлический способ не получил широкого применения из-за образования больших объемов осветленных кислых вод, на нейтрализацию которых требуются дополнительные затраты. При пневматическом способе фасонные части трубопроводов, по которым огарок поступает в отвал, быстро истираются частицами огарка.

**Использование огарка.** Огарок в основном содержит окись железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (около 50%), поэтому он может служить ценным сырьем для получения чугуна. Однако огарок представляет собой мелкий порошок с примесью серы и цветных металлов (особенно меди и

цинка) в количествах, превышающих нормы, установленные для доменного процесса. Поэтому огарок, используемый для получения чугуна, подвергают специальной переработке, при которой в нем уменьшается содержание серы и увеличивается содержание железа до 60—70%. При этом из огарка извлекаются ценные примеси и он агломерируется.

В зависимости от требований потребителя огарок перерабатывают различными способами. Все способы можно разделить на две группы. К первой группе относятся способы переработки огарка, образующегося при окислительном обжиге флотационного колчедана. Ко второй — огарка, образующегося при сульфатизирующем обжиге (т. е. когда обжиг ведется при пониженной температуре и с меньшей интенсивностью, поскольку скорость реакции сульфатизации цветных металлов меньше скорости окисления сульфида железа).

Одним из способов, относящихся к первой группе, является способ *хлорирующего обжига огарка*. Он включает следующие операции:

1) перемешивание огарка с раствором хлорида кальция и получение «зеленых» гранул;

2) обжиг «зеленых» гранул при 1200°С во вращающихся печах с возгонкой примесей цветных металлов и получением прочных гранул, пригодных для загрузки в доменные печи;

3) очистку газов, образующихся при обжиге, и извлечение из них хлоридов цветных металлов путем промывки газа водой;

4) извлечение из раствора цветных и благородных металлов.

Переработка огарка, образующегося при сульфатизирующем обжиге, значительно проще описанной выше, так как в процессе такого обжига примеси большинства цветных металлов переходят в огарок в виде растворимых в воде сернокислых солей (сульфатов). Перерабатываемый огарок подвергают выщелачиванию. Образующийся при этом раствор направляют на извлечение цветных металлов, а огарок агломерируют.

Часть образующегося огарка используют в цементной промышленности. Небольшие количества его применяются для получения минеральных пигментов — сурика и мумии. Для этого огарок обрабатывают серной кислотой, затем полученный сульфат железа обжигают с некоторыми добавками. От температуры обжига и типа добавок зависит оттенок пигментов.

Процесс спекания огарка называют *агломерацией*.

*Агломерационный обжиг* железных руд и руд цветных металлов проводят для придания мелкой руде формы, удобной для последующего обжига. Руду в смеси с топливом и другими добавками (шихтой) располагают в виде слоя определенной высоты на ленте машины. При движении ленты шихта поступает под зажигательную печь 3 (рис. 34, а). Благодаря создаваемому в печи вакууму горячие топочные газы просасываются сквозь шихту и нагревают ее до температуры воспламенения топлива. После того, как шихта по мере движения ленты выходит из-под зажигательной печи, сквозь

нее протягивается воздух, поддерживающий постоянное горение содержащегося в шихте топлива и вызывающий окисление серы с образованием  $\text{SO}_2$  и спекание материала. Концентрация двуокиси серы в агломерационных газах составляет около 1%.

В современных агломерационных машинах предусматривается многократное пропускание воздуха через слой шихты (рис. 34, б), в результате чего концентрация  $\text{SO}_2$  в агломерационных газах возрастает до 4—5%. Такие газы могут быть успешно переработаны в серную кислоту.

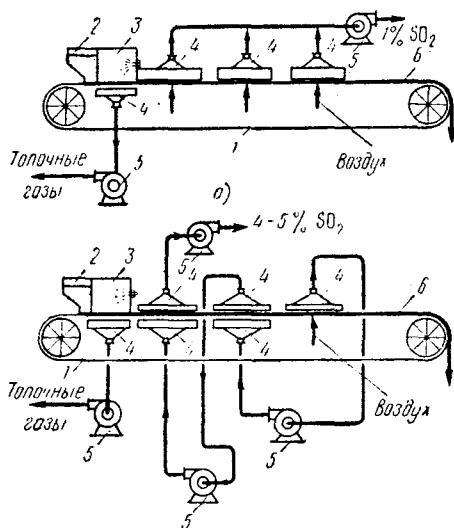


Рис. 34. Агломерационная машина с однократным (а) и многократным (б) пропуском воздуха через шихту:

1 — агломерационная лента; 2 — бункер для шихты; 3 — зажигательная печь; 4 — камеры; 5 — вентиляторы; 6 — слой шихты

## § 22. Печи для сжигания серы

Для сжигания серы применяют печи различных конструкций. Наиболее распространена печь для сжигания жидкой серы в распыленном состоянии — *форсуночная печь*. Устройство ее очень простое. Она представляет собой горизонтальный стальной футерованный огнеупорным кирпичом цилиндр 1 (рис. 35). Серу подают в торцевую часть печи форсунки 6. Сюда же вводится воздух для горения. Дополнительный (вторичный) воздух поступает через отверстия в корпусе печи. Сера сгорает во всем объеме печи, а для лучшего перемешивания газа внутри печи установлены перегородки 4 из огнеупорного кирпича.

Применяются также печи для сжигания расплавленной серы в параллельном потоке воздуха при движении серы сверху вниз по насадке (*вертикальные форсуночные печи*) и печи отражательного



типа, где сера в виде паров сгорает в токе воздуха между двумя сводами с раскаленными решетками, под нижним из которых находится расплавленная сера.

Циклонная печь для сжигания серы состоит из двух горизонтальных цилиндров — форкамеры 1 (рис. 36) и двух камер дожигания 3 и 5. Печь имеет воздушный короб (рубашку) 2 для снижения температуры наружной обшивки печи и предупреждения утечки сернистого ангидрида. В форкамеру через две группы со-

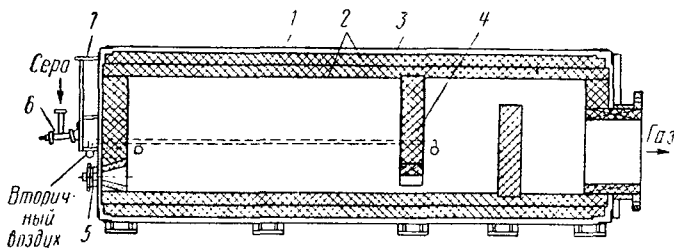


Рис. 35. Печь для сжигания жидкой серы в распыленном состоянии (форсуночная печь):

1 — стальной цилиндр; 2 — футеровка; 3 — асбест; 4 — перегородки; 5 — форсунка для распыливания топлива; 6 — форсунки для распыливания серы; 7 — короб для подвода воздуха в печь

пел 7 тангенциально (по касательной) подается воздух, через форсунку механического типа 8 также тангенциально подается расплавленная сера.

Образующийся при сжигании жидкой серы обжиговый газ вместе с парами серы поступает через пережимное кольцо 6 из форкамеры в первую камеру дожигания 5 (диаметр 1,5 м), в которой также расположены воздушные сопла 9 и форсунки для подачи серы 10. Из первой камеры дожигания газ через пережимные кольца 4 поступает во вторую камеру дожигания 3, где сгорают остатки серы (между пережимными кольцами 4 к газу добавляют воздух).

Из печи обжиговый газ поступает в котел-утилизатор и далее в последующую аппаратуру.

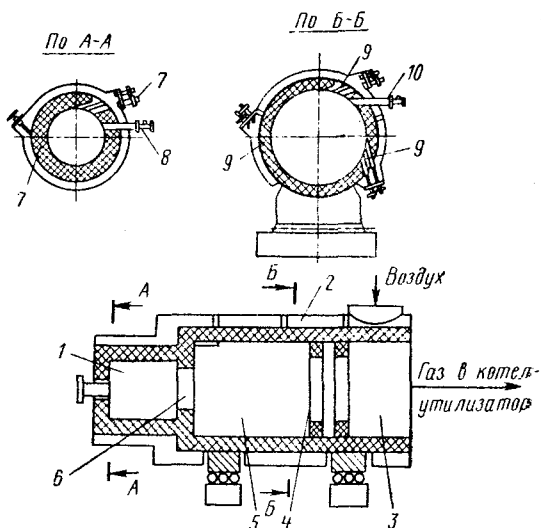


Рис. 36. Циклонная печь:

1 — форкамера; 2 — воздушный короб; 3, 5 — камеры дожигания; 4, 6 — пережимные кольца; 7, 9 — сопла для подачи воздуха; 8, 10 — форсунки для подачи серы

Концентрация  $\text{SO}_2$  в газе после циклонной печи зависит от температуры газа, определяемой стойкостью футеровки, и составляет 15—16%.

Циклонная печь для сжигания серы разработана в СССР и впервые была внедрена на отечественных заводах в нескольких вариантах, отличающихся числом камер, способом ввода вторичного воздуха, устройством пережимных колец и др. Общая особенность этих печей состоит в том, что как в форкамере, так и в камерах дожигания создается вращательное движение газа, обеспечивающее хорошее перемешивание паров серы с воздухом и высокую скорость горения серы.

Со склада сера, предварительно раздробленная до кусков размером 40—50 мм, ленточными транспортерами подается в общий приемный бункер, из которого загружается в бункер-плавилку, обогреваемую паром. Расплавленная сера при 130—140°С по серопроводу стекает в ванну-отстойник. Бункера-плавилки снабжены змеевиками, по которым идет пар, или рубашками, обогреваемыми также паром или подогретым воздухом.

Содержание примесей в сере может привести к ухудшению теплопередачи в плавилках и засорению форсунок, а также к засорению контактной массы (в случае, когда серная кислота получается по короткой схеме). Поэтому расплавленная сера отстаивается и фильтруется. За границей иногда фильтруют не серу, а газ, получаемый при ее сжигании. Для этого используют пористые газовые фильтры.

В последние годы все более широко применяют очистку серы на месте ее добычи с последующей перевозкой жидкой серы (подогретой до 140°С) в цистернах и танкерах.

Серу сжигают и в печах КС, в которые подают твердую серу. Эти печи похожи на печи КС для сжигания колчедана. Преимущества такого сжигания серы заключаются в более простом аппаратном оформлении — отсутствуют плавилка и насосы для жидкой серы.

Печи для сжигания серы экономически более выгодны, чем колчеданные печи, так как они проще по конструкции и при сгорании серы не образуется огарок, удаление которого является трудоемкой операцией.

### § 23. Печи для сжигания сероводорода

Печь для сжигания сероводорода представляет собой вертикальный стальной цилиндрический котел, футерованный изнутри огнеупорным кирпичом. В печи находятся змеевики парового котла. Благодаря этому процесс обжига ведут при пониженной температуре и небольшом избытке кислорода, что позволяет получить концентрированный газ и эффективно использовать выделяющееся тепло реакции.

Сероводород поступает в верхнюю часть печи через горелку, смешивается с воздухом и сгорает, обжиговый газ выходит из нижней части печи. При прекращении подачи воздуха подача сероводорода автоматически прекращается.

В нижней части печи находятся предохранительные клапаны — в случае возникновения взрывоопасной газовой смеси они предотвращают разрушение печи в результате взрыва.

Если в газе, содержащем  $\text{H}_2\text{S}$ , содержится еще цианистый водород  $\text{HCN}$ , то при обжиге могут получиться окислы азота, присутствие которых в серной кислоте нежелательно. В этом случае обжиг ведут при недостатке кислорода и пониженной температуре; в результате из  $\text{HCN}$  образуется элементный азот. Для полного сгорания сероводорода или серы (они могут остаться в газе при недостатке во время обжига кислорода) газы поступают в камеру дожигания, в которую дополнительно подают воздух.

## § 24. Использование тепла обжигового газа

Данные о количестве тепла (в млн. ккал), выделяющегося при получении 1 т серной кислоты из различного сырья, приведены ниже:

Процесс	Колчедан	Сера	Сероводород
Сжигание сырья . . . . .	1,04	0,72	1,26
Переработка $\text{SO}_2$ в кислоту . . . . .	0,66	0,66	0,66
Всего . . . . .	1,70	1,38	1,92

Отсюда следует, что 52—65% общего количества тепла выделяется при обжиге серосодержащего сырья, поэтому в печном отделении в первую очередь предусматривается использование выделяющегося тепла. Поскольку на получение 1 т  $\text{H}_2\text{SO}_4$  расходуется 50—100 квт·ч электроэнергии, то при рациональном использовании лишь небольшой доли выделяющегося тепла сернокислотные заводы могут быть полностью обеспечены собственной электроэнергией. В печах КС получают до 1,2 т пара на 1 т вырабатываемой серной кислоты, т. е. используют около 46% выделяющегося тепла. Таким образом, сернокислотное производство может стать и поставщиком энергии, что снизит себестоимость серной кислоты.

При использовании тепла, выделяющегося на стадии контактирования и образования серной кислоты (в этом направлении ведутся исследования), доля утилизируемого тепла еще более увеличится и производство серной кислоты станет гораздо экономичнее.

Воздух, выходящий из валов печей ВХЗ, уносит 20% тепла, выделяющегося при обжиге колчедана. Этот горячий воздух можно непосредственно подавать в топки котельных установок, печей или использовать его для отопления, нагревания воды и т. д.

При обжиге колчедана в печах пылевидного обжига и в печах КС, а также при сжигании серы температура газа на выходе из печей достигает 1000°С. Наиболее целесообразно использовать тепло этого газа для получения пара в котлах-утилизаторах.

*Котлы-утилизаторы*, устанавливаемые после печей КС для использования тепла обжигового газа, можно разделить на две группы: водотрубные и газотрубные. В зависимости от способа циркуляции воды существуют *водотрубные котлы-утилизаторы* с естественной и принудительной циркуляцией воды. На рис. 37 дана схема

простейшей установки котла-утилизатора с принудительной циркуляцией. Из охлаждающих элементов 8 и из кипятильных труб 6 в барабан-сепаратор 5 поступает пароводяная эмульсия. Пар из сепаратора 5 попадает в пароперегреватель 3 и отсюда при 430—450° С передается потребителям. Горячую воду, отделенную в сепараторе, циркуляционный насос 7 вновь направляет в охлаждающие элементы 8 и кипятильные трубы 6. Поступающая в сепаратор 5 вода предварительно очищается, нагревается и подвергается деаэрации — удалению из нее растворенных газов.

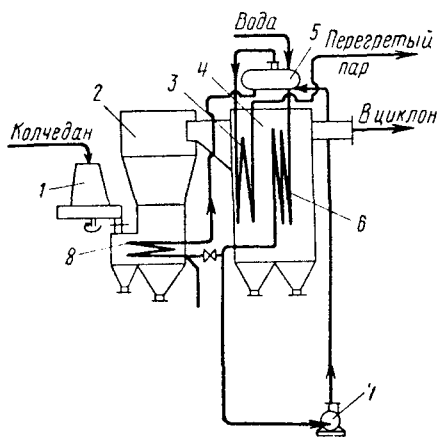


Рис. 37. Схема установки котла-утилизатора:

1 — бункер-питатель; 2 — печи КС; 3 — пароперегреватель; 4 — котел-утилизатор; 5 — барабан-сепаратор; 6 — кипятильные трубы; 7 — циркуляционный насос; 8 — охлаждающие элементы

**Водотрубные котлы** компактны, требуют небольшого расхода металла на 1 т получаемого пара и удобны для использования тепла запыленных газов. Основной недостаток их состоит в том, что кипятильные трубы и трубы пароперегревателя быстро разрушаются под ударами взвешенных в газе частиц пыли. Недостатком водотрубных котлов-утилизаторов с принудительной циркуляцией является также необходимость установки для циркуляции воды в трубах постоянно действующих насосов, что связано с расходом электроэнергии и затратами на ремонт и обслуживание насосов.

**Газотрубный котел-утилизатор** устроен примерно так же, как газовый холодильник (см. стр. 119). Он представляет собой горизон-

тальный цилиндрический котел с решетчатыми днищами, в которые ввальцованы трубы диаметром 100—150 мм. По трубам движется обжиговый газ, выходящий из печи КС, а в межтрубном пространстве находится вода. Накапливающийся в верхней части котла водяной пар поступает в охлаждающие элементы, расположенные в кипящем слое печи КС, нагревается до 430—450° С и направляется потребителям. Поскольку на перегрев пара затрачивается небольшое количество тепла, в часть охлаждающих элементов поступает вода из межтрубного пространства газотрубного котла.

Существенное достоинство газотрубных котлов состоит в том, что для них не требуется циркуляционных насосов, однако расход металла на эти котлы значительно больше, чем на циркуляционные котлы-утилизаторы.

Имеются патенты, которые предусматривают использование тепла в печах КС путем нагревания не воды, а воздуха, с последующей подачей его в воздушную турбину, где тепловая энергия преобразуется в электрическую. В этом случае исключается применение паровых котлов, что существенно упрощает и удешевляет

производство, поскольку сложная система подготовки воды и наличие вспомогательного оборудования у котлов-утилизаторов приводят к большим затратам и требуют постоянного внимания обслуживающего персонала.

Обжиговый газ, выходящий из механических печей, имеет сравнительно низкую температуру и потому непригоден для получения пара в котлах-утилизаторах. Однако теплом этого газа можно частично нагревать воздух, направляемый в топку печи.

### Контрольные вопросы

1. Какие вы знаете типы печей для обжига колчедана?
2. Назовите особенности печей с кипящим слоем.
3. Какие аппараты имеются в печном отделении, оборудованном печами с кипящим слоем?
4. Почему нежелательно присутствие серного ангидрида в обжиговом газе печей КС?
5. Какие меры принимают для уменьшения возможности образования серного ангидрида в обжиговом газе печей КС?
6. Каковы преимущества печей с двойным кипящим слоем?
7. Каковы пути использования колчеданного огарка?
8. Как повышают концентрацию газа, выходящего из агломерационных машин, и с какой целью это делают?
9. Какие вам известны типы печей для сжигания серы и сероводорода?
10. Как подготавливают серу для сжигания в форсуночных печах?
11. На каком из этапов получения серной кислоты выделяется наибольшее количество тепла и как это тепло используют?

## ОЧИСТКА СЕРНИСТОГО ГАЗА ОТ ПЫЛИ И ПОЛУЧЕНИЕ КОНЦЕНТРИРОВАННОГО СЕРНИСТОГО АНГИДРИДА

Запыленность обжигового газа составляет после механических печей 1—10 г/м<sup>3</sup>, после печей пылевидного обжига 20—100, после печей КС 50—300 г/м<sup>3</sup>. Пыль может засорять аппаратуру, что повышает гидравлическое сопротивление системы и снижает количество кислоты, поэтому пыль необходимо удалять.

Для очистки газа от пыли используют механический или электрический способы или комбинируют оба эти способа.

### § 25. Механические способы очистки газа от пыли

Аппараты для механической очистки основаны на принципе действия на частицы пыли силы тяжести или центробежной силы. Осаждение пыли под действием центробежной силы используется в *циклонах*. Частицы вращаются в них по окружности, находясь в поле центробежных сил. Скорость осаждения при этом прямо пропорциональна размерам частиц, их плотности и окружной скорости потока. Скорость газа в циклонах 7—20 м/с, гидравлическое сопротивление при этом до 400 Н/м<sup>2</sup> (40 мм вод. ст.), степень очистки при размерах частиц пыли 5—20 мкм составляет соответственно 50—99,5%.

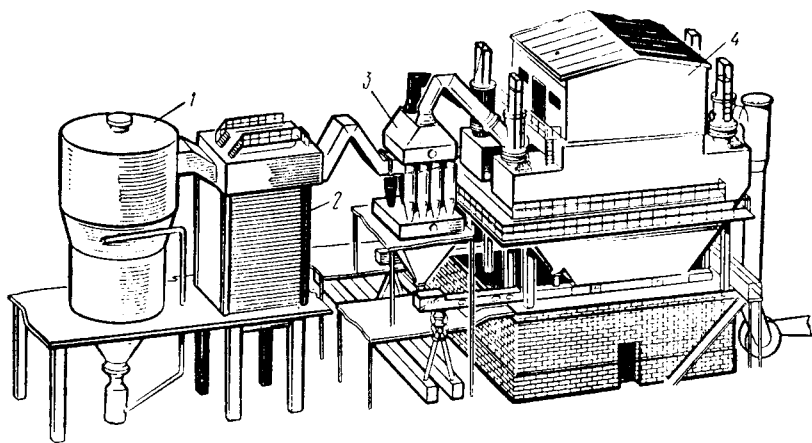


Рис. 38. Установка для сухой очистки газов:  
1 — печь КС; 2 — котел-утилизатор; 3 — циклоны; 4 — электрофильтр

На рис. 38 показана установка для сухой очистки газов от пыли после печей КС.

Устройство циклонов различных конструкций показано на рис. 39.

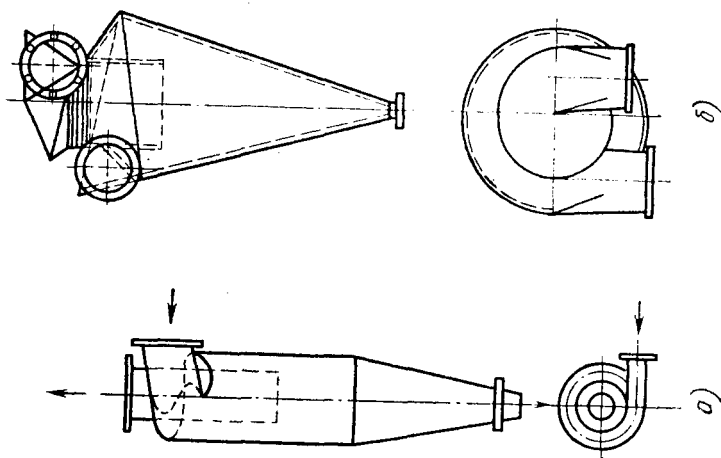


Рис. 39. Конструкции циклонов:  
 а — одиночный циклон НИИОгаз; б — циклон СИОТ

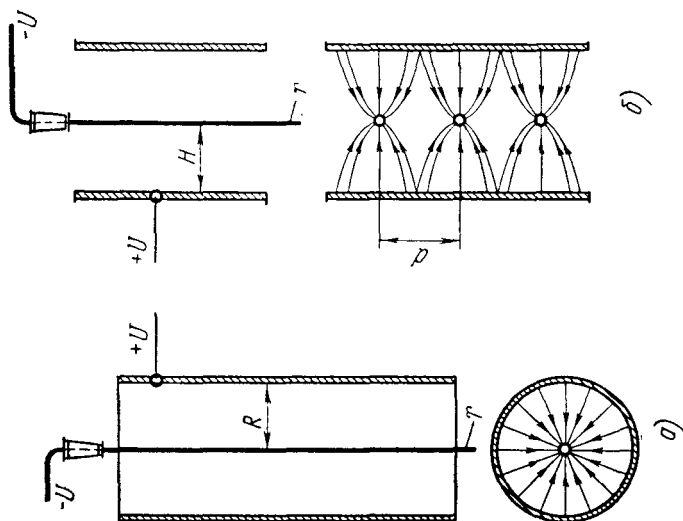


Рис. 40. Схема основных систем сухих электрофильтров:  
 а — трубчатый электрофильтр; б — пластинчатый электрофильтр (стрелки показывают направление потока электронов);  $U$  — напряжение, приложенное к электродам;  $R$  — радиус трубчатого осадительного электрода;  $r$  — радиус коронирующего электрода (провода);  $H$  — расстояние между проводом и пластинчатыми электродами;  $a$  — расстояние между проводами



*Коэффициент очистки* (отношение количества пыли, осажденной в циклоне, к количеству пыли в запыленном газе) зависит от размера частиц пыли: он увеличивается с увеличением диаметра частиц пыли.

Механическая очистка газа от пыли проста, однако она мало эффективна. Поэтому в производстве серной кислоты, где требуется тщательная очистка газа от пыли, механическая очистка сочетается с электрическим способом осаждения пыли.

## § 26. Электрический способ осаждения пыли

Аппараты для электрической очистки называются *электрофильтрами*. В электрофильтрах газ пропускается между двумя электродами, один из которых заземлен (*осадительный электрод*), а другой соединен с отрицательным полюсом (*коронирующий электрод*). Около коронирующего электрода наблюдаются характерные свечение и звук. Эта область называется *короной*. В зависимости от формы осадительных электродов электрофильтры бывают *трубчатые* и *пластинчатые*.

На рис. 40 приведена схема основных систем сухих электрофильтров. Между электродами происходит ионизация газа, ионы адсорбируются взвешенными частицами пыли и заряжают их. Заряженные частицы притягиваются в соответствии с зарядом к одному из электродов. По оси трубчатого осадительного электрода в центре помещается коронирующий электрод — натянутая проволока (см. рис. 40, а). В пластинчатых электрофильтрах осадительными электродами служат пластины, а коронирующие электроды размещены между пластинами в виде ряда проволок, находящихся на равных расстояниях друг от друга и от пластин (см. рис. 40, б).

Для питания электрофильтров необходим постоянный ток, его получают при помощи специальных выпрямителей. Предварительно напряжение сети (220—280 В) повышают в трансформаторах до 80—100 тыс. В.

На рис. 41 приведена электрическая схема питания электрофильтров.

Степень очистки газа в электрофильтрах зависит от напряженности электрического поля. Сила электрического поля, действующая на заряд частиц, прямо пропорциональна квадрату напряженности и первой степени радиуса частиц, т. е. крупные частицы пыли осаждаются при меньшей затрате электроэнергии, чем мелкие.

Как электропроводные, так и неэлектропроводные частицы обычно осаждаются одинаково хорошо, отдавая при осаждении свои заряды (или принимая их). Однако частицы пыли некоторых веществ (например, окиси цинка) плохо принимают электрический заряд. Осаждение неэлектропроводной пыли на осадительных электродах ухудшает условия процесса очистки, так как плотный электроизолирующий слой пыли на электроде препятствует разряду вновь оседающих пылинок. Кроме того, осаждение пыли на коронирующих электродах увеличивает их диаметр, ухудшая таким образом усло-

вия возникновения короны, поэтому с электродов необходимо регулярно удалять пыль.

Запыленность газа, входящего в электрофильтр, не влияет на степень его очистки в электрофильтре (до некоторого предела запыленности). Однако при очень значительном содержании пыли в газе и особенно при большой скорости газового потока в электрофильтре очистка газа ухудшается.

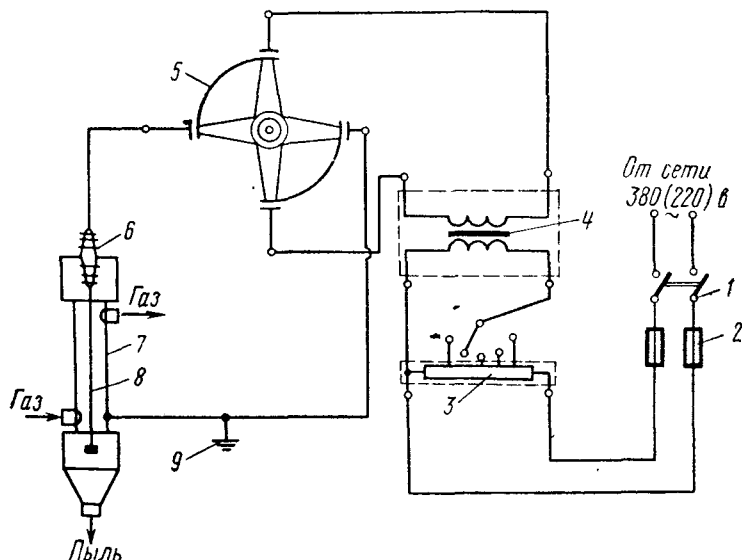


Рис. 41. Электрическая схема питания электрофильтров:

1 — рубильник; 2 — предохранитель; 3 — регулятор напряжения; 4 — повышающий трансформатор; 5 — высоковольтный выпрямитель; 6 — изолятор; 7 — осадительный электрод; 8 — коронирующий электрод; 9 — заземление

Для осаждения огарковой пыли используют в основном электрофильтры с пластинчатыми осадительными электродами в виде сеток. В промышленности применяются электрофильтры типа ОГ-3 (огарковый трехпольный) и ОГ-4 (огарковый четырехпольный). В отдельных случаях применяют пятипольные электрофильтры ОГ-5.

Производительность электрофильтра определяется площадью сечения камеры, по которой проходит газ. Характеристика электрофильтра указывается в его марке. Например, марка электрофильтра ОГ-3-15 означает, что очистка газа производится в трехпольном фильтре с площадью сечения камеры 15 м<sup>2</sup>.

Электрофильтр ОГ-3 изображен на рис. 42. Очищаемый газ движется горизонтально, последовательно проходя три камеры, каждая из которых является по сути отдельным электрофильтром. Корпус 6 электрофильтра снаружи покрыт слоем теплоизоляции для предотвращения конденсации серной кислоты из газа, содер-

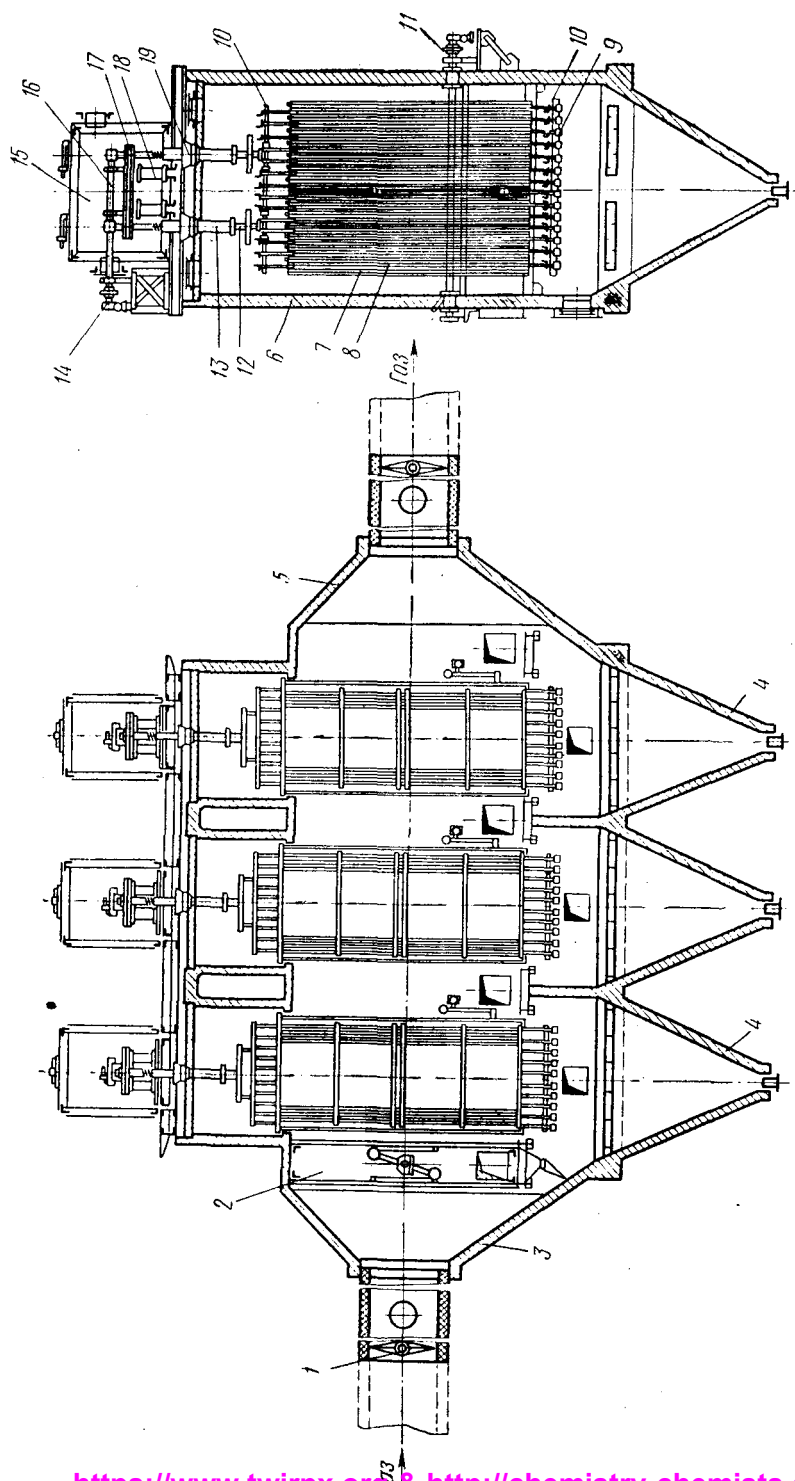


Рис. 42. Сухой горизонтальный пластинчатый электрофильтр ОГ-3 конструкции института «Гипрогазоочистка»:

1 — дроссельный клапан; 2 — газораспределительная решетка со встраиваемым электродом; 3 — диффузор; 4 — корпус электрофильтра; 5 — осадительный электрод; 6 — газораспределительная решетка со встраиваемым электродом; 7 — осадительные электроды; 8 — осадительные электроды; 9 — корпус электрофильтра; 10 — корпус электрофильтра; 11 — корпус электрофильтра; 12 — корпус электрофильтра; 13 — корпус электрофильтра; 14 — корпус электрофильтра; 15 — корпус электрофильтра; 16 — корпус электрофильтра; 17 — корпус электрофильтра; 18 — корпус электрофильтра; 19 — корпус электрофильтра.

жащего  $\text{SO}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Температура стенки не должна быть ниже  $275^\circ\text{C}$ . Корпус изготавливают из жароупорного бетона или стали. Температура газа выше  $500^\circ\text{C}$  недопустима, так как это может вызвать деформацию металлических деталей.

Коронирующие электроды укреплены на рамах 10. Встряхивание коронирующих 8 и осадительных 7 электродов производится при помощи специальных механизмов 11 и 16. Пыль стряхивается в бункер 4.

Следует отметить, что увеличение числа полей приводит к повышению стоимости электрофильтра, поэтому в последнее время стали применять электрофильтры с удлиненными полями. В трехпольном сухом электрофильтре с удлиненными полями может быть достигнута такая же степень очистки газа от пыли, как в четырехпольном и пятипольном.

В сернокислотной промышленности применяются также вертикальные электрофильтры ХК с кирпичным корпусом. Скорость газа в них 0,4—0,5 м/с. Скорость газа в электрофильтрах ОГ-3 для очистки газа после механических печей несколько выше, чем после печей КС, и составляет 0,7—1,2 м/с.

Попадание даже очень мелкой пыли в контактный аппарат нежелательно, поэтому стремятся возможно более тщательно очищать газ от пыли. Однако следует учитывать, что повышение степени очистки газа от пыли связано с увеличением затрат на сооружение очистных устройств и расходов по их обслуживанию, поэтому в каждом отдельном случае оптимальную степень обеспыливания газа определяют на основе технико-экономических расчетов.

Ниже приведены технико-экономические показатели работы установок для очистки газов печей КС от огарковой пыли:

Показатели	Электрофильтры	
	ОГ-3	ОГ-4
Содержание пыли в газе, г/м <sup>3</sup> :		
начальное, не более . . . . .	180	180
конечное . . . . .	0,1—0,2	0,05—0,1
Температура газа, $^\circ\text{C}$ . . . . .	350—425	350—425
Скорость газа в электрофильтре, м/с . . . . .	0,5—0,6	0,5—0,6
Гидравлическое сопротивление циклонов и электрофильтров:		
Н/м <sup>2</sup> . . . . .	590	590
мм вод. ст. . . . .	60	60
Расход электроэнергии на очистку 1000 м <sup>3</sup> /ч газа:		
кДж . . . . .	2700	3500
кВт·ч . . . . .	0,75	0,97
Стоимость установки для очистки 1000 м <sup>3</sup> /ч газа, р. . . . .	920	1190
Стоимость очистки 1000 м <sup>3</sup> /ч газа, к. . . . .	3,86	4,18

## § 27. Получение концентрированного сернистого ангидрида

Концентрированный газообразный и жидкий сернистый ангидрид широко используют в промышленности для получения сульфидов, моющих средств, в холодильной технике и других отраслях

промышленности. Сернистый ангидрид, предназначенный для этих целей, получают главным образом из обжигового газа, образующегося при сжигании серы или серного колчедана.

Во многих производствах образуются отходящие газы с небольшим содержанием  $\text{SO}_2$ , которое недопустимо выбрасывать в атмосферу по санитарным соображениям (сернистый ангидрид вреден для людей и губит растительность). Кроме того, находясь в атмосфере,  $\text{SO}_2$  постепенно окисляется до серного ангидрида, образующего при соединении с влагой воздуха серную кислоту. Присутствующая в воздухе серная кислота разрушает крыши, металлические конструкции, провода, кладку зданий, одежду и пр.

Санитарная очистка отходящих газов от сернистого ангидрида трудна и дорого стоит, использовать же эти газы непосредственно для получения серной кислоты экономически невыгодно. При совмещении же газоочистки с получением концентрированного сернистого ангидрида процесс обезвреживания отходящих серосодержащих газов становится рентабельным. Особенно большое количество сернистого ангидрида содержится в топочных газах тепловых электростанций, работающих на высокосернистых углях. Поэтому в недалеком будущем топочные газы должны стать основным источником получения концентрированного сернистого ангидрида, причем из них может быть получено такое количество концентрированного  $\text{SO}_2$ , что значительную его часть будет вполне целесообразно использовать для производства серной кислоты.

Из многих предложенных методов концентрирования газов, содержащих малые количества сернистого ангидрида, наиболее широко применяют *циклический метод* с использованием жидкого абсорбента (поглотителя). Отходящие газы промывают поглотительной жидкостью, растворяющей сернистый ангидрид, который затем выделяют из раствора при нагревании. Получаемый при этом влажный концентрированный сернистый ангидрид направляют непосредственно потребителям или сжигают для последующего использования. После удаления сернистого ангидрида из поглотительного раствора жидкость охлаждают и вновь подают на абсорбцию  $\text{SO}_2$ .

Рис. 43. Схема извлечения и концентрирования сернистого ангидрида циклическим методом:

1 — абсорбционная башня; 2 — холодильник; 3 — десорбционная башня для выделения концентрированного сернистого ангидрида; 4 — теплообменник; 5 — сборник насыщенного поглотительного раствора

Схема циклического абсорбционно - десорбционно - метода извлечения из газов и концентрирования сер-

нистого ангидрида следующая. Газ, содержащий  $\text{SO}_2$ , проходит через орошаемую поглотительным раствором башню 1 (рис. 43). Здесь из газа извлекается сернистый ангидрид, после чего очищенный (обезвреженный) отходящий газ выводится в атмосферу. Поглотительный раствор, насыщенный сернистым ангидридом, подогревается в теплообменнике 4 раствором, освобожденным от  $\text{SO}_2$  в башне 3. Подогретый поглотительный раствор поступает на орошение башни 3, в нижнюю часть которой подают острый пар. Выделяющийся из раствора в башне 3 сернистый ангидрид поступает на последующую осушку для удаления увлеченных им водяных паров. Далее концентрированный  $\text{SO}_2$  сжижают или перерабатывают в газообразном виде. Освобожденный от  $\text{SO}_2$  (регенерированный) раствор охлаждается сначала в теплообменнике 4, затем в холодильнике 2 и возвращается на орошение абсорбционной башни 1.

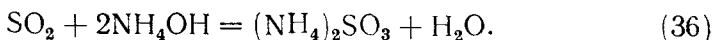
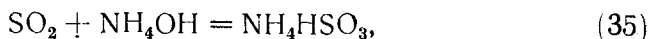
В качестве абсорбентов сернистого ангидрида в промышленности применяют воду, растворы соды, сульфита и бисульфита аммония, основного сульфата алюминия, фосфата натрия, известковое молоко и ксилидин (водную эмульсию).

Простейший циклический способ концентрирования сернистого ангидрида — извлечение его из газов водой. При соприкосновении газовой смеси, содержащей  $\text{SO}_2$ , с водой сернистый ангидрид растворяется с образованием раствора сернистой кислоты:



Сернистая кислота при нагревании раствора разлагается с выделением  $\text{SO}_2$ . При нагревании водного раствора  $\text{SO}_2$  до  $100^\circ\text{C}$  сернистый ангидрид отгоняется практически полностью, и после удаления из газа водяных паров получают почти 100%-ный сернистый ангидрид. Однако воду нельзя считать хорошим поглотителем для концентрирования сернистого ангидрида. Из-за малой растворимости  $\text{SO}_2$  в воде ее требуется очень много, что приводит к большому расходу пара.

Широкое применение в промышленности получил *аммиачный циклический метод*, по которому  $\text{SO}_2$  поглощается водным раствором аммиака (аммиачная вода). При взаимодействии  $\text{SO}_2$  с аммиаком образуются бисульфит и сульфит аммония:



Эти соли хорошо растворимы в воде, поэтому поглотительная способность растворов может быть значительна.

При нагревании насыщенного раствора вначале отгоняется  $\text{SO}_2$ , затем смесь, содержащая  $\text{SO}_2$  и  $\text{NH}_3$ , а при дальнейшем повышении температуры раствора преимущественно  $\text{NH}_3$ . Если раствор сульфитов аммония нагреть до кипения, отгонится лишь часть поглощенного  $\text{SO}_2$ .



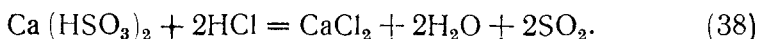
Недостатком аммиачного метода является частичное окисление в присутствии кислорода сульфитов аммония до сульфатов. Скорость окисления увеличивается в присутствии примесей железа, марганца и др. Сульфиты аммония могут также разлагаться в растворе, образуя сульфаты аммония и элементарную серу. Этот процесс ускоряется в присутствии селёна и теллура. При накоплении сульфата аммония раствор теряет поглотительную способность по отношению к  $\text{SO}_2$ .

В промышленности для поглощения  $\text{SO}_2$  используют также *ксилидиновый циклический метод*. Поглотителем в данном случае является ксилидин, или диметиланилин  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2$ , образующий с сернистым ангидридом ряд неустойчивых соединений. Ксилидин (мол. вес 121,18) представляет собой коричневую жидкость, у которой т. кип.  $212\text{--}223^\circ\text{C}$  и пл.  $0,98\text{--}0,997\text{ г/см}^3$ .

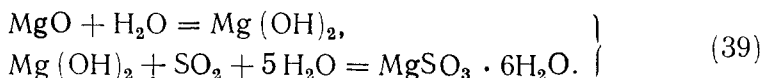
Смесь ксилидина с водой, используемая для поглощения сернистого ангидрида, при отстаивании разделяется на два слоя: нижний — воду, верхний — ксилидин. При поглощении  $\text{SO}_2$  образуется сернистокислый ксилидин, который постепенно опускается вниз, вытесняя воду в верхний слой. В процессе абсорбции  $\text{SO}_2$  (до 100 г/л) ксилидин полностью реагирует с сернистым ангидридом и растворяется в воде, а поглотительная смесь превращается в однородный водный раствор. После удаления  $\text{SO}_2$  смесь снова расслаивается на воду и ксилидин.

Технологическая схема процесса концентрирования сернистого ангидрида с применением ксилидина принципиально не отличается от схемы абсорбции  $\text{SO}_2$  аммиачной водой.

Известны и другие методы извлечения сернистого ангидрида, например *щелочно-кислотные методы*, заключающиеся в поглощении  $\text{SO}_2$  щелочным раствором и добавлении к полученному раствору сульфитов сильной кислоты. При этом протекают, например, следующие реакции:



При *магнезитовом методе* извлечения  $\text{SO}_2$  из низкоконтрированных газов поглотителем служит водная суспензия  $\text{MgO}$ . Вначале сернистый ангидрид извлекается из газа в башне с насадкой, орошаемой поглотителем. Протекают следующие реакции:



Мало растворимый в воде шестиводный сульфит магния отфильтровывают и высушивают топочными газами в кипящем слое при  $160\text{--}180^\circ\text{C}$ . Затем сухую соль нагревают также топочными газами в кипящем слое вначале до  $500$ , потом до  $900\text{--}1000^\circ\text{C}$ . При этом сульфит магния разлагается с выделением сернистого ангидрида и  $\text{MgO}$ , который охлаждают и возвращают в процесс. Таким

способом получают сернистый газ, содержащий около 20% SO<sub>2</sub> (остальные 80% — компоненты топочных газов).

Известны способы извлечения сернистого ангидрида, в результате которых непосредственно получается серная кислота. Отходящие газы тщательно очищают от пыли и обрабатывают растворами солей железа или марганца. В результате окисления сернистого ангидрида образуется 25—30%-ная серная кислота. Этот способ пригоден и для извлечения SO<sub>2</sub> из отходящих газов производства серной кислоты *контактным способом*, так как эти газы не содержат взвешенных примесей. Образующаяся низкоконцентрированная серная кислота поступает в сборник первой промывной башни, где ее концентрация возрастает до 60—70% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, или передается в сульфатный цех для разбавления концентрированной серной кислоты.

Концентрированный сернистый ангидрид можно получать в контактом серноокислотном цехе из серы и SO<sub>3</sub>, обрабатывая серу олеумом. Растворенный в нем серный ангидрид реагирует с серой:



Поскольку часть растворенного в олеуме серного ангидрида расходуется на образование SO<sub>2</sub>, олеум становится менее концентрированным и его возвращают в цикл олеумного абсорбера. Этот процесс проводят в специальном реакторе. Образующийся при окислении серы SO<sub>2</sub> вместе с выделяющимся из олеума серным ангидридом последовательно проходит два фильтра, заполненных серой, с которой реагирует газообразный серный ангидрид. Для удаления из сернистого ангидрида остатков SO<sub>3</sub> газ пропускают через два абсорбера с насадкой, орошаемой моногидратом (98,3% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), затем фильтруют для удаления брызг и кислотного тумана и компримируют для сжижения SO<sub>2</sub>.

Для получения жидкого сернистого ангидрида газообразный концентрированный SO<sub>2</sub> после предварительной осушки сжимают в компрессоре до давления  $3,3 \cdot 10^5$  —  $4 \cdot 10^5$  Н/м<sup>2</sup> и затем охлаждают до 20°С в холодильнике-конденсаторе. Сжиженный сернистый ангидрид поступает в сборник-хранилище, из которого SO<sub>2</sub> разливают в баллоны или цистерны. Не сжиженная в конденсаторе часть сернистого ангидрида вместе с примесями азота и кислорода возвращается в абсорбционную башню установки для концентрирования или используется для получения серной кислоты, сульфитов и др.

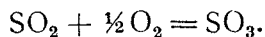
Сернистый ангидрид можно сжижать и без предварительной осушки его серной кислотой, проводя компримирование газа в несколько ступеней. Сначала из газа конденсируют водяные пары, которые таким образом выводят из системы, затем сжижают сернистый ангидрид.

### Контрольные вопросы

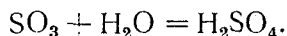
1. Каковы принципы механической и электрической очистки газа от пыли?
2. Чем объясняется необходимость поддерживать температуру в электрофилт্রে не ниже 275 и не выше 500° С?
3. Каковы скорости газа в трубчатых и пластинчатых электрофилтрах?
4. Какова электрическая схема питания электрофилтра?
5. Как влияют размеры частиц пыли на степень очистки газа от пыли в циклонах и электрофилтрах?
6. Какова схема очистки газа от пыли в печах КС?
7. Где применяют концентрированный сернистый ангидрид?
8. Какие методы получения концентрированного сернистого ангидрида вам известны?
9. Напишите реакцию получения сернистого ангидрида из серного ангидрида и серы.

## ПРОИЗВОДСТВО СЕРНОЙ КИСЛОТЫ КОНТАКТНЫМ СПОСОБОМ ИЗ КОЛЧЕДАНА

В процессе производства серной кислоты контактным способом газообразный сернистый ангидрид в смеси с воздухом проходит через катализатор (контактную массу) и окисляется при этом до серного ангидрида:



Серный ангидрид далее поглощается водой, содержащейся в разбавленной серной кислоте; происходит образование серной кислоты:



В зависимости от количества воды, поступившей в процесс, получается раствор серной кислоты в воде или олеум.

### § 28. Технологическая схема производства контактной серной кислоты из колчедана

Наиболее полно производство контактной серной кислоты отражает технологическая схема, в которой исходным сырьем служит колчедан (рис. 44). Эта схема включает четыре основные стадии: 1) получение сернистого ангидрида, 2) очистка газа, содержащего сернистый ангидрид, от примесей, 3) окисление (на катализаторе) сернистого ангидрида до серного, 4) абсорбция серного ангидрида.

К аппаратам первой стадии процесса относится обжиговая печь 2, в которой получают сернистый газ, и сухой электрофильтр 5, в котором обжиговой газ очищается от пыли. На вторую стадию процесса — очистку обжигового газа от примесей, ядовитых по отношению к катализатору, газ поступает при 300—400° С. Газ очищают, промывая его более холодной, чем сам газ, серной кислотой. Для этого газ последовательно пропускают через такие аппараты: промывные башни 6 и 7, первый мокрый электрофильтр 8, увлажнительную башню 9 и второй мокрый электрофильтр 8. В этих аппаратах газ очищается от мышьяковистого, серного и селенистого ангидридов, а также от остатков пыли. Далее газ освобождается от влаги в сушильной башне 10 и брызг серной кислоты в брызгоуловителе 11. Обе промывные 6 и 7, увлажнительная 9 и сушильная башни 10 орошаются циркулирующей серной кислотой. В цикле орошения имеются сборники 20, из которых серная кислота насосами подается на орошение башен. При этом кислота предварительно охлаждается в холодильниках 18, где из промывных башен отводится в основном физическое тепло обжигового газа, а из сушильной — тепло разбавления сушильной серной кислоты водой.

Нагнетатель 12 в этой схеме помещен примерно в середине системы; все аппараты, расположенные перед ним, находятся под разрежением, после него — под давлением. Таким образом, под давле-

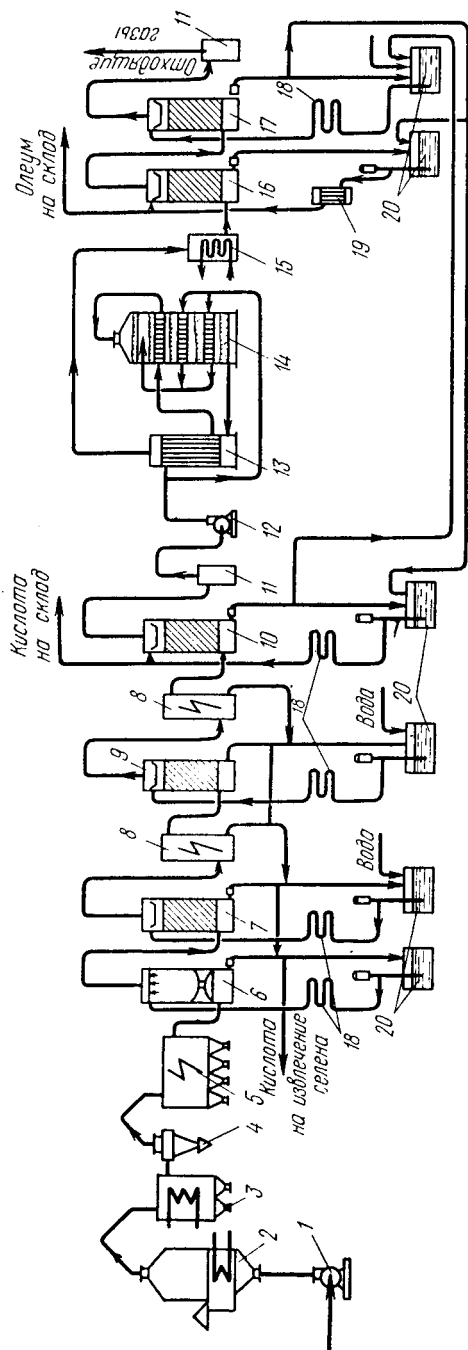


Рис. 44. Схема производства серной кислоты из колчедана контактным способом:

1, 12 — нагнетатели; 2 — печь КС; 3 — котел-утилизатор; 4 — циклон; 5 — сухой электрофильтр; 6 — первая промывная башня; 7 — вторая промывная башня; 8 — мокрые электрофильтры; 9 — увлажнительная башня; 10 — сушильная башня; 11 — брызгоуловитель; 13 — теплообменник; 14 — контактный аппарат; 15 — ангидридный холодильник (экономайзер); 16 — олеумный абсорбер; 17 — моногидратный абсорбер; 18 — оросительные холодильники; 19 — трубочные холодильники; 20 — сорники кислоты

нием работают аппараты, обеспечивающие окисление сернистого ангидрида до серного и абсорбцию серного ангидрида.

При окислении сернистого ангидрида до серного выделяется большое количество тепла, которое используют для нагревания очищенного обжигового газа, поступающего в контактный аппарат 14. Горячий серный ангидрид через стенки труб, по которым он проходит в теплообменнике 13, передает тепло более холодному сернистому ангидриду, проходящему в межтрубном пространстве теплообменника 13 и поступающему в контактный аппарат 14. Дальнейшее охлаждение серного ангидрида перед абсорбцией в олеумном 16 и моногидратном 17 абсорберах происходит в ангидридном холодильнике (экономайзере) 15.

При поглощении серного ангидрида в абсорбционном отделении выделяется большое количество тепла, которое передается циркулирующей кислоте, орошающей олеумный 16 и моногидратный 17 абсорберы, и отводится в холодильниках 19 и 18.

Концентрация олеума и моногидрата повышается благодаря поглощению все новых и новых порций серного ангидрида. Сушильная же кислота все время разбавляется из-за поглощения паров воды из обжигового газа. Поэтому для поддержания стабильных концентраций этих кислот существуют циклы разбавления олеума моногидратом, моногидрата — сушильной кислотой и цикл повышения концентрации сушильной кислоты моногидратом. Так как воды, поступающей в моногидратный абсорбер с сушильной кислотой, практически всегда недостаточно, чтобы получить нужную концентрацию кислоты, в сборник моногидратного абсорбера добавляют воду.

В первой промывной башне 6 концентрация кислоты возрастает благодаря поглощению из газа небольшого количества серного ангидрида, образующегося при обжиге колчедана в печах. Для поддержания стабильной концентрации промывной кислоты в первой промывной башне в ее сборник передается кислота из второй промывной башни. Для поддержания необходимой концентрации кислоты во второй промывной башне в нее передается кислота из увлажнительной башни. Если при этом для получения стандартной концентрации кислоты в первой промывной башне не хватает воды, то ее вводят в сборник либо увлажнительной либо второй промывной башни.

На контактных сернокислотных заводах обычно получают два вида продукции: олеум и разбавленную серную кислоту из первой промывной башни (после выделения из кислоты селена).

На некоторых заводах промывную кислоту после очистки от примесей используют для разбавления моногидрата или для приготовления концентрированной серной кислоты путем разбавления олеума. Иногда олеум просто разбавляют водой.

По схеме, приведенной на рис. 44, перерабатывается газ, содержащий 4—7,5%  $\text{SO}_2$ . При более низкой концентрации  $\text{SO}_2$  тепла, выделяющегося в контактном отделении, не хватает для подогрева газа, поступающего на контактирование (т. е. не обеспечивается

автотермичность процесса). При более высокой концентрации  $\text{SO}_2$  понижается степень контактирования.

В настоящее время ведутся работы по усовершенствованию схемы производства контактной серной кислоты путем нового оформления отдельных стадий этого процесса и применения более простых и экономичных технологических узлов и аппаратов. Например, результаты лабораторных и полужаводских опытов показали, что при повышении температуры кислоты, орошающей промывные башни, можно обеспечить необходимую очистку газа от остатков пыли, мышьяка и селена без образования тумана. При этом схема производства значительно упрощается, так как из нее исключаются мокрые электрофилтры, часть сушильных башен и ряд вспомогательных аппаратов.

При сжигании колчедана в печах КС в состав обжигового газа поступает незначительное количество мышьяка. Поэтому в некоторых новых схемах производства серной кислоты предусматривается более простая мокрая очистка газа из печей КС или вообще исключается этот процесс.

На многих заводах брызгоуловители после сушильных башен и моногидратных абсорберов отсутствуют, так как применяются распределители кислоты, в которых не образуется брызг. Кроме того, непосредственно в башнях предусмотрены устройства для отделения капель и брызг. На ряде заводов из технологической схемы исключена увлажнительная башня; ее отсутствие компенсируется либо увеличением мощности мокрых электрофилтров либо некоторым изменением режима работы промывных башен для более интенсивного увлажнения газа во второй промывной башне, что дает возможность сократить затраты электроэнергии на мокрую очистку.

В сернокислотной промышленности начинают широко применять интенсивные и более совершенные аппараты, заменяющие насадочные башни, оросительные холодильники, центробежные насосы и пр. Например, для выделения  $\text{SO}_2$  из отходящих газов в производстве серной кислоты контактным способом применяют интенсивные аппараты распыливающего типа (АРТ), в которых жидкость распыляется потоком газа. Испытываются барботажные аппараты для осушки газа и абсорбции серного ангидрида. В таких аппаратах кислотные холодильники погружены в кислоту, через которую барботируют газ, что повышает интенсивность процессов абсорбции и теплопередачи.

В результате применения кислородного дутья при обжиге сырья в цветной металлургии повышается концентрация  $\text{SO}_2$  в отходящих газах, что создает возможность интенсификации сернокислотных систем, работающих на этих газах. Использование кислотостойких материалов при изготовлении аппаратуры для производства серной кислоты контактным способом позволяет значительно улучшить качество продукции и увеличить выпуск реактивной серной кислоты.

Положительные результаты опытов по извлечению селена из продукционной кислоты башенных систем открывают широкие возможности для увеличения его выработки на сернокислотных заводах.



## § 29. Очистка обжигового газа

**Физико-химические основы процесса очистки.** Перед подачей обжигового газа в контактный аппарат необходимо отделить примеси, являющиеся ядами для контактной массы (мышьяк, фтор), или примеси, присутствие которых при контактировании нежелательно (пыль, пары воды), а также извлечь ценные металлы (селен, теллур и др.).

Наличие пыли в газе приводит к повышению гидравлического сопротивления аппаратов, а также снижает качество выпускаемой кислоты. Пары воды не являются ядом для контактной массы, однако, соединяясь с некоторым количеством серного ангидрида, всегда содержащегося в обжиговом газе, они образуют пары серной кислоты. Пары серной кислоты при понижении температуры газовой смеси из-за соприкосновения с более холодной промывной кислотой в башне 6 (см. рис. 44) конденсируются в объеме, образуя взвесь мельчайших капелек серной кислоты в газе (туман серной кислоты). Этот туман при прохождении газа через аппараты медленно осаждается на их стенках, вызывая коррозию, повышая гидравлическое сопротивление и снижая коэффициенты теплопередачи.

В результате коррозии получается сульфат железа, который газовым потоком уносится в контактный аппарат. Под действием сульфата железа на верхних слоях контактной массы образуются твердые корки, изолирующие большую часть поверхности контактной массы и повышающие сопротивление слоя. Поэтому образующийся туман серной кислоты перед подачей газа в контактный аппарат должен быть тщательно отделен от газовой смеси.

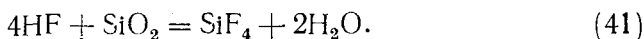
Мышьяковистый  $\text{As}_2\text{O}_3$  и селенистый  $\text{SeO}_2$  ангидриды присутствуют в обжиговом газе в виде паров. При понижении температуры газовой смеси в промывных башнях пары мышьяковистого и селенистого ангидридов тумана не образуют. Они частично конденсируются на поверхности орошающей кислоты и растворяются в ней. Если же газовая смесь содержит еще и пары серной кислоты, то, как указывалось выше, в промывных башнях образуется туман серной кислоты. Капли этого тумана обладают громадной поверхностью, на которой конденсируется оставшаяся часть паров  $\text{As}_2\text{O}_3$  и  $\text{SeO}_2$ . Таким образом, туман серной кислоты, подлежащий выделению перед контактным аппаратом, содержит мышьяк и селен. Осаждая этот туман в электрофильтрах, газ очищают от вредных примесей.

Огарковая пыль почти полностью осаждается из обжигового газа при очистке газа в очистной аппаратуре. Количество пыли в промывной кислоте зависит от содержания пыли в газе после сухих электрофильтров, количества образующейся промывной кислоты и степени отстоя ее в соответствующей аппаратуре.

Присутствующие в обжиговом газе фтористый водород  $\text{HF}$  и четырехфтористый кремний  $\text{SiF}_4$  по-разному отмываются серной кислотой.  $\text{HF}$  плохо растворяется в кислоте. Лишь при концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  более 95% и температуре ниже  $80^\circ\text{C}$  растворимость

HF возрастает настолько, что очистка газа возможна до содержания в нем HF 3 мг/м<sup>3</sup>. SiF<sub>4</sub> хорошо растворяется в серной кислоте при концентрации менее 60% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Если в газе присутствует большое количество фтористого водорода, разрушается футеровка и насадка промывных башен в результате взаимодействия HF с кремнеземом SiO<sub>2</sub>, входящим в состав футеровочных материалов и насадки:

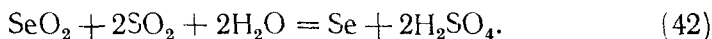


Поэтому при использовании серного сырья, содержащего много фтора, футеровка и насадка промывных башен должны быть выполнены из графитовых материалов, иначе фтор необходимо выводить из системы каким-либо способом.

В кислоте, вытекающей из первой промывной башни, содержится до 1% As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При охлаждении этой кислоты часть мышьяка выпадает в осадок, так как растворимость As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с понижением температуры уменьшается.

Выпадающий в осадок мышьяковистый ангидрид засоряет холодильники, оседает на стенках сборников и кислотопроводов. При большом содержании As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в газе может быть нарушена ритмичность всего процесса получения серной кислоты. Содержание мышьяка в газе зависит от типа сырья и способа его обжига. Оно составляет 300—400 мг/м<sup>3</sup>, а в отдельных случаях достигает 1000 мг/м<sup>3</sup>. Содержание мышьяка в промывной кислоте доходит до 2%.

Двуокись селена почти полностью извлекается из газа и растворяется в каплях тумана серной кислоты и в промывной кислоте. Растворяющийся в серной кислоте сернистый газ восстанавливает двуокись селена до элементарного селена:



Осушка обжигового газа — это очистка его от паров воды. Несмотря на то, что пары воды безвредны для контактной массы, присутствие их в газе, поступающем на абсорбцию серного ангидрида, приводит к образованию тумана в абсорбционном отделении. При этом уменьшается коэффициент использования серы, значительное количество ее оказывается в выбросах, что создает антисанитарное состояние на территории, прилегающей к сернокислотному заводу. Поэтому газ перед абсорбцией очищают от паров воды. Для этого газ направляют в сушильную башню с керамической насадкой, орошаемой концентрированной серной кислотой.

Содержание паров воды в газе, поступающем в сушильную башню, определяется температурой газа после увлажнительной башни (перед входом в мокрый электрофильтр). Практически газ насыщен парами воды.

На выходе из сушильной башни содержание влаги не должно превышать 0,08 г/м<sup>3</sup> (0,01 объемн. %). Температуру газа перед сушильными башнями поддерживают такой, чтобы содержание влаги в газе не превышало количества воды, необходимого для образо-

вания в абсорберах серной кислоты заданной концентрации. При получении улучшенной серной кислоты всю воду, необходимую для абсорбции  $\text{SO}_2$ , желательно вводить в систему в виде водяных паров, поглощаемых из сернистого газа в сушильных башнях. При этом насыщение газа водяными парами производят в увлажнительной башне, а при конденсации этих паров получается чистая дистиллированная вода. Эта вода с сушильной кислотой передается в абсорбционное отделение, в котором из нее и серного ангидрида образуется серная кислота.

При осушке газа концентрированной серной кислотой происходит процесс абсорбции паров воды. В процессе участвуют две фазы (газовая и жидкая) и газовая фаза переходит в жидкую.

Выходящая из сушильной башни серная кислота содержит растворенный сернистый ангидрид, который десорбируется при разбавлении кислоты в моногидратном абсорбере сушильной кислотой, что увеличивает потери серы с отходящими газами. Эти потери тем больше, чем выше концентрация кислоты, орошающей сушильную башню, и ниже ее температура. Для поддержания высокой концентрации сушильной кислоты требуется подавать больше моногидрата в сушильную башню, а следовательно, возвращать больше кислоты в моногидратный абсорбер. Поэтому весьма важно поддерживать оптимальную концентрацию сушильной (производственной) кислоты.

Ниже приведены значения потерь сернистого ангидрида при различных концентрациях и температурах сушильной кислоты:

Концентрация сушильной кислоты, % $\text{H}_2\text{SO}_4$	93	95	97
Потери $\text{SO}_2$ , % от выработки, при температуре кислоты:			
40° С . . . . .	0,55	1,00	3,30
50° С . . . . .	0,51	0,92	2,92
60° С . . . . .	0,37	0,64	2,22
Количество $\text{H}_2\text{SO}_4$ , передаваемое в сушильные башни, кг/т производственной кислоты .	2 140	3 550	10 880

Отсюда следует, что с повышением концентрации сушильной кислоты от 93 до 97%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  потери сернистого ангидрида увеличиваются в 6 раз, а при понижении температуры от 60 до 40° С — примерно в 1,5 раза.

Для уменьшения потерь  $\text{SO}_2$  с сушильной кислотой целесообразно устанавливать дополнительную (отдувочную) башню, в которую поступает сушильная кислота, передаваемая в моногидратный абсорбер. Через башню пропускают атмосферный воздух, выдувающий  $\text{SO}_2$  из сушильной кислоты, т. е. происходит десорбция  $\text{SO}_2$ . Воздух, содержащий десорбированный сернистый ангидрид, поступает в газопровод перед первой сушильной башней; таким образом,  $\text{SO}_2$  возвращается в систему. При этом концентрация  $\text{SO}_2$  в сернистом газе несколько понижается, но это не вызывает последующих осложнений, так как содержание  $\text{SO}_2$  в сернистом газе перед сушильными башнями всегда выше, чем требуется для оптимального процесса контактирования.

## Образование и осаждение из газа тумана серной кислоты.

*Туманом* называется взвесь капель жидкости в газе; туман (как дым и пыль) называют также *аэрозолем*. Свойства аэрозолей определяются главным образом дисперсностью (размером) частиц.

Туман образуется в результате механического дробления жидкости или в результате конденсации пара в объеме. При дроблении жидкости образуются в основном крупные капли, легко осаждающиеся в циклонах и брызгоуловителях. Наибольшие затруднения вызывает туман, образующийся в первой промывной башне, — так называемый *конденсационный туман*. Такой же туман образуется и в последующих стадиях контактного процесса: при осушке газа, в теплообменниках и ангидридных холодильниках, в олеумном и моногидратном абсорберах и др. Более 30%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  превращается в туман в башне-конденсаторе при получении серной кислоты методом мокрого катализа. Сернокислотный туман образуется также в денитрационной и первой продукционной башнях нитрозного процесса: для выделения этого тумана в башенных системах устанавливают специальные фильтры. Большое количество тумана выделяется при концентрировании серной кислоты.

Превращение пара в жидкость (конденсация) может происходить на поверхности и в объеме. Если пропускать над серной кислотой газовую смесь, содержащую пары серной кислоты и имеющую более высокую температуру, чем поверхность кислоты, то на поверхности кислоты будут конденсироваться из газа ее пары. При определенном соотношении давления паров  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в газе и температуры кислоты произойдет конденсация паров  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в объеме (образование тумана).

Для образования тумана необходимо наличие пересыщенного пара. Пар называется *пересыщенным*, если давление его в газовой фазе больше, чем давление насыщенного пара над жидкостью при температуре, соответствующей температуре газа. Пересыщение пара  $S$  выражается соотношением  $S = p : p_n$ , где  $p$  — давление пара в газовой фазе,  $p_n$  — давление насыщенного пара над жидкостью при температуре газовой фазы.

Однако наличие пересыщенного пара является необходимым, но недостаточным условием образования тумана. Для образования тумана возникающее в данных условиях пересыщение должно превышать значение критического пересыщения. Критическое пересыщение определяют по формулам или находят в справочной литературе.

Существуют уравнения, дающие возможность рассчитать количество паров, конденсирующихся на поверхности без образования тумана, возникающее пересыщение, вероятность образования тумана в данных условиях и количество образующегося тумана. Эти расчеты помогают определить параметры процесса, предотвращающие образование тумана.

Приводимый ниже элементарный пример в некоторой степени иллюстрирует, как проводятся такие расчеты. Пусть газ, содержащий 22,8 г/м<sup>3</sup> (3,96 мм рт. ст.) паров серной кислоты и имеющий температуру 200° С, проходит через 95%-ную кислоту, имеющую температуру 120° С. Предположим, что газ при этом охлажда-

ется до 160° С. За счет такого охлаждения газа 9,2 г/м³ пара конденсируется на поверхности кислоты. На выходе из аппарата, в котором происходил контакт газа с кислотой, в газе будет содержаться 22,8 — 9,2 = 13,6 г/м³ (2,37 мм рт. ст.) паров серной кислоты. Возникающее пересыщение, вычисляемое по формуле  $S = p : p_n$ , и составляет 2,87, где 0,824 — давление насыщенного пара H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> над 95%-ной серной кислотой при 160° С [рассчитано по уравнению (11)].

Критическое пересыщение, соответствующее 160° С, составляет 2,8, т. е. возникающее пересыщение превышает критическое значение, а следовательно, на выходе из аппарата образуется туман серной кислоты.

Если температуру газа понизить не до 160, а до 180° С, то при этом 5,64 г/м³ (0,98 мм рт. ст.) паров H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> конденсируется на поверхности кислоты. На выходе газ будет содержать 22,8 — 5,64 = 17,16 г/м³ (2,98 мм рт. ст.) паров H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. При этом возникающее пересыщение  $S = 2,98 : 1,977 = 1,5$ , где 1,977 — давление насыщенного пара H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> над 95%-ной серной кислотой при 180° С, мм рт. ст.

Критическое пересыщение при 180° С составляет 2,45, следовательно, возникающее пересыщение ниже критического значения и туман не образуется.

Обжиговой газ охлаждается в двух промывных башнях, из которых первая орошается 60—75%-ной серной кислотой, а вторая 25—35%-ной. Образующийся при этом туман лишь частично (на 30—50%) поглощается в промывных башнях, полностью же он отделяется только в мокрых электрофилтрах.

Механизм отделения частиц тумана в мокрых электрофилтрах такой же, как и твердых примесей, удаляемых в сухих электрофилтрах. Капли тумана адсорбируют ионы, заряжаются и под действием электрического поля движутся к осадительным электродам. При столкновении с осадительным электродом заряженные капли тумана отдают ему свой заряд и осаждаются на электроде, превращаясь в жидкость. Чтобы улучшить условия выделения тумана в электрофилтрах, понижают температуру газа и уменьшают концентрацию орошающей кислоты во второй промывной и увлажнительной башнях. Относительная влажность газа при этом повышается, что приводит к поглощению паров воды каплями тумана и увеличению размеров капель. В мокрых электрофилтрах температура газа еще более снижается в результате отдачи тепла в окружающую среду, вследствие этого возрастает относительная влажность газа и происходит дальнейшее укрупнение капель тумана. С увеличением размера капель (частиц) они принимают в электрофилтре большой заряд и соответственно с большей силой притягиваются к осадительным электродам. Так, если принять концентрацию серной кислоты в первой промывной башне  $C_1 = 75\%$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, а в увлажнительной башне  $C_2 = 5\%$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, то в результате увлажнения газа объем капли тумана увеличится от первоначального объема  $V_1$  до объема  $V_2$ . Содержание H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в капле при этом не изменится, т. е.  $V_1 \rho_1 C_1 = V_2 \rho_2 C_2$ , где  $\rho_1$  и  $\rho_2$  — плотность 75 и 5%-ной серной кислоты.

Из этого равенства можно найти соотношение диаметров частиц:

$$\frac{d_2}{d_1} = \sqrt[3]{\frac{C_1 \rho_1}{C_2 \rho_2}} = \sqrt[3]{\frac{75 \cdot 1,67}{5 \cdot 1,032}} = 2,9. \quad (43)$$

Следовательно, при понижении концентрации кислоты скорость движения капли в электрическом поле возрастет пропорционально увеличению ее размера почти в 3 раза.

Высокодисперсный туман, образующийся в первой промывной башне, может быть достаточно полно выделен из газа и без укрупнения взвешенных в нем капель в увлажнительной башне. Это достигается при установке дополнительной ступени мокрых электрофильтров или путем уменьшения в них скорости газа.

В электрофильтрах и увлажнительной башне вместе с туманом серной кислоты из газа осаждаются мышьяк, селен, огарковая пыль и другие примеси.

Разогрев сушильной кислоты за счет поглощения воды может привести к образованию тумана в сушильной башне. Это объясняется тем, что одновременно с абсорбцией паров воды выделяются пары серной кислоты, которые в сушильной башне практически полностью конденсируются в объеме с образованием тумана.

Так как с повышением концентрации кислоты и ее температуры давление паров серной кислоты над ней повышается, то количество образующегося тумана увеличивается. В табл. 8 показано содержание тумана  $H_2SO_4$  после сушильных башен в зависимости от температуры и концентрации серной кислоты.

Т а б л и ц а 8. Содержание сернокислотного тумана в газе после сушильных башен (в мг/м<sup>3</sup>) \*

Концентрация сушильной кислоты, % $H_2SO_4$	Температура, °C			
	40	60	80	100
90	0,6	2	6	23
95	3	11	33	115
98	9	19	56	204

\* Считая на объем газа, приведенного к нормальным условиям.

Концентрацию кислоты, орошающей первую сушильную башню, принято поддерживать в пределах 90—93%, вторую сушильную башню — 93—95%. Для того чтобы избежать образования тумана в сушильных башнях, температуру сушильной кислоты следует поддерживать в пределах 45—55°С.

Большой практический интерес представляют методы очистки обжигового газа без образования тумана. Их можно разделить на две группы: методы обработки газа серной кислотой в условиях, исключающих образование тумана, и методы сорбции примесей твердым поглотителем (без промывки и охлаждения газа).

Результаты экспериментальных исследований и расчеты показали, что пересыщение пара тем больше, чем интенсивнее охлаждается газ. Поэтому возможно создать условия, в которых пересыщение пара будет ниже критической величины и тумана не образуется (см. пример на стр. 88).

Очистка обжигового газа без образования тумана дает возможность в значительной мере сократить аппаратное оформление



контактного цеха, так как громоздкость его вызвана в основном необходимостью выделить образующийся туман серной кислоты.

Для очистки обжигового газа от вредных примесей путем сорбции их твердыми поглотителями обжиговый газ при  $350\text{--}400^\circ\text{C}$  пропускают через пористые сорбенты, поглощающие мышьяковистый ангидрид. Пары серной кислоты и селенистого ангидрида обычно не поглощаются сорбентами, но их присутствие в газе не вредно для контактной массы. Хорошими сорбентами  $\text{As}_2\text{O}_3$  являются силикагель, а также цеолиты ( $10\text{SiO}_2 \cdot 0,5\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

При сухой очистке сохраняется высокая температура обжигового газа, и перед подачей в контактный аппарат требуется лишь незначительный подогрев. Это делает схему контактного цеха более экономичной.

Одним из аппаратов механического типа для осаждения из газа тумана серной кислоты является *волоконный фильтр*. Простейший волоконный фильтр, предназначенный для выделения тумана серной кислоты с радиусом капель около  $0,3\text{ мкм}$ , показан на рис. 45. Основные показатели волоконного фильтра:

Внутренний диаметр, мм	5030
Высота фильтрующего слоя, мм	300
Толщина стеклянных волокон, мкм	25
Скорость газа (фиктивная) *, м/с	0,3
Гидравлическое сопротивление:	
Н/м <sup>2</sup>	3900
мм вод. ст.	400
Содержание тумана в газе, г/м <sup>3</sup> :	
на входе в фильтр	50
на выходе из фильтра	0,15
Степень очистки газа от тумана, %	99,7
Средний радиус капель тумана в газе, мкм:	
на входе	0,3
на выходе	0,2

\* Фиктивной называют скорость газа в фильтре, когда не учитывается объем, занимаемый фильтрующим материалом.

Такой фильтр называют *самоочищающимся*; выделяющаяся в нем серная кислота задерживается фильтрующим слоем до его насыщения, после чего стекает с фильтра и удаляется из него. При этом гидравлическое сопротивление фильтра вначале увеличивается, достигает максимального значения при насыщении, а затем остается постоянным.

Поскольку скорость газа мала ( $0,3\text{ м/с}$ ), описанный фильтр громоздок и его загрузка связана со значительными трудностями. По-

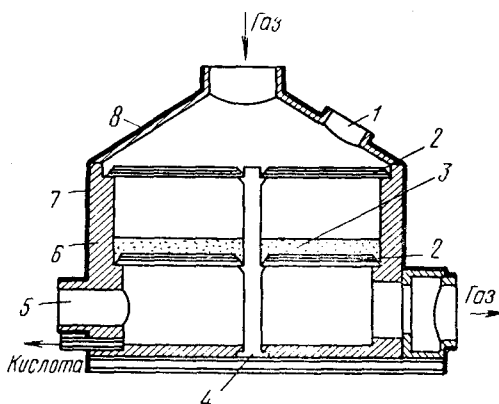


Рис. 45. Волоконный фильтр:

1 — люк для загрузки фильтра; 2 — распределительные плиты; 3 — фильтрующий слой; 4 — опорная колонна; 5 — лаз; 6 — футеровка; 7 — корпус; 8 — крышка



этому в промышленности серной кислоты применяют более интенсивные сетчатые фильтры с фиктивной скоростью газа от 3 до 5 м/с. В сетчатых фильтрах фильтрующим слоем служит металлическая сетка или холсты, состоящие из отдельных весьма тонких волокон. Такие холсты по своей структуре напоминают сетку.

**Очистное отделение контактного завода.** Схемы очистки обжигового газа могут существенно отличаться друг от друга. Это определяется применением различных видов сырья, методами его обжига, необходимостью получить или устранить побочные продукты и т. д. Действительно, наличие в сырье мышьяка, фтора, селена и других примесей требует тщательной очистки обжигового газа. Если сырье (например, чистая сера) не содержит этих примесей, то очистка газа упрощается, так как газ необходимо освободить только от паров воды.

Обжиг сырья, содержащего мышьяк, фтор и селен, в печах кипящего слоя при определенном режиме позволяет упростить схему очистки (что в свою очередь упрощает и всю схему).

Все существующие методы очистки газа можно разделить на две группы. Первая основана на переводе всех примесей обжигового газа (или какой-то доли их) в туман и дальнейшем выделении из газа этого тумана. В основу второй группы положены методы конденсации парообразных примесей без образования тумана.

Очистное отделение для газов, получаемых в печах для обжига серного колчедана, наиболее полно охватывает все возможные варианты, поэтому его следует рассмотреть наиболее подробно.

Очищенный от пыли обжиговый газ поступает в первую промывную башню 1 (рис. 46), орошаемую 55—70%-ной серной кислотой. При этом газ охлаждается и основные примеси (серный ангидрид,

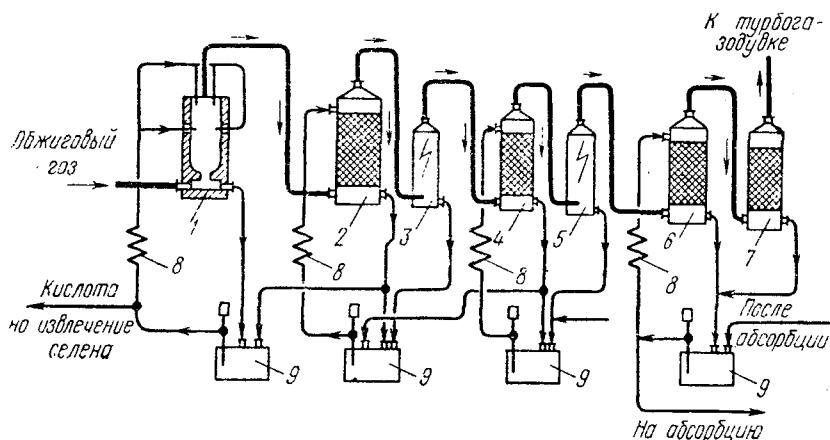


Рис. 46. Схема очистного отделения для газов, получаемых обжигом пирита:

1 — первая промывная башня; 2 — вторая промывная башня; 3 — первый мокрый электрофильтр; 4 — увлажнительная башня; 5 — второй мокрый электрофильтр; 6 — сушильная башня; 7 — брызгоуловитель; 8 — холодильники кислоты; 9 — сборники кислоты

мышьяковистый и селенистый ангидриды) переводятся в туман, который в некотором количестве осаждается в этой же башне. Вторая промывная башня 2 орошается 25—35%-ной кислотой. В ней происходит дальнейшее охлаждение газа и осаждение частиц тумана. Однако основная часть тумана осаждается в первой ступени мокрых электрофильтров 3.

В увлажнительной башне 4 газ орошается 5%-ной серной кислотой и влажность его увеличивается; при этом капли тумана растут благодаря поглощению ими паров воды из газа. Это способствует увеличению их заряда, а следовательно, увеличению скорости движения в электрическом поле электрофильтра второй ступени 5.

Осушка газа производится в сушильной башне 6, орошаемой 93—95%-ной серной кислотой. Брызги орошающей кислоты улавливаются брызгоуловителем 7. Физическое тепло обжигового газа, отнимаемое кислотой, орошающей промывные башни, а также тепло реакции поглощения паров воды сушильной кислотой отводится от соответствующих кислот в холодильниках 8.

В первой промывной башне осаждается основное количество селена и остатков пыли после сухих электрофильтров. Вместе они образуют селеновый шлам. Часть кислоты после первой промывной башни направляют на извлечение селена.

Концентрация серной кислоты, орошающей промывные башни, повышается благодаря поглощению серного ангидрида, присутствующего в обжиговом газе. Поэтому для поддержания заданной концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в сборник 9 при увлажнительной башне непрерывно поступает вода. Образующийся при этом избыток кислоты перетекает в сборник 9 кислоты при второй промывной башне, и концентрация кислоты, орошающей эту башню, понижается до нужного предела. Из цикла кислоты второй промывной башни избыток перетекает в сборник 9 при первой промывной башне; в результате сохраняется требуемая концентрация кислоты, орошающей башню 1. Описанная схема обеспечивает полное связывание серного ангидрида, поступающего с обжиговым газом, а также получение в промывных башнях продукционной 60—70%-ной серной кислоты.

Количество кислоты, образующейся в промывных башнях, зависит от работы печного отделения и составляет в среднем 5—8% общей производительности системы с механическими печами и около 1% при обжиге сырья в печах КС. Концентрация промывной кислоты зависит от содержания серного ангидрида и паров воды в обжиговом газе, а также от режима работы очистного отделения.

Конденсат из мокрых электрофильтров 3 и 5 присоединяется к кислоте, орошающей башни 2 и 4.

Избыток кислоты, накапливающийся в цикле первой промывной башни, передают на склад готовой продукции, где ее концентрацию повышают до 75 или 92,5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  добавлением олеума или моногидрата и отправляют потребителю как кислоту башенную или кислоту контактную техническую (см. табл. 2).

Газ, направляемый в первую промывную башню, содержит фтор. Соединение фтора в виде  $\text{HF}$  реагирует с  $\text{SiO}_2$  футеровки и насадки (см. стр. 86), а образующийся при этом  $\text{SiF}_4$  растворяется в серной кислоте первой промывной башни и выводится вместе с ней из системы.

При работе на печах КС содержание  $\text{SO}_3$  в обжиговом газе значительно меньше, чем в газе после полочных печей; следовательно, кислоты, откачиваемой из промывного отделения, образуется мало. Поэтому концентрация  $\text{SiF}_4$  в кислоте велика и давление паров  $\text{SiF}_4$  над этой кислотой значительно. Эти пары с газом поступают в контактный аппарат и отравляют контактную массу. Для снижения содержания фтористых соединений в кислоту промывного отделения вводят кислоту из абсорбционного отделения с тем, чтобы общее количество кислоты, выводимой из промывного отделения, составляло 3—5% общей производительности установки.

**Аппаратура очистного отделения.** В первой промывной башне улавливается основное количество пыли после сухих электрофильтров, часть мышьяка, селена и серного ангидрида. При этом газ охлаждается от 350—400 до 80—90° С.

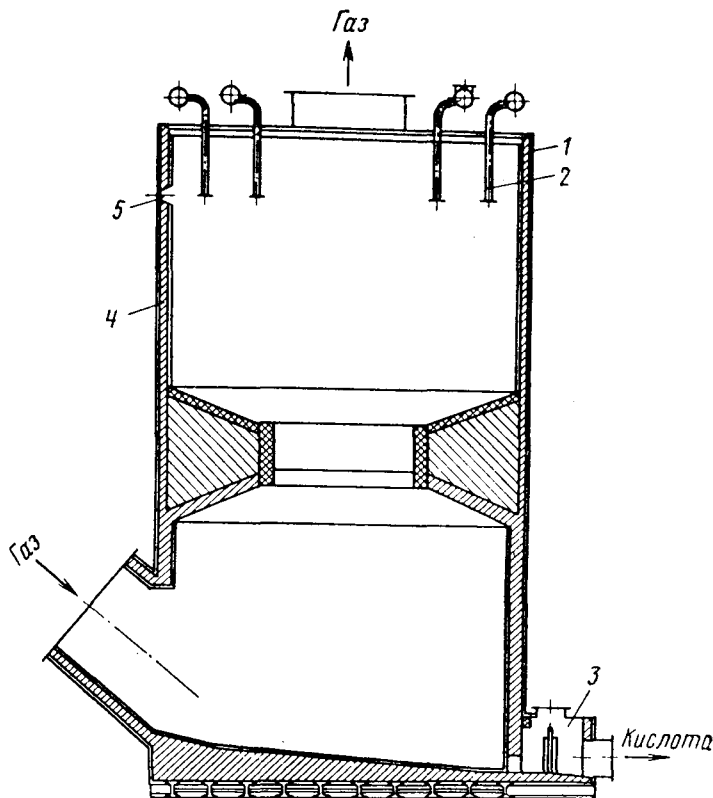


Рис. 47. Полная промывная башня:

1 — корпус; 2 — распылители кислоты; 3 — коробки со штуцером для отвода кислоты; 4 — футеровка; 5 — смотровое стекло

Первая промывная башня представляет собой полый (без насадки) стальной цилиндр — корпус 1 (рис. 47), выложенный изнутри листовым свинцом толщиной 3—5 мм или другим кислотостойким материалом (полиизобутилен, фаолит и пр.). Башня футерована также кислотоупорной керамикой. Башня установлена на фундаменте, покрытом кислотостойким материалом. Для равномерного распределения газа по сечению башни, а также для лучшего соприкосновения газа с орошающей кислотой в нижней части башни имеется свод с центральным отверстием.

Орошающую кислоту подают насосом в кольцевые коллекторы, расположенные на крышке башни. Из коллекторов она поступает в распылители 2 (число распылителей от 12 до 20). В некоторых случаях распылители размещают также на боковой поверхности башни. Они бывают различных типов (центробежные, ударные).

Во второй промывной башне происходит дальнейшее охлаждение газа (до 30—40° С), осаждение укрупнившихся благодаря увлаж-

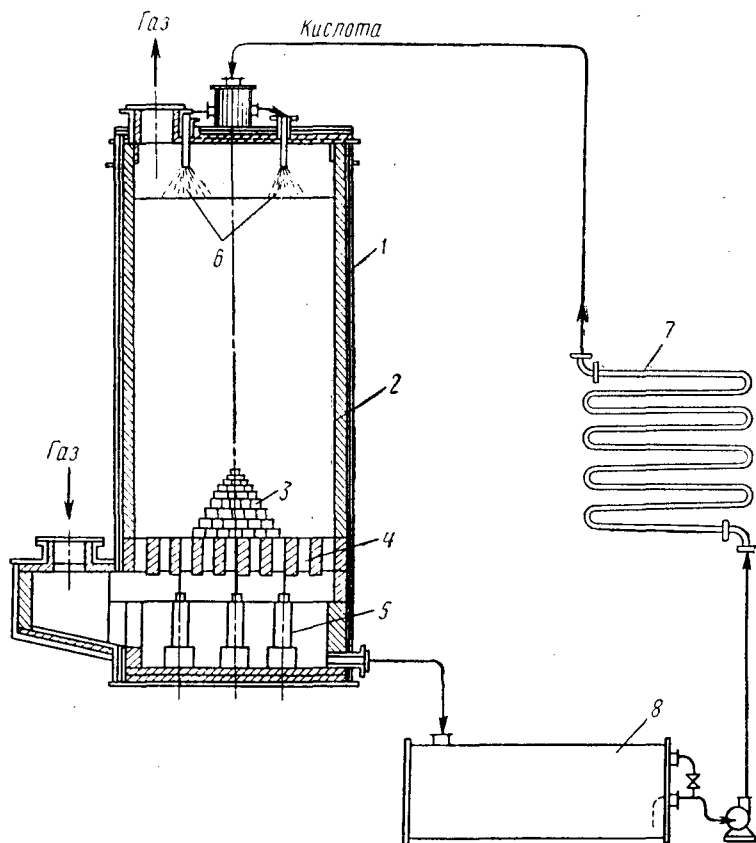


Рис. 48. Вторая промывная башня:

1 — корпус башни; 2 — футеровка; 3 — насадка (кольца); 4 — решетка; 5 — столбики; 6 — распылители; 7 — оросительный холодильник; 8 — сборник кислоты

нению капель тумана и дальнейшее улавливание мышьяка и селена. Вторая промывная башня всегда насажена керамическими или фарфоровыми кольцами.

Стальной корпус 1 этой башни (рис. 48) также выложен свинцом или другим кислотостойким материалом и футерован кислотоупорной керамикой 2. Для лучшего соприкосновения газа с орошающей кислотой башня заполнена насадкой 3. В нижней части башни уложены крупные кольца (размером 100—120 мм), в верхней — более мелкие (размером 50—80 мм). Обычно кольца укладывают правильными рядами в шахматном порядке. Вверху оставляют незаполненное насадкой пространство высотой около 1 м, где размещают распылители 6 кислоты. Насадка опирается на колосниковую решетку 4 из керамических или андезитовых плит, установленных на столбиках 5. Газ поступает в башню через нижнюю входную коробку, проходит через свободное сечение колосников, поднимается вверх противотоком орошающей кислоте, омывая насадку, и выходит через штуцер в крышке башни.

Для равномерного распределения кислоты по сечению башни на ее крышке установлены распределительные турбинки или распылители такого же устройства, как и в первой промывной или в сушильной башне. Кислота собирается внизу башни и вытекает из нее через нижний штуцер.

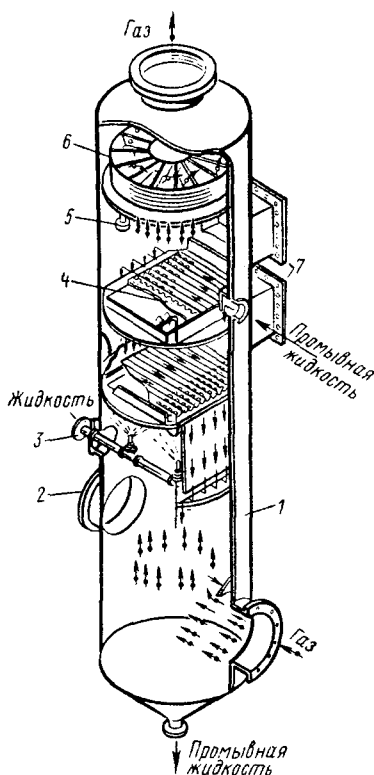


Рис. 49. Аппарат Пибоди:

1 — кожух; 2 — смотровой люк; 3 — брызгалы; 4 — тарелка; 5 — гидрозатвор; 6 — отбойник брызг; 7 — люки для осмотра и выемки тарелок

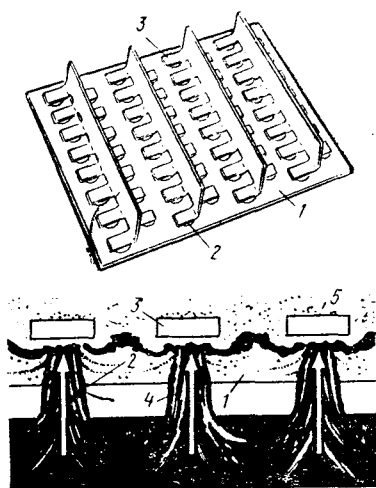


Рис. 50. Схемы устройства (вверху) и работы (внизу) тарелки в аппарате Пибоди:

1 — тарелка; 2 — отверстие в тарелке; 3 — отбойник тарелки; 4 — ход газа; 5 — пенный слой

На большинстве заводов кислоту, вытекающую из башни при  $40-50^{\circ}\text{C}$ , охлаждают до первоначальной температуры в холодильнике и вновь подают насосом на орошение той же башни. Для перекачивания циркулирующей кислоты устанавливают два насоса с самостоятельными кислотопроводами, один насос работает, второй находится в резерве.

Во вторую промывную башню поступает газ, почти полностью освобожденный от пыли, поэтому из этой башни обычно вытекает чистая орошающая кислота, слегка окрашенная селеном в красный цвет. Насадка второй промывной башни и распределители кислоты в течение многих лет эксплуатации не засоряются и не нуждаются в промывке.

Плотность орошения промывных башен составляет  $6-10 \text{ м}^3/\text{ч}$  на  $1 \text{ м}^2$  сечения башни.

В настоящее время в США и некоторых европейских странах в качестве промывного аппарата в очистном отделении широко распространен аппарат *Пибоди*. Он состоит из изолированных друг от друга помещенных в одну кожухе 1 (рис. 49) верхней и нижней частей. Нижняя часть полая, орошается с помощью брызгал 3. Верхняя имеет тарелки 4 с отбойниками. Газ поступает снизу вверх, промывная жидкость движется противотоком. Высокая интенсивность этого аппарата достигается вследствие хорошего соприкосновения газа и жидкости, которое обеспечивается устройством тарелки (рис. 50). Тарелка 1 имеет отверстия 2, над каждым из которых расположен отражательный отбойник 3. Газ движется снизу вверх, встречаясь в отверстиях с промывной жидкостью, стекающей с отбойников. При ударе газового потока о смоченные промывной жидкостью отбойники жидкость дробится и образуется газожидкостный (пенный) слой 5.

Аппараты *Пибоди* работают обычно на запыленном газе (без очистки его от пыли в сухих электрофильтрах), а режим работы аппарата, при котором происходит интенсивное увлажнение газа, дает возможность очищать газ от тумана в одной ступени электрофильтров без увлажнительной башни. Практически аппарат *Пибоди* объединяет в одном агрегате первую и вторую промывные башни. При этом роль первой промывной башни выполняет нижняя (полая) часть аппарата, а роль второй промывной башни — верхняя часть (с тарелками).

Другим очень распространенным аппаратом для промывки газа служит *скруббер Вентури* (рис. 51). В основу его устройства заложен принцип трубы Вентури. Для аппарата характерна высокая интенсивность, также обеспечиваемая благодаря хорошему соприкосновению газа с жидкостью. Этот промывной аппарат применяют в основном в Германии.

В Германии и Японии для дальнейшего охлаждения газа после первой промывной башни вместо второй башни применяют *холодильники*. Газ в них перемещается по трубам, охлаждаемым в межтрубном пространстве водой. Один из них змеевиковый (трубчатый) (рис. 52, а), второй звездчатый (рис. 52, б), получивший та-

кое название из-за формы ребристой трубы, имеющей в поперечном сечении форму звездочки.

Кислота из первой промывной башни отстаивается перед подачей ее в холодильник. *Отстойники* представляют собой резервуары большого диаметра, скорость движения кислоты в которых мала, поэтому примеси успевают осаждаться.

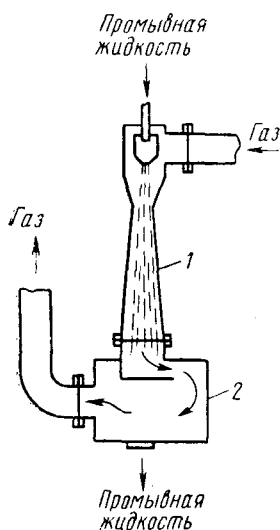


Рис. 51. Скруббер Вентури:

1 — скруббер; 2 — фильтр  
брызг

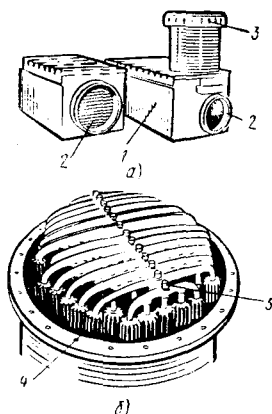


Рис. 52. Газовые холодильники:

а — змеевиковый; б — звездчатый; 1 — корпус; 2 — отверстия для входа газа; 3 — змеевиковая секция; 4 — звездчатая труба; 5 — отверстие для ввода воды

Охлаждение кислоты происходит в *погружных* или *оросительных* холодильниках. В погружных холодильниках охлаждаемая кислота находится в резервуаре, а охлаждаемая вода движется по трубам, погруженным в охлаждаемую кислоту. Так как промывные кислоты (концентрация менее 75%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) обладают высокой коррозионной активностью, теплообменную поверхность холодильников делают обычно из свинца или графитопласта АТМ-1 (антегмита).

В настоящее время на большинстве сернокислотных производств для охлаждения промывных кислот применяют антегмитовые оросительные холодильники. По устройству они одинаковы с оросительными холодильниками абсорбционных башен (см. стр. 128). Широкое распространение оросительных холодильников обусловлено их большой теплопередающей способностью. Коэффициент теплопередачи в холодильниках этого типа выше, чем в погружных, примерно в 1,5 раза. Недостатки антегмитовых оросительных холодильников — трудность очистки внутренних поверхностей труб и повышенный расход охлаждающей воды.



Оросительные холодильники, изготовленные из чугуна, служат для охлаждения концентрированной промывной кислоты (75%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

Для охлаждения промывных кислот могут быть использованы *вертикальные блочные теплообменники* из антегмита, поверхность которых может достигать 15 м<sup>2</sup>.

В промывном отделении устанавливают две ступени *мокрых электрофильтров* с увлажнительной башней между ними. На рис. 53 показан *сотовый мокрый электрофильтр*. Это свинцовая камера, укрепленная на стальном каркасе, все внутренние части которой также выполнены из свинца или из тщательно освинцованной стали. Газ входит в камеры снизу и распределяется по всему их сечению при помощи специальной распределительной решетки 1. Осадительные электроды 2 представляют собой шестигранные трубы из листового свинца. Коронирующие электроды 6 выполнены из стальной освинцованной проволоки диаметром 1,8—2 мм и также имеют форму шестигранника. Эти электроды подвешены к верхней раме 5. Нижняя рама 7 является направляющей и натяжной. Рама 5, в свою очередь, подвешена на опорных изоляторах 4 к кварцевой трубе 3, обогреваемой электрическим током. В последнее время свинец частично или полностью заменяют другими кислотоустойчивыми материалами.

В первой ступени мокрых электрофильтров осаждаются наиболее крупные капли тумана. Для выделения оставшихся мелких капель газовую смесь перед поступлением во вторую ступень мокрых электрофильтров увлажняют разбавленной серной кислотой в увлажнительной башне. Выходящая из электрофильтров кислота поступает по трубам в общий сборник, который футерован изнутри кислотоупорным материалом. Шлам, осаждающийся в мокрых электрофильтрах, содержит до 50% селена, поэтому его тщательно собирают.

Основным показателем нормальной работы мокрых электрофильтров является отсутствие сернокислотного тумана в газе, выходящем из них. Точный анализ газа на содержание тумана и мышьяка требует много времени и проводится один раз в смену. Чтобы своевременно обнаружить появление в газе тумана, аппаратчик очистного отделения постоянно проверяет прозрачность газа после мокрых электрофильтров. Для этого в торцах прямого участка газохода (от мокрых электрофильтров до сушильных башен) устанавливают стекла. Возле одного из них горит электрическая лампа. Если газ чистый, то лампу видно через стекло на противоположном торце прямого газохода. При появлении в газе тумана лампа видна плохо или совсем не видна.

В настоящее время разработаны и широко внедряются в практику *туманомеры*, которые автоматически по прозрачности газа определяют содержание в нем тумана и регистрируют его концентрацию, сигнализируя о превышении нормы.

*Увлажнительная башня* устроена так же, как вторая промывная башня, но она не футерована; иногда ее делают полый. Оро-

шается она 5%-ной серной кислотой. Температура газа в увлажнительной башне снижается на 3—5° С.

Иногда увлажнение газа производят в полой свинцовой башне водой, разбрызгиваемой при помощи специальных устройств. При этом кислая вода сбрасывается в канализацию, загрязняя водоемы и унося с собой растворенный  $\text{SO}_2$ , который безвозвратно теряется.

Увлажнительная башня может быть исключена из схемы при обычном режиме работы промывных башен, но при этом требуется увеличить мощность второй ступени электрофильтров.

Газ очищают от паров воды в *сушильной башне* (рис. 54).

Сушильную башню изготовляют из стали и футеруют кислотоупорной керамикой. В верхней части башни имеются штуцеры для

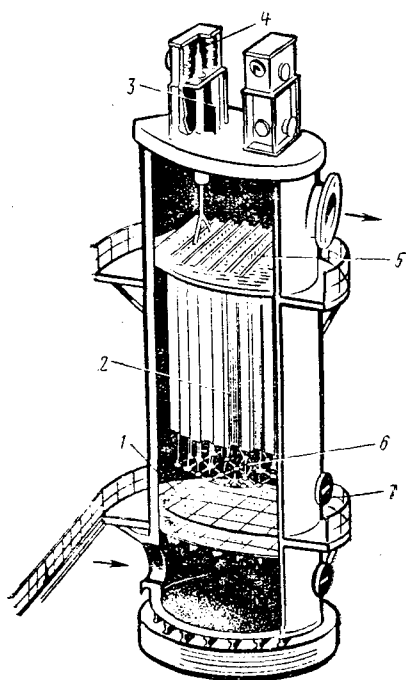


Рис. 53. Сотовый электрофильтр:

1 — распределительная решетка; 2 — осадительный электрод; 3 — кварцевая труба; 4 — опорный изолятор; 5 — верхняя рама; 6 — коронирующий электрод; 7 — нижняя рама

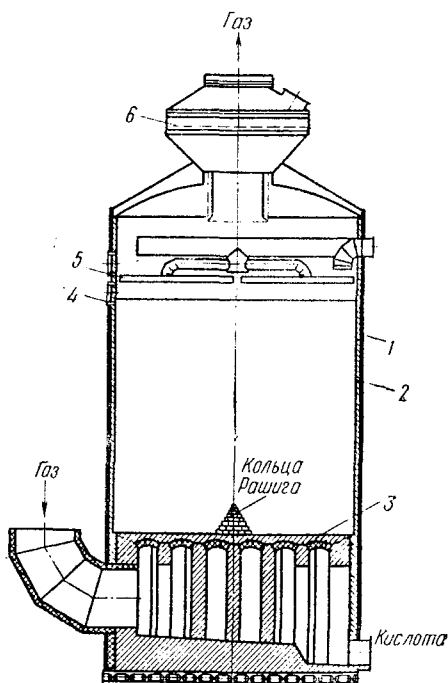


Рис. 54. Сушильная башня:

1 — стальной корпус башни; 2 — футеровка; 3 — колосниковая решетка; 4 — люк для загрузки и выгрузки насадки; 5 — распределительная плита; 6 — брызгоуловитель

выхода газа и входа кислоты, люк 4 для загрузки и выгрузки насадки башни и два смотровых стекла, расположенных друг против друга (одно для осмотра башни, другое для освещения). Башня заполнена насадкой — керамическими или фарфоровыми кольцами; в нижней части находится несколько рядов более крупных колец (размером 150×150, 120×120, 100×100 и 80×80 мм), основная же масса колец имеет размер 50×50 мм.

В сушильных башнях большого диаметра (4 м и более) раньше устанавливали распределительные желоба для подачи орошающей кислоты. Однако они не обеспечивали равномерного распределения орошающей серной кислоты по насадке башни и постепенно были заменены другими распыливающими устройствами.

Распылители обычно дают большое количество мелких брызг жидкости, увлекаемых газовым потоком, поэтому в сушильных башнях на многих заводах установлены *распределительные плиты*, которые не разбрызгивают жидкость, а сливают ее на насадку. На рис. 55 изображена распределительная плита, применяемая в новых мощных сернокислотных цехах для подачи орошения в сушильные башни, а также в олеумные и моногидратные абсорберы. Плотность орошения в сушильных башнях составляет 15—25 м<sup>3</sup>/ч на 1 м<sup>2</sup> сечения башни.

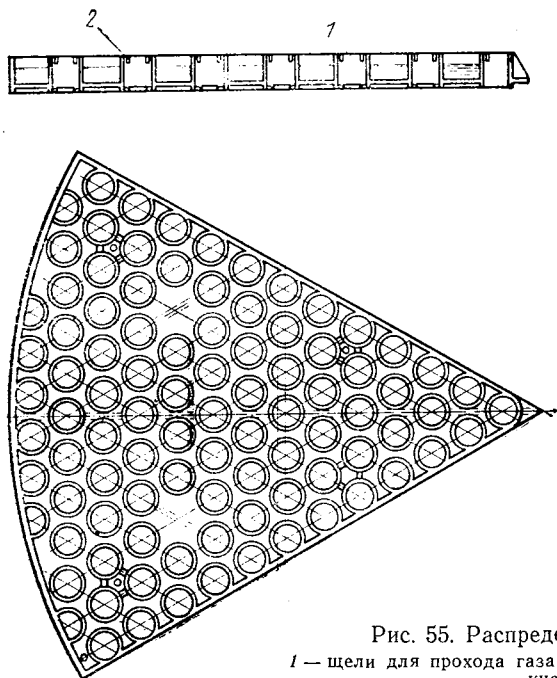


Рис. 55. Распределительная плита:

1 — щели для прохода газа; 2 — трубки, распределяющие кислоту

Для улавливания брызг кислоты за сушильной башней устанавливают брызгоуловитель — аналогичную башню, но не орошаемую серной кислотой. В некоторых случаях орошающее устройство башни комбинируется с брызгоуловителем. При этом уносу разбрызгиваемой кислоты препятствует отбойное приспособление в виде слоя насадки вверх башни.

Для отделения брызг кислоты, увлекаемых газовым потоком из сушильных башен, применяют также пористые керамические или фарфоровые *трубчатые фильтры*, большое число которых размещают в решетке брызгоуловителя. Газ, проходя через эти трубы, осво-

бождается от капель серной кислоты. Такие трубчатые фильтры обеспечивают хорошее отделение брызг и обладают малым гидравлическим сопротивлением. При засорении труб их легко заменить новыми.

В некоторых случаях для очистки газа, выходящего из сушильных башен, устанавливают *электрофильтры*. Они также отличаются малым гидравлическим сопротивлением и обеспечивают высокую степень очистки газа от брызг и тумана, образующегося в сушильных башнях. Однако из-за высокой стоимости электрофильтров их редко устанавливают после сушильных башен. Иногда после сушильных башен в качестве брызгоуловителей применяют *волокнистые фильтры*.

**Технологический режим очистки и осушки газа.** Количество выпускаемой промывной кислоты определяется работой печного отделения и составляет в среднем 5—8% общей производительности системы с механическими печами и 1—3% при оборудовании печного отделения печами КС.

Продукционная кислота вытекает из первой промывной башни, поэтому концентрация ее в башне должна соответствовать определенному уровню (обычно 50—70%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Это достигается путем изменения количества воды, добавляемой в увлажнительную (или вторую промывную) башню. Регулирование другим образом невозможно, так как аппаратное оформление (определяющее брызгоунос), состав газа и его температура являются переменными величинами.

Концентрация кислоты во второй промывной и увлажнительных башнях устанавливается самопроизвольно в зависимости от концентрации кислоты в первой промывной башне и переменных параметров (состав обжигового газа, его температура, брызгоунос и др.).

Уже упоминалось, что даже при наличии в системе отстойника при большом содержании в газе пыли промывная кислота содержит много твердых примесей. Если же при этом в газе содержится много мышьяка, то это затрудняет работу холодильников на первой промывной башне.

Путем выбора поверхности холодильников и регулирования подачи охлаждающей воды можно осуществить охлаждение газа таким образом, что в первой башне будет происходить испарение воды из орошающей кислоты, а во второй башне — конденсация водяных паров. В этом случае газ в первой башне охлаждается за счет испарения из кислоты воды, и необходимость в применении холодильников к этой башне отпадает.

Во второй башне происходит обильная конденсация паров воды, поэтому там выделяется больше тепла, чем при обычной схеме; следовательно, поверхность холодильников к этой башне должна быть увеличена.

Вследствие повышенной растворимости мышьяка при более высокой температуре кислоты в первой промывной башне опасность выпадения его в осадок уменьшается.

Достоинством подобной системы является также возможность лучшей подготовки газа к осаждению тумана в мокрых электрофильтрах, так как при интенсивной конденсации паров воды во второй башне капли тумана укрупняются и хорошо осаждаются не только в электрофильтрах, но и в самой башне. Необходимость в увлажнительной башне при этом отпадает. Такой режим работы называется *испарительным*.

Аппарат Пибоди как раз и является аппаратом, работающим на испарительном режиме. Нижняя его часть (заменяющая первую промывную башню) работает при испарительном режиме (без охлаждения орошающей кислоты), а верхняя часть (выполняющая роль второй промывной башни) работает при режиме конденсации, и орошающая кислота перед подачей на башню охлаждается. Такой режим работы позволяет, с одной стороны, избежать тонкой очистки газа от пыли (в сухих электрофильтрах), с другой — вследствие хорошей подготовки тумана к осаждению обойтись только одной ступенью мокрой электроочистки. Это значительно упрощает схему промывного отделения.

Основным показателем работы сушильного отделения является степень осушки газа, которая определяется содержанием влаги в единице его объема. Для достижения хорошей осушки газа необходимо непрерывное и равномерное орошение сушильных башен кислотой требуемой концентрации.

Для повышения концентрации орошающей кислоты в сборник сушильной кислоты непрерывно вводится моногидрат, одновременно избыток сушильной кислоты также непрерывно передается в абсорбционное отделение.

Очень важно, чтобы добавление моногидрата и перекачивание сушильной кислоты проводились непрерывно, так как при этом процесс осушки более устойчив и легче регулируется.

Ниже приводятся нормы технологического режима очистки газа.

Показатели	Нормы
Содержание пыли в газе после сухих электрофильтров, г/м <sup>3</sup>	0,05—0,1
Концентрация SO <sub>2</sub> в газе, %:	
после сухих электрофильтров	не ниже 8,5
перед сушильными башнями (после разбавления)	7,5±0,2
Температура газа на выходе из промывных башен, °C:	
из первой башни	60—80
из второй башни	не выше 40
Температура газа, °C, не выше:	
после мокрых электрофильтров	32
на выходе из сушильной башни	50
Концентрация орошающей серной кислоты, %:	
в первой промывной башне	55—70
в сушильной башне	93—95
Содержание примесей в газе перед контактным отделением, мг/м <sup>3</sup> :	
мышьяк	0
фтор	не более 3
брызги и туман серной кислоты	не более 5
Влажность газа перед контактированием, % (объемн.)	не более 0,01

При большом содержании пыли в газах после сухих электрофильтров сильно засоряются холодильники промывных башен и в них нарушается теплообмен. Пыль может проникать во вторую промывную башню и засорять в ней насадку. Это приводит к повышению гидравлического сопротивления в башне и увеличению нагрузки на компрессор. Поэтому необходимо наблюдать и за разрежением в аппаратах отделения очистки. Причиной увеличения разрежения в первой промывной башне может быть засорение пылью газопроводов от сухих электрофильтров до промывной башни. При повышении сверх установленной нормы содержания пыли во входящем в отделение очистки газе следует принимать меры для устранения неполадок в работе сухих электрофильтров.

Непременным условием нормальной работы отделения очистки является строгое наблюдение за концентрацией, температурой и плотностью орошения башен кислотами. Необходимо следить за правильным разбавлением промывных кислот. Температура циркулирующих кислот может повыситься в результате загрязнения холодильников и недостаточной подачи воды на охлаждение. При нарушении плотности орошения следует проверить исправность насосов и распылителей кислот.

Таким образом, для нормальной работы отделения очистки и обеспечения технологического режима очистки и сушки газов необходимо:

а) следить за непрерывной и равномерной подачей кислот для орошения башен;

б) проверять и поддерживать концентрацию кислот на уровне, установленном технологическим режимом;

в) проверять температуру кислоты в аппаратах отделения очистки;

г) следить за температурой газа и разрежением в аппаратах;

д) следить за работой насосов, распылителей кислот, за состоянием аппаратуры и коммуникаций (кислотопроводы, газопроводы, канализация), поддерживать их в исправности и чистоте;

е) при работе мокрых электрофильтров поддерживать заданные напряжение и силу тока и следить за состоянием и чистотой электродов, изоляторов, работой выпрямителей;

ж) строго выполнять правила техники безопасности при работе в отделении очистки газов.

### **§ 30. Извлечение селена из обжигового газа**

Селен — ценный продукт, который все более широко применяют в различных областях народного хозяйства (в производстве выпрямителей переменного тока, фотоэлементов в фотографии, стекольной промышленности, в телевидении и т. д.). В природе селен встречается в виде селенидов различных металлов, в пирите, пирротине, халькопирите, галените и других минералах полиметаллических руд. В колчеданах, применяемых для производства серной кислоты, содержится 0,002—0,02% селена; отходы переработки колчедана являются основным источником получения селена в нашей стране.



Степень извлечения селена из колчедана в производстве серной кислоты контактным способом колеблется в широких пределах (от 30 до 60%) и зависит от устройства и режима работы печей, режима работы очистного отделения и пр. Баланс селена одного из контактных цехов, оборудованного механическими печами, приведен на рис. 56.

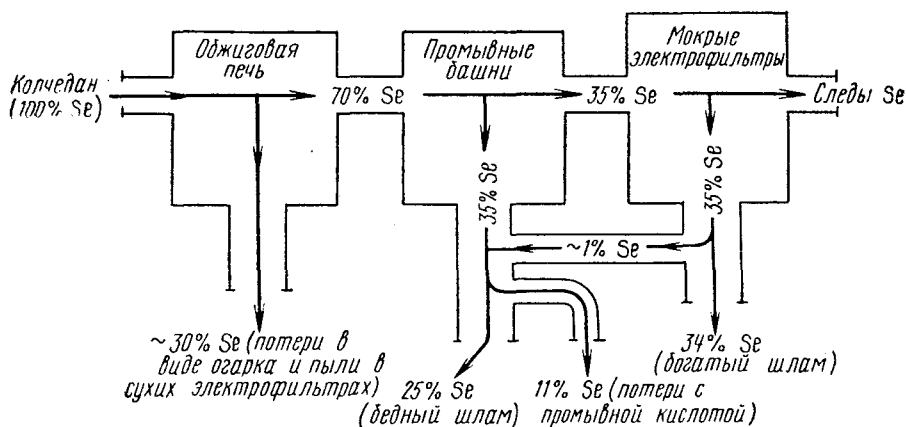


Рис. 56. Баланс селена в производстве серной кислоты контактным способом

Процесс выделения селена в производстве серной кислоты состоит из трех стадий:

- 1) поглощение  $\text{SeO}_2$  из обжигового газа серной кислотой,
- 2) восстановление  $\text{SeO}_2$  до металлического селена,
- 3) выделение частиц металлического селена из серной кислоты.

Первая стадия проводится одновременно с очисткой обжигового газа. Вторая стадия тоже совмещается с очисткой газа, так как сернистый ангидрид обжигового газа растворяется в промывной кислоте и восстанавливает  $\text{SeO}_2$  до металлического селена по реакции (42). Однако в некоторых случаях  $\text{SeO}_2$  восстанавливается не полностью, что снижает степень извлечения селена.

Скорость восстановления двуокиси селена до элементарного селена возрастает с понижением концентрации кислоты, в которой растворена  $\text{SeO}_2$ , повышением ее температуры и увеличением растворенного в этой кислоте сернистого ангидрида.

Металлический селен осаждается вместе с частицами пыли из кислоты промывных башен в отстойниках, сборниках и холодильниках кислоты в виде шлама, называемого *бедным селеновым шламом*.

Металлический селен, образующийся при восстановлении  $\text{SeO}_2$  в каплях тумана, осаждается вместе с остатками пыли в мокрых электрофилтрах, но так как пыли в каплях тумана очень мало, этот осадок содержит много селена и его называют *богатым селеновым шламом*.



Количество селена в шламе зависит в основном от содержания Se в колчедане и от количества в газе пыли, не улавливаемой в сухих электрофилтрах. Бедный шлам содержит до 5%, а богатый — иногда до 50% селена. Из общего количества селена, осаждающегося в очистном отделении, примерно половина его переходит в бедный шлам и половина — в богатый шлам.

Бедный шлам собирают при чистке отстойников, сборников и холодильников кислоты промывных башен. Шлам поступает в приемник, затем его разбавляют водой и нагревают острым паром. Полученную при этом пульпу отфильтровывают, осадок промывают водой и 0,5%-ным раствором соды. Промытый шлам сушат при 90—100° С.

Богатый шлам содержится в конденсате мокрых электрофилтров и оседает на электродах. Для его выделения конденсат мокрых электрофилтров направляют в отстойник большой емкости. Во время медленного движения конденсата от одного конца отстойника в другой шлам осаждается. Накопившийся в отстойнике богатый селеновый шлам разбавляют водой, перекачивают пульпу на фильтр и далее обрабатывают так же, как бедный шлам.

Для более полного выделения селена из конденсата мокрых электрофилтров следует поддерживать в конденсате концентрацию  $\text{H}_2\text{SO}_4$  15—20%, так как в менее концентрированном растворе образуются хорошо растворимые в серной кислоте селено-политионовые кислоты  $\text{H}_2\text{SeS}_2\text{O}_6$  и не весь селен выделяется в осадок.

При орошении первой промывной башни 70—75%-ной серной кислотой в результате восстановления двуокиси селена сернистым ангидридом образуются очень мелкие частицы металлического Se, плохо осаждающиеся в отстойниках и холодильниках кислоты.

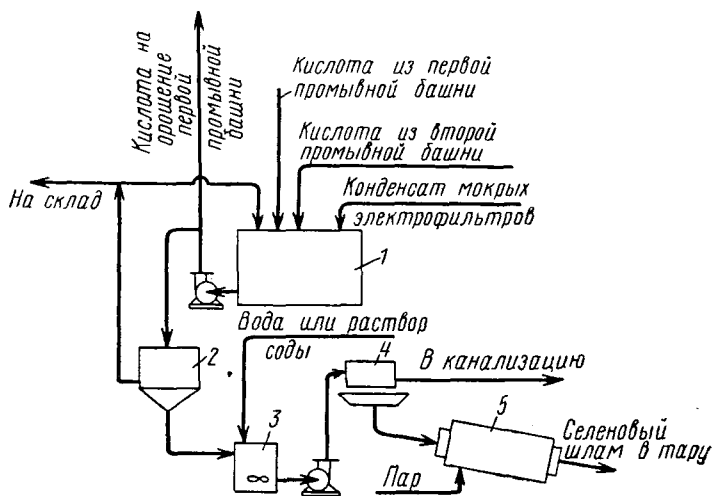


Рис. 57. Схема извлечения селена в производстве серной кислоты контактным способом:

1 — сборник кислоты первой промывной башни; 2 — фильтр патронного типа; 3 — смеситель; 4 — фильтр-пресс для шлама; 5 — барабанная сушилка

На вновь строящихся сернокислотных заводах большой мощности предусматривается фильтрование кислоты первой промывной башни, перекачиваемой на склад, или же фильтрование кислоты, орошающей эту башню.

Схема извлечения селена в производстве контактной серной кислоты следующая. При фильтрации промывной кислоты часть ее направляют в фильтр 2 (рис. 57) патронного типа. Осветленная кислота возвращается в цикл орошения или передается на склад готовой продукции. Остающийся на фильтре осадок (шлам) нейтрализуют раствором соды в смесителе 3, затем промывают и направляют в фильтр-пресс 4. Промывные воды сливают в канализацию, нейтральный селеновый шлам сушат во вращающейся барабанной сушилке 5 и упаковывают в тару.

Количество выделяемого селена колеблется в довольно широких пределах в зависимости от содержания его в колчедане и составляет (в пересчете на металлический селен) 10—50 г на 1 т сжигаемого колчедана.

С увеличением запыленности газа после сухих электрофильтров снижается содержание селена в шламе и общее количество получаемого селена, так как возрастают потери селена при промывке и осушке шлама.

### § 31. Окисление сернистого ангидрида до серного ангидрида

**Физико-химические основы процесса.** Процесс окисления сернистого ангидрида до серного протекает по реакции



Процентное отношение количества  $\text{SO}_2$ , окисленного до  $\text{SO}_3$ , к первоначальному общему количеству  $\text{SO}_2$  называется *степенью окисления* (или *степенью превращения*).

Реакция окисления  $\text{SO}_2$  до  $\text{SO}_3$  идет в присутствии катализатора. Ранее в качестве катализатора при получении контактной серной кислоты применяли платину, однако за последние 35 лет она полностью вытеснена ванадиевым катализатором, более дешевым и менее чувствительным к ядам (мышьяк, селен, хлор и др.).

Реакция (44) экзотермична. Тепловой эффект экзотермической реакции зависит от температуры, при которой она протекает:

Температура, °С	Теплота реакции*, ккал/моль	Температура, °С	Теплота реакции*, ккал/моль
25	22,393	500	22,506
100	22,975	550	22,399
200	22,949	600	22,285
300	22,879	650	22,165
400	22,698	700	22,039
450	22,606		

\* Коэффициент пересчета в систему СИ: ккал/моль  $\times 4,19 =$  кДж/моль.

Увеличение давления оказывает на реакцию превращения  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  благоприятное действие, поскольку в результате реакции из двух молекул получается одна, т. е. происходит сокращение объема.

Процесс окисления при использовании каждого типа катализатора начинается при определенной температуре (*температура зажигания*). Например, для платинового катализатора эта температура составляет  $250^\circ\text{C}$ , для ванадиевой контактной массы — около  $400^\circ\text{C}$ . Изменение температуры влияет на степень окисления, при этом для каждой температуры имеется определенный предел степени окисления. Так как при реакции превращения  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  выделяется тепло, понижение температуры приводит к повышению степени окисления.

Состав газа также влияет на реакцию окисления  $\text{SO}_2$  до  $\text{SO}_3$ , а именно: понижение концентрации сернистого ангидрида и увеличение концентрации кислорода повышает степень превращения  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$ . Состав газа меняется в зависимости от вида сжигаемого сырья и количества подводимого при обжиге воздуха.

Все перечисленные факторы (давление, температура, состав газа, тип катализатора) определяют скорость реакции окисления сернистого ангидрида до серного. От скорости реакции окисления зависит требуемый объем катализатора, а следовательно, и объем контактного аппарата. Чтобы процесс был экономичным, его стремятся вести при наибольшей скорости реакции.

**Ванадиевая контактная масса.** Она представляет собой пористое вещество, на которое нанесено активное комплексное соединение, содержащее пятиокись ванадия  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Контактную массу формируют, придавая ей вид гранул, таблеток и т. д. (рис. 58).

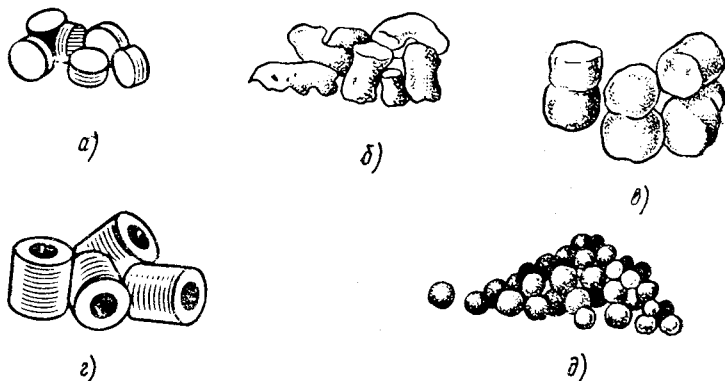


Рис. 58. Формы контактной массы:

а — таблетки; б, в — гранулы; г — кольца; д — гранулы для кипящего слоя

В производстве контактной серной кислоты применяют два вида катализатора: БАВ и СВД. Они получили такие названия по начальным буквам названий компонентов, входящих в состав катализаторов (барий, алюминий, ванадий и сульфо-ванадато-диатомит).

Примерный состав контактной массы БАВ:  $V_2O_5 \cdot 12SiO_2 \times \times 0,5Al_2O_3 \cdot 2K_2O \cdot 3BaO \cdot 2KCl$ . Перед вводом массы в эксплуатацию ее сушат горячим воздухом, а затем при  $420\text{--}440^\circ\text{C}$  насыщают сернистым ангидридом, вводя воздух с низкой концентрацией  $SO_2$  ( $0,3\text{--}0,5\%$   $SO_2$ ). При более высокой концентрации  $SO_2$  неизбежен перегрев и как следствие его — спекание массы. Насыщение проводится в промышленном контактном аппарате. При насыщении в газовую фазу выделяется хлор, а цвет массы меняется от белого (иногда розоватого) до желтого.

В сухой контактной массе содержится  $7,5\text{--}8\%$  ванадия (в пересчете на  $V_2O_5$ ), насыпная масса насыщенного катализатора составляет  $600\text{--}650$  г/л (свежего —  $450\text{--}500$  г/л).

Примерный состав катализатора СВД:  $V_2O_5 \cdot 2,7K_2O \cdot 0,6SO_3 \times \times 0,75CaO \cdot 25SiO_2$ . Масса СВД обладает высокой механической прочностью и в несколько раз дешевле массы БАВ. Гранулы СВД имеют светло-коричневый цвет, насыпная масса  $570\text{--}600$  г/л, температура зажигания некоторых видов массы СВД несколько ниже температуры зажигания массы БАВ.

Средний диаметр гранул катализатора БАВ равен  $5$  мм, длина  $7\text{--}15$  мм. Кольцеобразную контактную массу БАВ готовят двух размеров (в мм):  $d_n=10$ ,  $d_{вн}=3$ ,  $h=10$  и  $d_n=8$ ;  $d_{вн}=2,5$ ,  $h=8$  ( $d_n$ ,  $d_{вн}$  — наружный и внутренний диаметры колец,  $h$  — высота колец).

Средний диаметр гранул контактной массы СВД  $4\text{--}4,5$  мм, длина гранул  $10\text{--}15$  мм; кольцеобразную массу готовят двух размеров (в мм):  $d_n=8$  и  $12$ ,  $d_{вн}=3$  и  $6$ ,  $h=8$  и  $12$ . Кольцеобразной массы загружают на  $30\%$  больше, чем гранулированной.

При температуре выше  $620^\circ\text{C}$  активность ванадиевой контактной массы быстро понижается. Предполагают, что при этом распадается активный комплекс, содержащий  $V_2O_5$ . Повышение температуры может привести к снижению активности катализатора также вследствие разрушения структуры массы и происходящего при этом уменьшения поверхности катализатора.

В настоящее время разработаны термически стойкие контактные массы (нагревание до  $650\text{--}670^\circ\text{C}$  не вызывает значительного уменьшения активности). Внедрение их приведет к снижению эксплуатационных затрат.

Температура зажигания контактной массы зависит не только от качества катализатора, но и от состава газовой смеси. С уменьшением кислорода в газе она повышается; так, при содержании в газе  $7\%$   $SO_2$  и  $11\%$   $O_2$  температура зажигания массы БАВ составляет  $423^\circ\text{C}$ . Уменьшение в этом же газе содержания кислорода до  $6,7\%$  повышает температуру зажигания до  $437^\circ\text{C}$ .

При эксплуатации активность контактной массы постепенно снижается, поэтому катализатор меняют через каждые  $3\text{--}5$  лет. При строгом соблюдении правил эксплуатации (например, поддержание постоянного температурного режима в аппарате, продувка его перед остановкой горячим сухим воздухом и т. д.) этот срок значительно увеличивается.

Сопротивление контактной массы составляет около половины гидравлического сопротивления всего контактного отделения. На сопротивление слоя контактной массы влияют размеры гранул и форма массы: укрупнение гранул способствует снижению сопротивления. Использование массы в виде крупных колец еще более снижает сопротивление слоя.

Наиболее сильным ядом для ванадиевой контактной массы является мышьяк (хотя ванадиевая масса в 5000 раз менее чувствительна к действию мышьяка, чем платиновая). Мышьяк поглощается контактной массой и накапливается в ней в виде  $\text{As}_2\text{O}_5$ . При температуре ниже  $550^\circ\text{C}$  активность контактной массы вследствие отравления мышьяком понижается. При температуре выше  $550^\circ\text{C}$  образуется летучее соединение  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{As}_2\text{O}_5$ , с которым теряется ванадий из первого слоя контактной массы, осаждаясь в виде корки на последующих слоях.

Соединения фтора  $\text{HF}$  и  $\text{SiF}_4$  также являются сильным ядом для ванадиевой контактной массы и значительно понижают ее активность.

Пары воды при температуре, превышающей температуру конденсации паров серной кислоты, не оказывают заметного влияния на ванадиевую контактную массу, что подтверждается многолетним опытом эксплуатации заводов мокрого катализа. При низкой температуре влага разрушает контактную массу.

Присутствие в газе  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}$ , паров  $\text{S}$ ,  $\text{Se}$  и других веществ при нормальном режиме работы контактного аппарата заметного понижения активности контактной массы не вызывает.

Сульфат железа, который может образоваться в результате коррозии аппаратуры, в верхних слоях контактной массы образует корки, мешающие нормальной работе катализатора.

**Условия окисления  $\text{SO}_2$  до  $\text{SO}_3$  на ванадиевом катализаторе.** Каждой степени окисления соответствует определенная температура, при которой наблюдается наивысшая скорость реакции окисления  $\text{SO}_2$  до  $\text{SO}_3$  (оптимальная температура). Однако скорость реакции зависит также от состава газа и поэтому при различном составе газовой смеси оптимальные температуры для одной и той же степени окисления различны. Таким образом, постоянной оптимальной температуры для процесса окисления сернистого ангидрида не существует.

На практике окисление проводят в несколько стадий. Газ нагревают примерно до температуры зажигания контактной массы ( $440^\circ\text{C}$ ) и направляют в первый слой контактной массы. Здесь в процессе окисления выделяется большое количество тепла, и температура газа сильно возрастает. Процесс ведется без отвода тепла (адиабатически) до достижения оптимальной температуры, а затем тепло отводят так, чтобы температура дальнейшего процесса окисления была возможно ближе к оптимальной. Таким образом, в первом слое катализатора температура возрастает от  $440$  примерно до  $600^\circ\text{C}$ . Степень превращения при этом составляет

около 70%. В этих условиях скорость реакции наибольшая. Для дальнейшего окисления с максимальной скоростью не прореагировавшего  $\text{SO}_2$  температуру газа следует понизить. Этого достигают отводом тепла в теплообменнике, расположенном между первым и вторым слоями катализатора. Температура здесь снижается от 600 до 525°С. Во втором слое катализатора процесс снова идет без отвода тепла (адиабатически), и температура повышается за счет теплового эффекта реакции до 550°С. Степень окисления после второго слоя составляет уже 80%. Затем снова охлаждают газ между слоями до 500°С, и т. д.

В каждом последующем слое общая степень окисления повышается.

Повышение температуры при адиабатическом процессе окисления  $\text{SO}_2$  до  $\text{SO}_3$  приведено ниже:

Концентрация $\text{SO}_2$ в газовой смеси, %	Повышение температуры при увеличении степени окисления на 1%, °С	Концентрация $\text{SO}_2$ в газовой смеси, %	Повышение температуры при увеличении степени окисления на 1%, °С
2	0,59	10	2,81
4	1,17	12	3,29
6	1,73	14	3,78
7	2,0	20	5,1
8	2,27	62,5	12,5
9	2,54		

Пользуясь этими данными, можно рассчитать, какую степень окисления можно получить в слое при определенном количестве выделившегося тепла, и наоборот: если исходить из определенной степени окисления, можно подсчитать, сколько тепла необходимо при этом отвести.

При окислении газ должен соприкасаться с контактной массой определенное время, только тогда можно получить заданную степень окисления. Время соприкосновения должно быть достаточным для получения желаемой степени окисления и в то же время минимальным. Иначе придется увеличивать количество контактной массы, что приведет к увеличению размеров аппарата и повышению капитальных затрат.

Количество контактной массы определяют из уравнения

$$v = V\tau, \quad (45)$$

где  $v$  — объем контактной массы,  $\text{м}^3$ ;  $V$  — объем газа, приведенного к нормальным условиям,  $\text{м}^3/\text{с}$ ;  $\tau$  — время соприкосновения, с.

Время соприкосновения находят по определенным формулам в зависимости от состава газа, температурных условий, заданной степени превращения.

Для того чтобы учесть снижение активности катализатора во времени, обычно при расчетах количества контактной массы вводят коэффициенты запаса массы. Значения их принимают на основе практических данных.

Оптимальные условия работы контактного аппарата выбирают с учетом многих факторов. Всегда желательна высокая степень окисления. При этом в выхлопных газах содержится меньше  $\text{SO}_2$



(так, при степени превращения 99,5% в отходящих газах содержится 0,04%  $\text{SO}_2$ , такие газы можно выбрасывать в атмосферу без дополнительной очистки). Однако с увеличением степени превращения (особенно выше 98%) сильно увеличивается необходимое количество контактной массы, так как процесс приближается к равновесию, когда скорость его снижается. Поэтому обычно ограничиваются степенью превращения около 98%, при этом достигается наиболее низкая себестоимость серной кислоты.

Большое значение в определении оптимального режима имеет гидравлическое сопротивление аппарата. С одной стороны, оно увеличивается с повышением концентрации  $\text{SO}_2$ , так как при этом необходимо повысить объем контактной массы, а с другой стороны, уменьшается в результате уменьшения общего объема газа (с повышением концентрации  $\text{SO}_2$  общий объем газа уменьшается). Таким образом, очень важен правильный выбор концентрации  $\text{SO}_2$ . При этом следует учитывать, что повышение концентрации газа вызывает перегрев контактной массы. В связи с этим перспективными являются исследования по получению термостойкой контактной массы.

**Двойное контактирование.** Для достижения высокой степени окисления и уменьшения содержания сернистого ангидрида в отходящих газах без значительного увеличения количества контактной массы применяют так называемое *двойное контактирование* (или *контактирование с промежуточной абсорбцией*).

Сущность двойного контактирования состоит в том, что процесс окисления  $\text{SO}_2$  на катализаторе осуществляют в два этапа. На первом этапе степень превращения составляет около 90%. Затем из газа выделяют серный ангидрид, направляя газ в дополнительный, промежуточный абсорбер. В результате в газе увеличивается соотношение  $\text{O}_2 : \text{SO}_2$ , что позволяет на втором этапе увеличить степень превращения оставшегося сернистого ангидрида до 95—97%. Общая степень превращения достигает 99,5—99,7%, а содержание  $\text{SO}_2$  в отходящих газах составляет около 0,03%.

При двойном контактировании сернистый газ дважды нагревается от начальной температуры около 50°С (после осушки в сушильной башне и выделения серного ангидрида в первой стадии абсорбции), поэтому для обеспечения автотермичности процесса концентрация  $\text{SO}_2$  в газе на входе в первую стадию контактирования должна поддерживаться 9—10%.

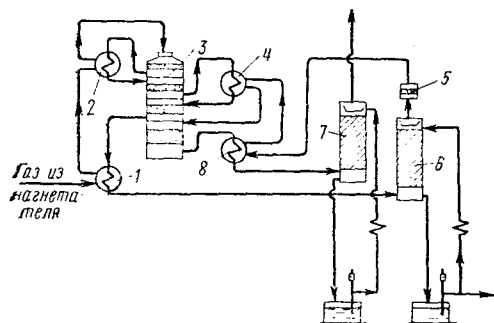


Рис. 59. Контактное отделение с двойным контактированием:

1, 2, 4, 8 — теплообменники; 3 — контактный аппарат; 5 — волокнистый фильтр; 6, 7 — абсорберы

Схема контактного отделения с двойным контактированием изображена на



рис. 59. Газ проходит теплообменники 1 и 2 и поступает на первый, а затем на второй и третий слой контактной массы аппарата 3. После третьего слоя газ подают в промежуточный абсорбер 6, из него в теплообменники 4 и 8, а затем в четвертый слой контактной массы. Охлажденный в теплообменнике 4 газ проходит абсорбер 7 и из него выводится в атмосферу. Так как в случае возможных нарушений режима абсорбции очистка газа от сернокислотного тумана в волокнистом фильтре 5 может быть неполной, что способствует разрушению труб в теплообменнике, после фильтра иногда устанавливают небольшой легко заменяемый теплообменник.

**Окисление  $\text{SO}_2$  на катализаторе в кипящем слое.** Увеличение поверхности соприкосновения газа с катализатором при интенсивном перемешивании увеличивает скорость процесса окисления  $\text{SO}_2$  до  $\text{SO}_3$ . При этом, как вытекает из экспериментальных исследований, расход катализатора снижается в два раза.

Интенсивность перемешивания увеличивает скорость процесса, позволяет полнее использовать поверхность контактной массы, значительно улучшает теплопередачу (а следовательно, и отвод тепла). Поэтому в аппаратах с кипящим слоем не только уменьшается объем катализатора, но газ может подаваться в аппарат с температурой ниже температуры зажигания и концентрация его может быть выше обычной (7—7,5%). Перечисленные преимущества делают процесс окисления в кипящем слое весьма перспективным.

Гидравлическое сопротивление кипящего слоя не зависит от размера зерен, поэтому для каталитического окисления  $\text{SO}_2$  в кипящем слое применяют очень мелкие сферические гранулы катализатора (радиус 0,5—2 мм), что обеспечивает практически полное использование внутренней его поверхности. Интенсивность процесса в кипящем слое повышается также вследствие постоянства температуры во всем слое.

Присутствие некоторого количества пыли в газе, поступающем в кипящий слой катализатора, не вызывает затруднений, так как вследствие большой скорости газа и интенсивного перемешивания пыль в кипящем слое не задерживается.

Заменять отработанный и загружать свежий катализатор в кипящий слой можно без остановки процесса, что важно при работе по упрощенным технологическим схемам, допускающим присутствие в газе контактных ядов.

Достоинства процесса окисления  $\text{SO}_2$  в кипящем слое обусловили большой интерес к нему. На основании лабораторных исследований проведены полузаводские и опытно-промышленные испытания этого процесса и запроектированы промышленные установки с кипящим слоем катализатора.

**Контактное отделение современного сернокислотного завода.** Контактное отделение любой сернокислотной системы оборудуется подогревателем, контактными аппаратами и теплообменниками.

В период пуска системы, когда тепло реакции окисления  $\text{SO}_2$  до  $\text{SO}_3$  еще не начало выделяться, газ нагревают до температуры

зажигания в *подогревателе*. При выходе контактного узла на обычный режим работы подогреватель отключают.

Разогрев контактного аппарата во время пуска (как и продувка контактной массы перед остановкой контактного аппарата) проводится сухим атмосферным воздухом, предварительно пропускаемым через сушильную башню. С этой целью на крупных системах устанавливают специальную небольшую сушильную башню и пусковой вентилятор. Разогрев и продувку аппарата можно проводить и влажным атмосферным воздухом. Однако при этом необходимо следить за тем, чтобы  $\text{SO}_3$  из катализатора удалялся при высокой температуре (для предотвращения конденсации паров  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

Окисление  $\text{SO}_2$  до  $\text{SO}_3$  проводится в контактных аппаратах с *промежуточным* или *внутренним* теплообменом. В аппаратах с промежуточным теплообменом газ после каждого слоя катализатора охлаждается в теплообменнике (рис. 60, а), котле-утилизаторе или поддувом холодного газа (рис. 60, б). В аппарате с внутренним теплообменом газ из первого слоя поступает во второй слой, в котором расположены теплообменные трубы с циркулирующим в них более холодным газом.

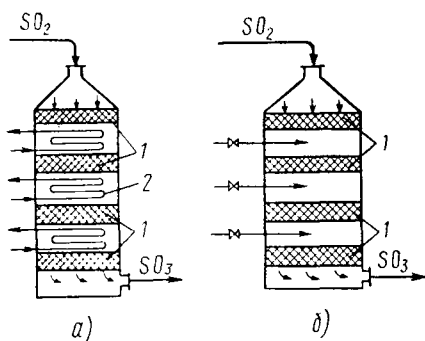


Рис. 60. Контактные аппараты с промежуточным охлаждением газа между слоями контактной массы:

а — охлаждение в теплообменниках; б — охлаждение введением холодного воздуха; 1 — слой контактной массы; 2 — теплообменники для охлаждения газа

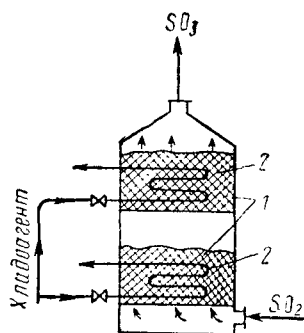


Рис. 61. Контактный аппарат с кипящим слоем контактной массы:

1 — слой контактной массы; 2 — холодильные элементы

Контактные аппараты с промежуточным теплообменом просты, удобны в регулировании и дают возможность использовать тепло реакции, поэтому их в последние годы применяют все чаще. Число слоев в этих аппаратах может быть от трех до пяти.

В контактном аппарате с кипящим слоем (рис. 61) холодильные элементы (змеевики) размещены в самом слое массы. Охлаждение проводится холодной водой или другим хладагентом.

При эксплуатации контактного отделения различают два периода его работы:

1) пусковой период, когда тепло реакции еще не выделяется и газ нагревается в подогревателе за счет использования топлива или электроэнергии,

2) период нормальной работы, когда газ нагревается в теплообменниках вследствие выделения тепла реакции (подогреватель не работает). Для каждого из этих периодов существуют определенные схемы включения аппаратов: *пусковая* и *рабочая*.

Все аппараты контактного отделения соединены между собой стальными трубами (толщина стенок 4—5 мм) со стальными задвижками, при помощи которых регулируют расход газа и направление газовых потоков. Для лучшего сохранения тепла, выделяющегося при окислении, вся аппаратура контактного отделения покрыта слоем теплоизоляции (толщина слоя 150—250 мм).

**Аппаратура контактного отделения.** *Контактные аппараты.* Аппарат, показанный на рис. 62, широко применяют в отечественной промышленности; его производительность 540 т/сут серной кислоты. Для охлаждения газа после 1-го слоя добавляют холодный сернистый газ.

Аппарат состоит из стального цилиндрического корпуса, в центре которого расположена опорная стойка, собранная из чугунных труб. Внутренний диаметр аппарата — 8,5 м, общая высота — 19,6 м. Контактная масса размещена на решетках, укрепленных в стенках аппарата и на опорной трубе. Газ после 2, 3 и 4-го слоев контактной массы охлаждается в промежуточных теплообменниках, смонтированных в контактный аппарат. Теплообменные трубы расположены горизонтально и могут быть очищены и отремонтированы без выгрузки контактной массы.

При сжигании колчедана в печах КС получают высококонцентрированный обжиговый газ. В этом случае на первом слое контактной массы иногда окисляют газ с повышенной концентрацией  $\text{SO}_2$  (10—12%), а перед вторым слоем снижают содержание  $\text{SO}_2$  в газе и повышают концентрацию кислорода, добавляя атмосферный воздух (рис. 63). Одновременно с уменьшением концентрации  $\text{SO}_2$  понижается температура газа, что исключает необходимость в теплообменнике после первого слоя контактной массы.

Расположение промежуточных теплообменников внутри контактного аппарата (см. рис. 60, а) значительно осложняет его конструкцию, поэтому в последние годы в высокопроизводительных контактных системах предусматриваются преимущественно контактные аппараты с выносными теплообменниками (см. рис. 62 и 63). Кроме простоты и надежной работы достоинство таких аппаратов заключается еще в том, что в них легко создаются оптимальные условия для осуществления процесса окисления сернистого ангидрида на катализаторе, а в выносных теплообменниках — оптимальные условия для процесса теплопередачи. Нецелесообразность совмещения этих процессов в одном аппарате проявляется особенно отчетливо с повышением производительности контактных аппаратов. Кроме того, в аппаратах с выносными теплообменниками газ после каждого слоя хорошо перемешивается по пути следования к тепло-

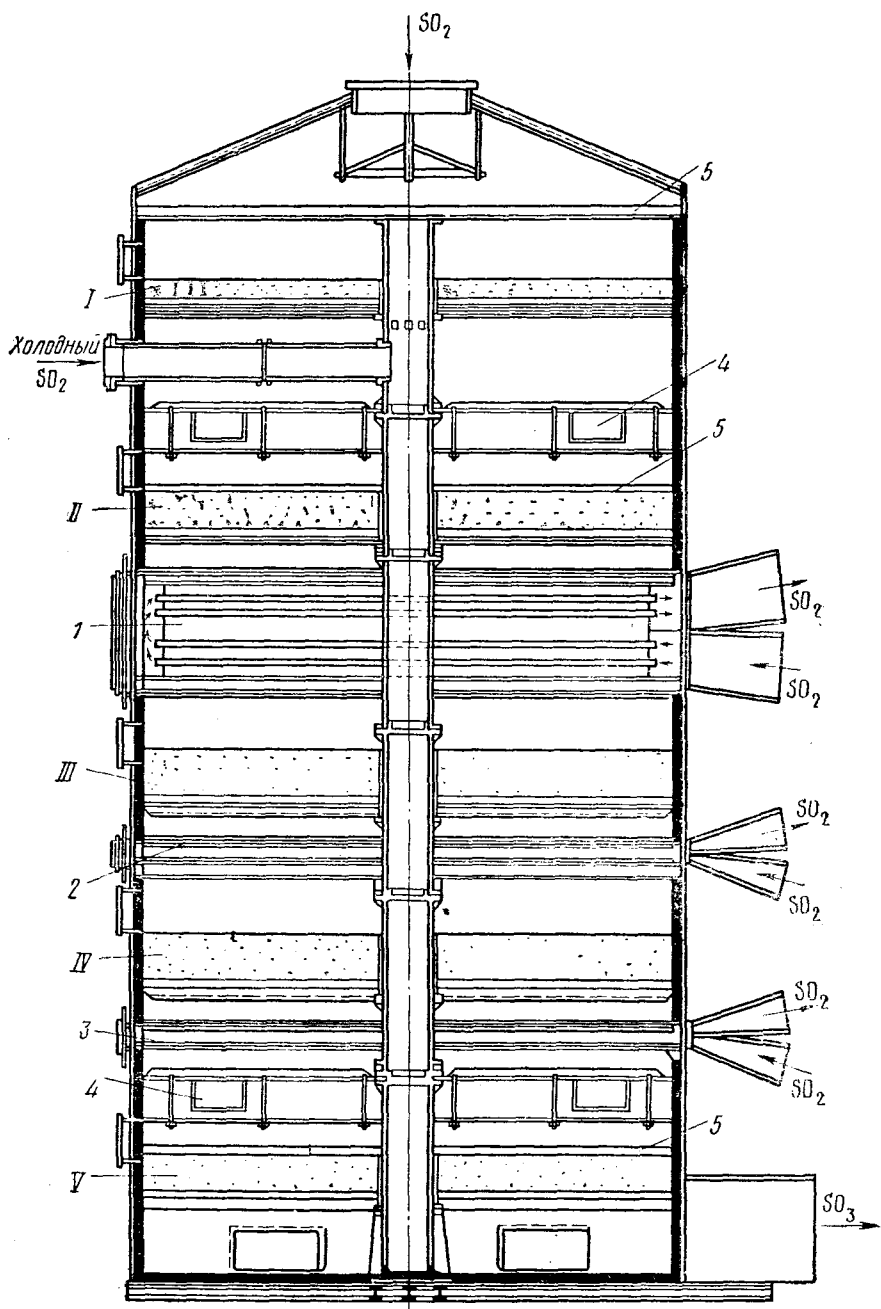


Рис. 62. Контактный аппарат с добавлением холодного газа после первого слоя:

I—V — слои контактной массы; 1—3 — промежуточные теплообменники; 4 — смесители; 5 — слои кварца (15—20 мм)

обменникам и внутри них, что имеет большое значение для достижения высокой степени превращения.

Контактный аппарат с выносными теплообменниками производительностью 1000 т/сут  $\text{H}_2\text{SO}_4$  показан на рис. 64. Его диаметр — 12 м, общая высота — 22 м.

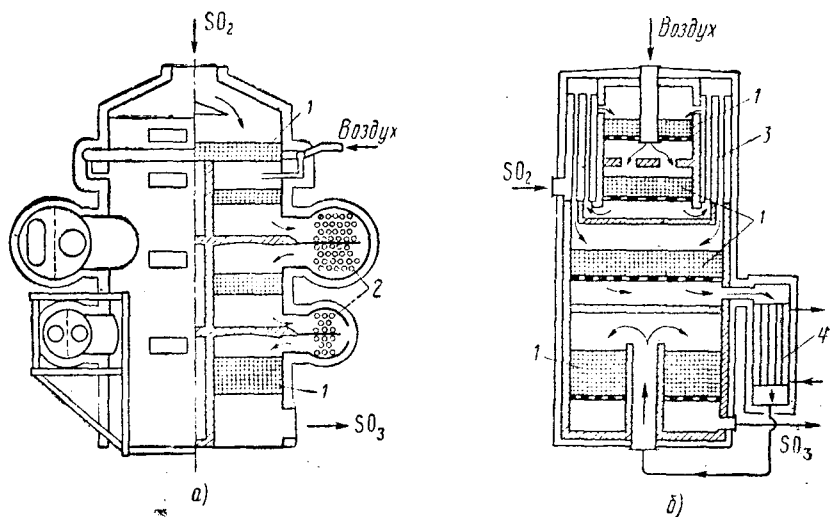


Рис. 63. Контактный аппарат с добавлением воздуха после первого слоя:  
 а — с внешними теплообменниками; б — с кольцеобразным (внутренним) теплообменником; 1 — слои контактной массы; 2 — внешние теплообменники; 3 — кольцеобразный теплообменник; 4 — промежуточный холодильник

В контактном аппарате с кипящими слоями контактной массы газ последовательно проходит снизу вверх через слои контактной массы, расположенные на газораспределительных решетках 2 (рис. 65). Избыточное реакционное тепло отводится при помощи теплообменных элементов 3. Верхняя часть аппарата расширена и снабжена отбойником 5 для уменьшения уноса катализатора из слоя.

Газораспределительные решетки представляют собой колпачковые решетки, доля живого сечения в которых составляет 6%; на них расположена ванадиевая контактная масса с зернами размером 0,75—1 мм. Температура газа на входе в аппарат 300—350° С, гидравлическое сопротивление 800—900 мм вод. ст., общая степень превращения 95—98%. Потери контактной массы вследствие ее истирания в процессе интенсивного перемешивания в кипящем слое составляют 10% за 1 год (установлено на основании пятилетнего опыта работы промышленного аппарата).

С начала разработки контактного способа производства серной кислоты сконструировано большое число разнообразных контактных аппаратов. Они отличаются конструкцией, расположением полок с контактной массой, устройством теплообменников и их разме-

щением, приспособлениями для распределения газа по сечению контактного аппарата, устройствами для смешивания холодного газа или воздуха, добавляемых для понижения температуры газовой смеси после выхода из слоев контактной массы, и т. д. Обширные исследования в области усовершенствования конструкций контактных аппаратов непрерывно проводятся во многих странах, по-

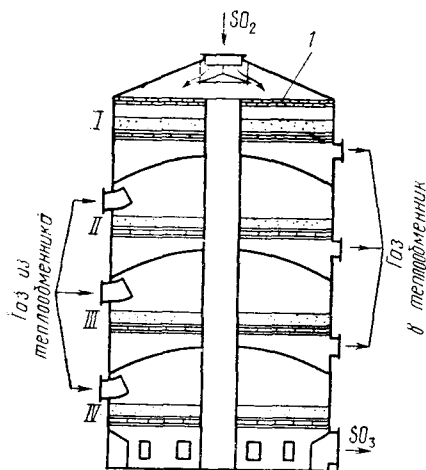


Рис. 64. Контактный аппарат с выносными теплообменниками производительностью 1000 т/сут:

I—IV — слои контактной массы; 1 — слой кварца

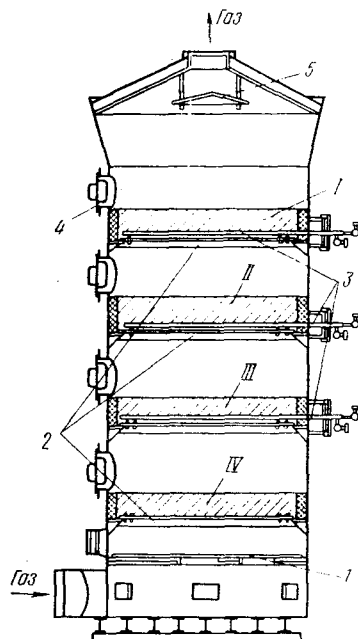


Рис. 65. Контактный аппарат с кипящими слоями контактной массы:

I—IV — слои контактной массы; 1 — выравнивающие решетки; 2 — газораспределительные решетки; 3 — теплообменные элементы; 4 — люки; 5 — отбойник

скольку процесс окисления  $\text{SO}_2$  до  $\text{SO}_3$  является наиболее важной стадией контактного процесса. Аппаратурное оформление и технологический режим контактного отделения определяются коэффициентом использования сырья (зависит от степени превращения), расходом электроэнергии (зависит от гидравлического сопротивления контактного аппарата) и другими технико-экономическими показателями серноокислотных систем.

Теплообменник представляет собой стальной вертикальный цилиндр с верхней и нижней решетками 1 (рис. 66), в которые вальцованы цельнотянутые стальные трубы. Внутри корпуса для более равномерного распределения газа по сечению межтрубного пространства и увеличения коэффициента теплопередачи горизонтально расположены перегородки 2 или решетки. Горячий газ ( $\text{SO}_3$ ) из контактного аппарата проходит по трубам теплообменника

сверху вниз противотоком сернистому газу, поступающему снизу в межтрубное пространство (или наоборот).

Если обжиговый газ, поступающий в контактное отделение, содержит туман серной кислоты, то она частично осаждается в межтрубном пространстве теплообменника, из-за чего стенки труб быстро разрушаются. Продукты коррозии понижают коэффициент теплопередачи. При высокой влажности газа, поступающего на контактирование, внутренняя поверхность труб также подвергается коррозии. Конденсата кислоты образуется тем больше, чем больше влажность газа и ниже температура стенки. Если влажность не превышает 0,01 %, конденсат кислоты в теплообменнике практически не образуется.

В теплообменнике газ охлаждается до 200° С; для того, чтобы его можно было передать на абсорбцию, его дополнительно охлаждают в ангидридном холодильнике.

Ангидридный холодильник по своей конструкции принципиально не отличается от теплообменников. Обычно по трубам сверху вниз движется газ, поступающий из контактного отделения, в межтрубном пространстве — охлаждающий воздух или вода.

В ангидридном холодильнике с воздушным охлаждением газ поступает в приемную камеру 1 (рис. 67), опускается по трубам 2 вниз и выходит через штуцер 5 из нижней камеры 4. Атмосферный воздух, нагнетаемый вентилятором 3, проходит межтрубное пространство и выходит через кольцевое отверстие 6 возле верхней трубной решетки. Горячую воду (или воздух) из ангидридного холодильника используют для отопления помещений или для других целей.

Подогреватель наиболее распространенного типа показан на рис. 68. Топка 4 сложена из огнеупорного кирпича и представляет собой прямоугольную камеру, в которую через отверстие 3 форсункой вдувается жидкое топливо или газ. Продукты горения смешиваются с воздухом, засасываемым через окна 2 и 5, и при 650—700° С поступают в шахту 1. Отсюда топочные газы через чугунную или стальную футерованную трубу 6 направляются в стальную приемную камеру 7 подогревателя, перекрытую чугунной крышкой 8 и футерованную огнеупорным кирпичом.

Теплообменник (подогреватель) 11 представляет собой стальной цилиндр с верхней и нижней решетками, в которые ввальцованы

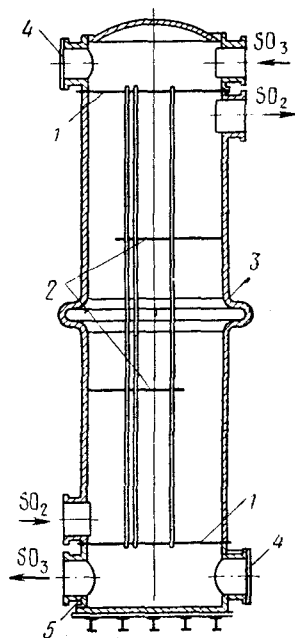


Рис. 66. Теплообменник:

1 — трубные решетки; 2 — перегородки; 3 — компенсатор; 4 — лазы; 5 — отверстие для слива кислоты



трубки; он установлен на кирпичном фундаменте. Иногда над верхней решеткой находится куполообразный свод 9 с отверстиями размером  $80 \times 80$  мм, предназначенный для равномерного распределения газа по сечению подогревателя. Топочные газы проходят подогреватель сверху вниз, отдавая тепло сернистому газу, идущему противотоком в межтрубном пространстве, охлаждаются до  $300\text{--}350^\circ\text{C}$  и выходят в дымовую трубу. Сернистый газ при  $50\text{--}60^\circ\text{C}$  поступает снизу в межтрубное пространство подогревателя и, проходя снизу вверх противотоком топочным газам, движущимся по трубам, нагревается до  $450\text{--}500^\circ\text{C}$ .

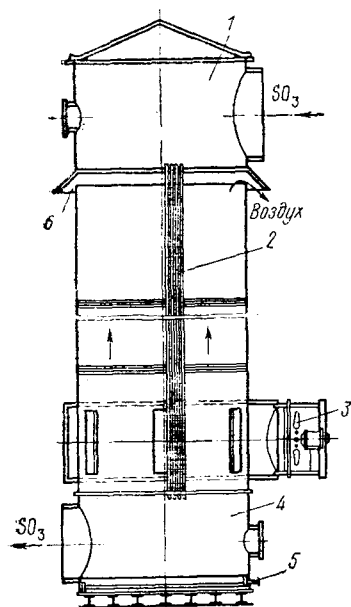


Рис. 67. Ангидридный холодильник:

1 — верхняя (приемная) камера; 2 — теплообменные трубы; 3 — вентилятор; 4 — нижняя камера; 5 — штуцер для слива кислоты; 6 — отверстие для выхода воздуха

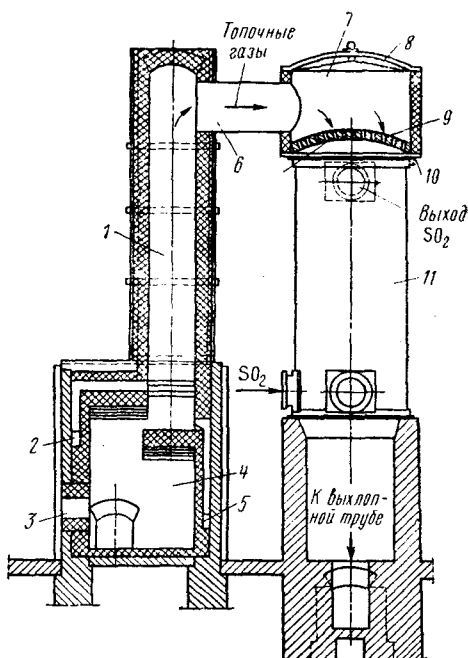


Рис. 68. Подогреватель:

1 — шахта; 2, 5 — окна для поступления воздуха; 3 — отверстие для форсунки; 4 — топка; 6 — чугунная труба; 7 — приемная камера подогревателя; 8 — крышка; 9 — свод с отверстиями; 10 — футеровка; 11 — теплообменник (подогреватель)

Описанный подогреватель имеет малые размеры, быстро вводится в рабочий режим, процесс подогрева легко регулируется и т. д. Однако такой подогреватель может быть рекомендован только для непродолжительной работы, иначе в верхней трубной решетке под действием горячих топочных газов образуются трещины, через которые происходит утечка газа. Если по недосмотру топочные газы поступят в камеру 7 при чрезмерно высокой температуре, верхняя трубная решетка перегорает и подогреватель выходит из строя.

При контактировании газа с низким содержанием  $\text{SO}_2$  требуется постоянный подогрев. В этих случаях устанавливают подогреватели с чугунными трубами U-образной формы. Они помещаются в кирпичной камере, куда поступают горячие газы из топки подогревателя.

На некоторых заводах контактные аппараты разогреваются топочными газами, образующимися при сжигании газового топлива. Продукты его сгорания не оказывают вредного действия на контактную массу, если температура топочных газов достаточно высокая и обеспечена полнота сжигания топлива; для этого в топке необходимо автоматически поддерживать температуру  $1100\text{--}1200^\circ\text{C}$ . По выходе из топки газы разбавляют воздухом для снижения их температуры перед подачей в контактный аппарат.

На отдельных заводах применяют простые и дешевые *электрические подогреватели*, имеющие малые размеры; эти приборы быстро приводятся в рабочее состояние и легко регулируются. Несмотря на большой расход электроэнергии установка электрического подогревателя иногда экономически целесообразна, так как подогреватель на контактных заводах включается очень редко, обычно во время пуска, когда часть электрооборудования отключена или работает с недостаточной нагрузкой и в цехе имеется резерв электрической мощности.

**Технологический режим окисления  $\text{SO}_2$  до  $\text{SO}_3$ .** Показателем работы контактного отделения служит степень окисления и возможность работы без подогревателя (автотермичность процесса). Степень окисления определяется температурным режимом аппарата, который зависит от количества и концентрации поступающего газа. Чем выше концентрация  $\text{SO}_2$ , тем больше тепла выделяется при реакции окисления  $\text{SO}_2$  до  $\text{SO}_3$ . Концентрация  $\text{SO}_2$  должна быть постоянной, иначе температура в контактном аппарате будет неустойчивой и режим работы нарушится. Обычно концентрацию  $\text{SO}_2$  поддерживают на уровне  $7\text{--}7,5\%$ . Тепло реакции расходуется в основном на нагревание поступающего газа.

Концентрацию газа и его температуру измеряют каждый час. Особенно тщательно следят за температурой на входе в первый слой, так как понижение ее может вызвать прекращение процесса окисления в первом слое контактной массы и нарушение баланса тепла в системе, что в конечном счете выведет контактный аппарат из строя.

На рис. 62 была показана схема контактного аппарата с вводом холодного газа после первого слоя и промежуточными теплообменниками после остальных слоев. Ниже приводятся данные об оптимальном режиме такого аппарата при концентрации в поступающем в него газе:  $\text{SO}_2\text{—}7\%$ ,  $\text{O}_2\text{—}11,3\%$  и температуре добавляемого газа  $237^\circ\text{C}$  (слои катализатора обозначены римскими цифрами):

	I	II	III	IV	V
Температура газа, $^\circ\text{C}$ :					
на входе . . . . .	440	476	460	437	431
на выходе . . . . .	571	548	482	444	433
Степень окисления, % . . . . .	0,655	0,827	0,938	0,973	0,980

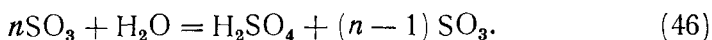
Количество контактной массы на 1 т/сут серной кислоты составляет около 300 л.

## § 32. Абсорбция серного ангидрида

**Физико-химические основы процесса.** Абсорбция серного ангидрида из газовой смеси является последней стадией процесса получения контактной серной кислоты.

Механизм извлечения серного ангидрида различен в зависимости от того, осушивается ли газ перед контактным аппаратом или не осушивается. Если осушка проводится,  $\text{SO}_3$  абсорбируется серной кислотой, если в контактный аппарат (а следовательно, и на абсорбцию) поступает влажный газ, происходит конденсация серной кислоты.

При абсорбции  $\text{SO}_3$  растворяется в серной кислоте, а затем соединяется с водой, которая в ней содержится:



При  $n > 1$  образуется олеум, при  $n = 1$  — моногидрат (100%-ная серная кислота), при  $n < 1$  — разбавленная серная кислота (водный раствор серной кислоты).

Обычно контактные заводы выдают всю продукцию в виде олеума (не считая промывной кислоты), так как он является самым ценным сортом кислоты. Если потребности в олеуме нет, его разбавляют водой и выдают продукцию в виде 93—95%-ной серной кислоты.

Олеум получают, пропуская газ сначала через олеумный, а затем через моногидратный абсорбер. В олеумном абсорбере поглощается часть  $\text{SO}_3$ , а окончательное его поглощение происходит в моногидратном абсорбере. По мере повышения концентрации олеума (за счет поглощения  $\text{SO}_3$ ) его разбавляют моногидратом, а избыток передают на склад. Концентрация товарного олеума 18,5%  $\text{SO}_3$  (своб.). Таким олеумом орошают олеумный абсорбер. Моногидратный абсорбер орошают серной кислотой с концентрацией  $\text{H}_2\text{SO}_4$  98,3%. Давление паров  $\text{SO}_3$  над этой кислотой наименьшее, поэтому она лучше всего абсорбирует серный ангидрид.

Количество выпускаемого олеума зависит от того, какая часть серного ангидрида поглощается в олеумном абсорбере, и от количества воды, поступающей с сушильной кислотой из очистного отделения в абсорбционное.

В процессе получения серной кислоты по методу мокрого катализа (см. стр. 135) в газе, поступающем в контактный аппарат и выходящем из него, содержится воды больше, чем необходимо для образования 100%-ной серной кислоты. При охлаждении газа в абсорбере весь серный ангидрид соединяется с парами воды, образуя пары серной кислоты. Затем эти пары конденсируются на поверхности смоченной насадки. Одновременно происходит конденсация в объеме (образование тумана). Поэтому в системах мокрого катализа после абсорберов устанавливают электрофильтр для улавливания тумана серной кислоты.

Процесс конденсации более интенсивен (идет с большой скоростью), чем процесс абсорбции. Кроме того, конденсация протекает при высокой температуре, что облегчает отвод и использование тепла.

**Абсорбция  $\text{SO}_3$  серной кислотой.** Серный ангидрид полнее всего поглощается 98,3%-ной серной кислотой. Если серная кислота более разбавлена, то над ней в газовой фазе имеются пары воды. Часть серного ангидрида соединяется с этими парами, образуя пары серной кислоты, которые при охлаждении конденсируются в объеме с образованием тумана. При этом абсорбер «газит». Если концентрация кислоты, орошающей абсорбер, выше 98,3%, то над этой кислотой имеется  $\text{SO}_3$ , т. е. степень поглощения  $\text{SO}_3$  снижается (практически из такой кислоты  $\text{SO}_3$  выделяется в газовую фазу). В обоих случаях после абсорбера образуется туман. Только в первом случае он образуется в самом абсорбере, а во втором по выходе газа в атмосферу и при соединении  $\text{SO}_3$ , содержащегося в газе, с парами воды окружающего воздуха. Степень абсорбции серного ангидрида в обоих случаях снижается.

Повышение температуры также понижает степень абсорбции в олеумном и моногидратном абсорберах. Это объясняется тем, что с повышением температуры повышается давление паров воды над разбавленной кислотой и давление серного ангидрида над концентрированной кислотой. Это в свою очередь приводит к образованию тумана (как уже объяснялось выше), и абсорбер начинает «газить». Таким образом, возникают потери серной кислоты при абсорбции, т. е. снижается степень абсорбции.

Из графика зависимости степени абсорбции серного ангидрида в моногидратном абсорбере от концентрации и температуры орошающей кислоты (рис. 69) видно, что наилучшей абсорбционной способностью обладает 98,3%-ная серная кислота. При 60°С степень абсорбции серного ангидрида такой кислотой близка к 100%.

Содержание свободного  $\text{SO}_3$  в олеуме определяется тем количеством  $\text{SO}_3$ , которое олеум может поглотить. Это в свою очередь зависит от условий абсорбции: содержания  $\text{SO}_3$  в газовой смеси и температуры абсорбции. Каждой температуре соответствует максимальная степень абсорбции, которая определяется равновесным давлением  $\text{SO}_3$  над олеумом.

Ниже приведены данные о максимальной концентрации олеума, достигаемой при различной температуре абсорбции (содержание в газе  $\text{SO}_3$  равно 7%):

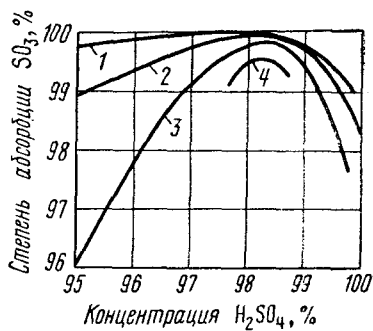


Рис. 69. Степень абсорбции серного ангидрида в моногидратном абсорбере при различной температуре:  
1 — 60°С; 2 — 80°С; 3 — 100°С; 4 — 120°С

Температура, °С . . . . .	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Концентрация олеума, % $\text{SO}_3$ (своб.) . . . . .	50	45	42	38	33	27	21	14	7

При 60° С можно получить олеум, содержащий 33%  $\text{SO}_3$  (своб.), а при 90° С максимальное содержание  $\text{SO}_3$  (своб.) в олеуме составляет только 14%, что соответствует понижению концентрации олеума почти в 2,4 раза.

**Баланс воды в контактной системе и получение олеума.** Вода, поглощаемая из газа в сушильной башне, передается с сушильной кислотой в абсорбционное отделение. Вода, содержащаяся в сушильной кислоте, взаимодействует с серным ангидридом, образуя серную кислоту. Чем меньше воды поступает в абсорбционное отделение с сушильной кислотой, тем большую часть продукции можно выпустить в виде олеума. В сушильной же кислоте воды содержится тем меньше, чем меньше поступает ее в сушильные башни с газом из мокрых электрофильтров. Содержание воды в газе, выходящем из мокрых электрофильтров, зависит от температуры газа после увлажнительной башни, так как в ней газ практически насыщается парами воды. При этом с повышением температуры газа количество воды в газе резко возрастает.

Кроме того, количество выпускаемого олеума зависит от содержания  $\text{SO}_2$  в газе и тем больше, чем выше концентрация  $\text{SO}_2$ . Это объясняется тем, что с повышением концентрации  $\text{SO}_2$  уменьшается общий объем газа, а следовательно, уменьшается и количество влаги, поступающей с газом в сушильную башню.

При постоянной концентрации  $\text{SO}_2$  в газе количество выпускаемого олеума определяется температурой газа перед сушильной башней. При повышении этой температуры от 32 до 35° С (при концентрации газа 7%  $\text{SO}_2$ ) выход олеума понижается со 100 до 80%. Выход продукции в виде олеума свыше 100% достигается путем ввода в абсорбционное отделение вместо воды концентрированной (92,5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) кислоты, получаемой на другой контактной системе.

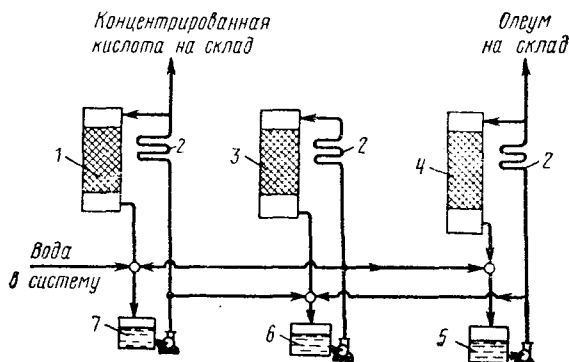


Рис. 70. Схема кислотообмена между сушильным и абсорбционным отделениями:

1 — сушильная башня; 2 — холодильники; 3 — моногидратный абсорбер; 4 — олеумный абсорбер; 5—7 — сборники кислоты

На рис. 70 проведена схема кислотообмена между сушильной башней и моногидратным абсорбером, а также между олеумным и моногидратным абсорберами. В схеме принимается выпуск продукции в виде двух кислот: олеума и сушильной кислоты.

Выходящий из олеумного абсорбера олеум частью выводят из цикла орошения как готовый продукт, частью возвращают обратно на орошение олеумного абсорбера, причем для разбавления к нему добавляют кислоту из цикла орошения моногидратного абсорбера. Для разбавления этой кислоты к ней добавляют кислоту из цикла орошения сушильной башни, в которой кислота разбавляется, поглощая пары воды. В свою очередь концентрацию кислоты в цикле сушильной башни повышают путем добавления к ней кислоты из цикла моногидратного абсорбера. Таким образом, циклы орошения олеумного и моногидратного абсорберов и сушильной башни связаны между собой перетоками кислот для поддержания концентраций кислот в циклах орошения этих башен на нужном уровне.

Абсорбция  $\text{SO}_3$  кислотой (как и абсорбция воды) является экзотермическим процессом. Поэтому как на моногидратном абсорбере 3, так и на олеумном 4 и на сушильной башне 1 устанавливают холодильники 2 для отвода выделяющегося тепла реакции.

**Конденсация паров серной кислоты.** В некоторых случаях газ, используемый для получения серной кислоты, не содержит вредных примесей (мышьяка, фтора). Тогда экономически целесообразно не подвергать такой газ промывке в специальной аппаратуре (см. стр. 92), а передавать сразу на контактирование. Обычно его не подвергают также осушке, поэтому такой процесс называют *мокрым катализом*. Газ, поступающий на стадию получения серной кислоты, содержит  $\text{SO}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , и образование серной кислоты происходит не за счет абсорбции серного ангидрида растворами кислоты, а вследствие образования паров  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и конденсации их в башне с насадкой или другой аппаратуре, предназначенной для этого процесса.

При медленном охлаждении газа, содержащего  $\text{SO}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , можно провести процесс конденсации паров серной кислоты без образования тумана. Однако скорость процесса при этом мала и часто экономически выгоднее вести охлаждение с большей скоростью, допуская образование некоторого количества тумана, а затем выделить этот туман из газовой смеси. Чтобы туман легче осаждался в фильтрах, процесс ведут при таких условиях, в которых образуются крупные капли. Этому соответствует невысокое значение возникающего пересыщения и более высокая температура, чем при процессе абсорбции.

**Абсорбционное отделение современного контактного завода.** Осушенный газ, содержащий  $\text{SO}_3$ , проходит последовательно олеумный 2 (рис. 71) и моногидратный 3 абсорберы, орошаемые кислотой. Серный ангидрид поглощается из газа этой кислотой, а оставшаяся часть газа выбрасывается в атмосферу. Иногда этот газ поступает на дополнительную очистку от  $\text{SO}_2$ . Тепло реакции, выделяю-



щееся при абсорбции и поглощаемое орошаемой кислотой, отводится в холодильниках 1, 4.

Для поддержания заданной концентрации олеума в его сборник передают моногидрат. Концентрацию моногидрата поддерживают путем подачи в сборник моногидратного абсорбера сушильной кислоты и воды.

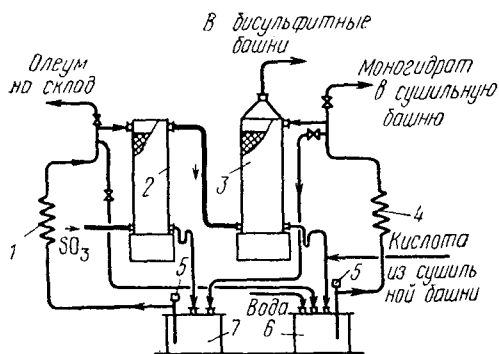


Рис. 71. Схема абсорбционного отделения: 1 — олеумный холодильник; 2 — олеумный абсорбер; 3 — моногидратный абсорбер; 4 — моногидратный холодильник; 5 — погружные насосы; 6 — сборник моногидрата; 7 — сборник олеума

Вывод продукционной серной кислоты в контактной системе производят, как уже говорилось, в виде олеума из олеумного абсорбера и в виде контактной кислоты. Для этого в одной из сушильных башен поддерживают концентрацию кислоты, соответствующую стандартным требованиям на контактную техническую серную кислоту, и по мере накопления передают кислоту из сборника на склад. Однако при такой схеме в абсорбционном отделении выделяется значительно больше тепла, чем при выпуске

олеума, поскольку моногидрат приходится разбавлять водой. Поэтому отвод технической контактной кислоты из сушильной башни целесообразен лишь при установке достаточно мощных холодильников кислоты при моногидратном абсорбере.

Если требуется выдавать кислоту с концентрацией менее 98,3%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , то отпадает необходимость в использовании олеумного абсорбера и всей вспомогательной аппаратуры к нему (сборника кислоты, оросительного холодильника, насоса и пр.). Однако для отвода большого количества тепла следует увеличить поверхность холодильников при моногидратном абсорбере. Схема абсорбционного отделения при этом значительно упрощается, понижается гидравлическое сопротивление системы, уменьшается расход электроэнергии, снижаются затраты на ремонт оборудования и т. д. Следовательно, снижается себестоимость полученной таким путем контактной серной кислоты по сравнению с себестоимостью кислоты, полученной разбавлением олеума при работе контактного завода по обычной схеме. При наличии в цехе нескольких контактных производств половина из них имеет только моногидратные абсорберы, а образующаяся в них кислота вводится в олеумный абсорбер соседней установки. По такой схеме вся продукция выпускается в виде олеума и лишь 2—5% — в виде загрязненной промывной кислоты.

**Аппаратура абсорбционного отделения.** Олеумный абсорбер устанавливают первым по ходу газа. Он представляет собой скруб-



бер с насадкой, выполненный в виде стального вертикального цилиндра 1 (рис. 72). В нижней части имеется колосниковая решетка 2 из стальных балок, на которой уложена насадка 3. Обычно стенки олеумного абсорбера изготовляют из стали и не футеруют.

Поскольку даже для выпуска всей продукции в виде олеума только  $\frac{1}{3}$  серного ангидрида должна поглощаться в олеумном абсорбере, поверхность соприкосновения в нем газа с орошающим олеумом может быть небольшой, вследствие чего на некоторых заводах устанавливают олеумные абсорберы без насадки. Необходимая поверхность соприкосновения газа с жидкостью создается путем разбрызгивания олеума.

Размеры олеумного абсорбера и количество олеума, подаваемого на орошение, зависят от производительности сернокислотной системы. Обычно на 1 т/ч продукции требуется поверхность насадки в абсорбере от 600 до 1000 м<sup>2</sup> при скорости газа в насадке до 1 м/с и плотности орошения 10—12 м<sup>3</sup> на 1 м<sup>2</sup> сечения олеумного абсорбера. Размеры олеумного абсорбера обычно меньше, чем моногидратного.

Моногидратный абсорбер устанавливают вторым по ходу газа. Он устроен так же, как сушильная башня (см. рис. 54), и орошается 98,3%-ной кислотой.

Поверхность насадки в моногидратном абсорбере на 20% превышает поверхность насадки в олеумном абсорбере, а плотность орошения в нем больше примерно в 1,7—2 раза, чем в олеумном. В качестве насадки обычно применяют керамические кольца (кольца Рашига) навалом или в укладку.

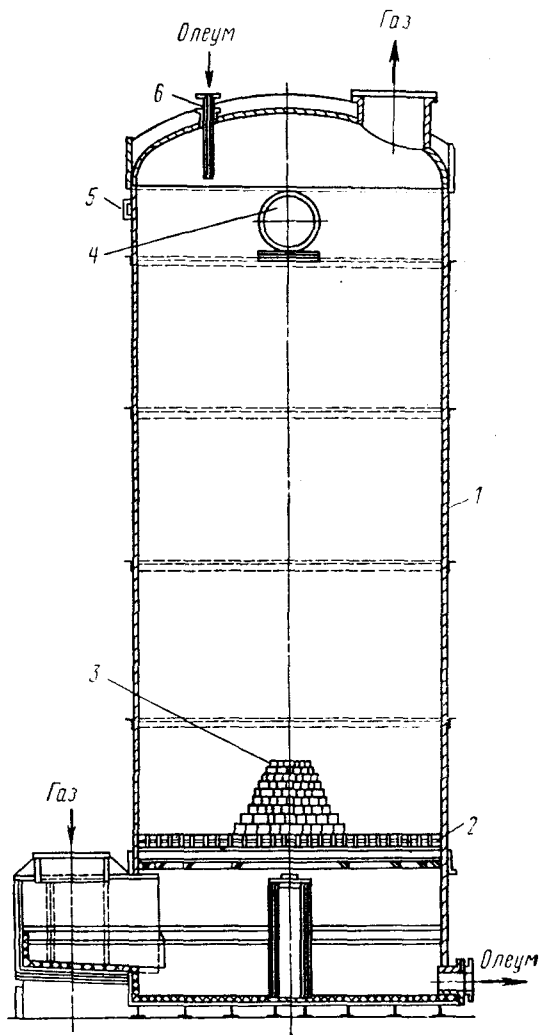


Рис. 72. Олеумный абсорбер:

1 — стальной цилиндр; 2 — колосниковая решетка; 3 — насадка; 4 — люк для загрузки и выгрузки насадки; 5 — смотровое стекло; 6 — распылители олеума

Для получения большей поверхности насадки при меньшем сопротивлении и лучшей смачиваемости изготавливают насадочные тела различной формы (рис. 73). Седла Берля и кольца Палля применяют обычно для загрузки навалом. Насадку изготавливают из керамики, фарфора, стали и пластмасс. Для распределения кислоты по насадке абсорберов применяют различные оросительные устройства, а также распределительные желоба, распылители и др.

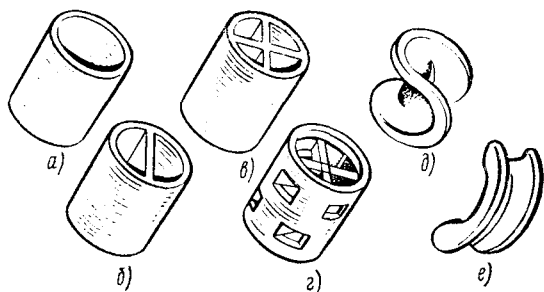


Рис. 73. Насадочные тела:

а — кольца Рашига; б — кольца с одной перегородкой; в — кольца с крестообразной перегородкой; г — кольца Палля; д — седла Берля; е — седла «Пинталокс»

Сборниками кислоты служат вертикальные или горизонтальные цилиндрические сосуды, расположенные ниже уровня абсорбера, что обеспечивает при необходимости свободный слив кислоты в сборник.

Олеумный и моногидратный сборники делают из стали и футеруют кислотоупорными плитками. В сборниках олеум разбавляется моногидратом, а моногидрат — сушильной кислотой или водой, поэтому кислоты, подаваемые в сборники, должны достаточно хорошо перемешиваться перед поступлением в насос. Обычно перемешивание проводится в тройнике кислотной линии перед входом кислоты в сборник.

Для охлаждения кислоты применяют *оросительные, кожухогрубные, спиральные и воздушные холодильники*.

*Оросительные холодильники* олеумного и моногидратного абсорберов, а также сушильных и промывных башен по устройству одинаковы. Однако охлаждаемые в них кислоты значительно различаются коррозионной активностью, поэтому холодильники выполняют из различных материалов. Так, холодильники промывных башен изготавливают из антегмита или свинца, холодильники для охлаждения олеума — из углеродистой стали, холодильники сушильных кислот и моногидрата — из серого чугуна или кислотостойких сталей Х18Н10Т и Х17Н13М2Т. Холодильники из кислотостойких сталей целесообразно применять в производствах, вырабатывающих чистые сорта серной кислоты.

В оросительном холодильнике (рис. 74) горячая кислота поступает в нижний коллектор, распределяется по трубам и собирается

затем в верхнем коллекторе, из которого поступает в орошающий цикл. Над каждым рядом труб расположен распределитель воды, из которого охлаждающая вода льется на трубы, а с них стекает в поддон холодильника. Если кислота подается в холодильник насосом, он находится «под давлением», если холодильник установлен перед сборником, он находится «под заливом». Коэффициент теплопередачи в холодильниках «под давлением» больше, чем «под заливом», так как скорость движения кислоты в таких холодильниках больше.

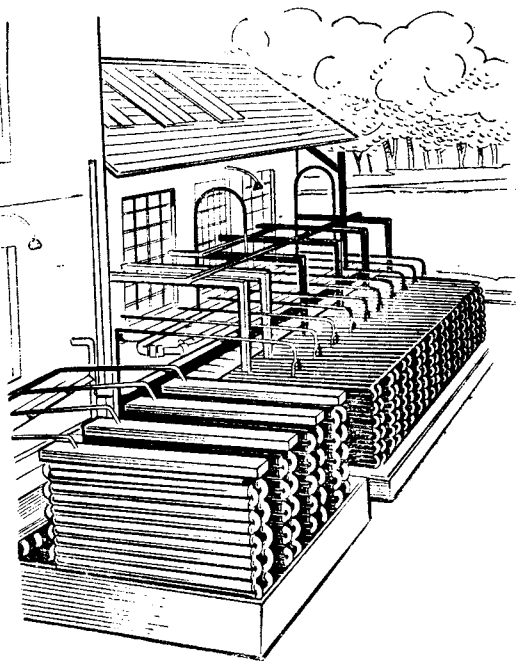


Рис. 74. Общий вид оросительного холодильника

Иногда для олеума применяют *трубчатые холодильники*. В их межтрубное пространство поступает олеум, по трубам идет охлаждающая вода. Скорость движения кислоты и воды в таком холодильнике невелика, поэтому коэффициент теплопередачи в нем ниже, чем в оросительном, вследствие чего такой тип холодильников применяют реже.

Более эффективным является *кожухотрубный пленочный холодильник*, в котором охлаждающая вода поступает в трубы с большой скоростью и движется по их внутренней поверхности в виде пленки, что способствует высокому коэффициенту теплопередачи.

*Спиральные холодильники* изготовляют из кислотостойкой стали для охлаждения сушильной кислоты и моногидрата. Они имеют высокий коэффициент теплопередачи.

Конденсацию паров серной кислоты проводят в орошаемых башнях с насадкой, трубчатых конденсаторах, барботажных аппаратах. В аппаратах любого из этих типов парогазовая смесь охлаждается, соприкасаясь с более холодной поверхностью кислоты (или пленки ее на стенках труб конденсатора); пары диффундируют к этой поверхности и конденсируются на ней.

**Технологический режим абсорбции.** Для выпуска всей продукции в виде олеума требуется около 31% всего объема  $\text{SO}_3$ , поступающего на абсорбцию. Обычно в олеумном абсорбере поглощается больше серного ангидрида (до 70%), и моногидрата для разбавления олеума до заданной концентрации не хватает. Поэтому часть

олеума направляют в сборник моногидратного абсорбера, в котором его разбавляют (водой или сушильной кислотой) до моногидрата.

Нормы технологического режима абсорбционных отделений отдельных контактных заводов близки и соответствуют нормам, приведенным ниже:

Температура, °С, не выше:

на выходе из олеумного абсорбера . . . . .	60
на выходе из моногидратного абсорбера . . . . .	60

Концентрация орошающей кислоты:

в олеумном абсорбере, % $\text{SO}_3$ (своб.) . . . . .	$19 \pm 1$
в моногидратном абсорбере, % $\text{H}_2\text{SO}_4$ . . . . .	$98,3 \pm 0,4$

Степень абсорбции, %. . . . . не менее 99,9

**Обезвреживание отходящих газов.** При недостаточно высокой степени концентрирования 97% и полноте абсорбции 99,9% в отходящих газах сернокислотных систем содержится около 0,2%  $\text{SO}_2$  (5 г/м<sup>3</sup>) и около 0,007%  $\text{SO}_3$  (0,3 г/м<sup>3</sup>), а также некоторое количество брызг, увлекаемых из абсорберов. Если высота выхлопной трубы не обеспечивает рассеивания  $\text{SO}_2$  в приземном слое до санитарной нормы, устанавливают аппараты для специальной очистки выхлопных газов.

Для очистки таких газов применяют установку на конце системы, в которой газ орошается раствором сульфит-бисульфита аммония. Серный ангидрид образует туман, плохо улавливаемый в бисульфитных башнях, поэтому в конце установки имеется мокрый электрофильтр.

Интересным в такой установке является применение очень интенсивного аппарата распыливающего типа (АРТ) (рис. 75). В нем жидкость распыливается потоком очищаемого газа, выходящего из конусов со скоростью 20—25 м/с.

Иногда для улавливания  $\text{SO}_2$  из отходящих газов применяют раствор соды.

Существует также кислотно-каталитический метод очистки отходящих газов.

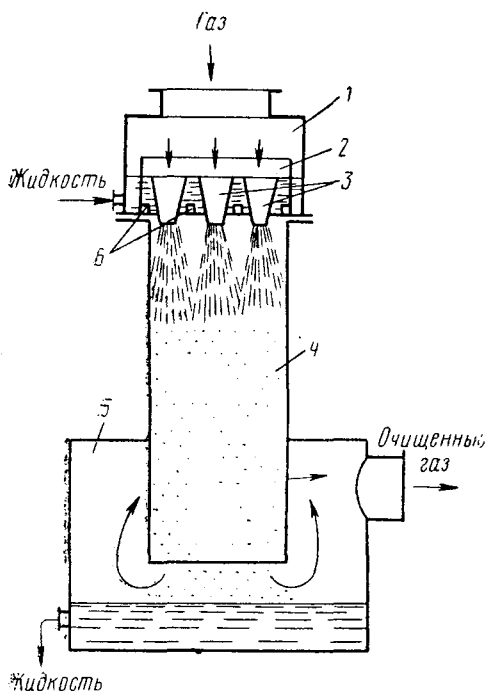


Рис. 75. Аппарат распыливающего типа (АРТ):

1 — распределительная коробка; 2 — отбойный цилиндр; 3 — распыливающие конусы; 4 — абсорбционная камера; 5 — сепарационное устройство; 6 — отверстия в отбойном цилиндре

В этом методе абсорбентом является 20—30%-ная серная кислота, содержащая около 0,3% окиси марганца. Сернистый ангидрид окисляется кислородом, поглощаемым из газа раствором серной кислоты. Находящиеся в растворе ионы марганца выполняют функцию катализатора и способствуют окислению  $\text{SO}_2$ .

В настоящее время разрабатывается *озоно-каталитический метод очистки*. Особенность его состоит в том, что  $\text{SO}_2$  окисляется не только кислородом, поглощаемым из газа, но и озоном, который вводится в состав газа и также поглощается серной кислотой. Количество добавляемого озона составляет 0,002—0,005 объемн. %.

Введение озона в газовую фазу значительно интенсифицирует реакцию окисления  $\text{SO}_2$ , поэтому необходимые скорость процесса и степень поглощения  $\text{SO}_2$  достигаются при более низкой концентрации ионов марганца в растворе (до 0,1%) и использовании меньшей поверхности абсорбции. Концентрация получаемой кислоты может быть повышена до 40—50%.

При получении серной кислоты методом мокрого катализа осушку газа не производят, поэтому в абсорбционном отделении образуется туман серной кислоты (до 30% тумана всей выпускаемой продукции). Этот туман должен быть уловлен и возвращен в виде продукционной кислоты. С этой целью в конце системы устанавливают мокрые электрофилтры.

Для уменьшения выбросов в атмосферу в настоящее время применяют так называемое *двойное контактирование* (или *контактирование с промежуточной абсорбцией*). При этом газ, содержащий сернистый ангидрид, проходит дважды через контактный аппарат и после каждой стадии контактирования проводится абсорбция серного ангидрида (см. стр. 112).

### § 33. Получение высококачественной серной кислоты

В соответствии со стандартом (см. табл. 2) в СССР выпускают несколько сортов серной кислоты. Основное количество ее (до 80%) выпускают в виде технической контактной и башенной кислоты. Однако относительная доля выработки контактной чистой кислоты повышается. Об этом свидетельствуют помещенные ниже данные:

Сорт кислоты	Количество, % от общей выработки	
	1962 г.	1967 г.
Контактная техническая . . . . .	42,0	50,8
Контактная улучшенная . . . . .	5,8	11,0
Олеум технический . . . . .	8,3	8,4
Олеум улучшенный . . . . .	0,9	2,2
Аккумуляторная и реактивная . . . . .	1,0	1,1
Башенная . . . . .	42,0	26,5
	100,0	100,0

В связи с тем что в классической схеме получения серной кислоты из колчедана (см. рис. 44) в промывном отделении газ практически полностью освобождается от пыли, содержание в кислоте

твердого остатка определяется коррозией аппаратуры. Для уменьшения содержания в продукционной кислоте улучшенного качества этого остатка, а также железа аппараты и коммуникации сушильного и абсорбционного отделений изготавливают из кислотостойких материалов (холодильники кислоты и кислотопроводы из стали марки X18H12M2T), а в качестве насадки абсорберов применяют фарфоровые кольца. Одновременно стремятся снизить температуру циркулирующих кислот, для чего увеличивают поверхность теплообмена в холодильниках кислоты.

Наиболее часто кислота загрязняется после ремонтных работ: смены вентилей, кислотопроводов, труб оросительных холодильников, сальников насосов и других деталей, когда в циркулирующую кислоту переходит большое количество примесей. По истечении некоторого времени поверхность замененных частей и деталей очищается, содержание примесей в кислоте снижается до установленных пределов и циркулирующую кислоту можно перекачивать в смеситель для продувки и получения аккумуляторной кислоты. Чтобы уменьшить загрязнение кислоты после ремонта установки, новые детали предварительно обрабатывают кислотой в специальных ваннах.

Окислы азота, попадающие в газ, а затем поглощенные продукционной кислотой, снижают ее качество. Небольшие количества окислов азота образуются в сухих и мокрых электрофилтрах при окислении азота воздуха в области электрической короны. Существуют данные, подтверждающие также образование окислов азота при окислении ванадиевого катализатора. При сжигании серосодержащего сырья также могут образоваться окислы азота. Если газ в этом случае не подвергают специальной очистке, то продукционная кислота содержит повышенное количество окислов азота. Это происходит при получении серной кислоты из серы по короткой схеме и из сероводорода по методу мокрого катализа (см. стр. 134).

Так как окислы азота ( $\text{NO} + \text{NO}_2$ ) хорошо растворяются в концентрированной серной кислоте (см. стр. 144), основное их количество при получении контактной серной кислоты по схеме, приведенной на рис. 44, поглощается в олеумном абсорбере. Поэтому, чтобы предотвратить попадание в продукционную кислоту окислов азота, чистые сорта серной кислоты получают из моногидрата. Для получения чистой кислоты отводят только часть газа после олеумного абсорбера, другая часть газа поступает в моногидратный абсорбер для последующего повышения концентрации сушильной кислоты. Во всех случаях при этом стараются устранить попадание брызг из олеумного абсорбера, в кислоте которого содержатся окислы азота.

Снизить примеси мышьяка в продукционной кислоте можно только при соблюдении норм технологического режима очистного отделения, обеспечивающего достаточно полную очистку газа от тумана.

В темный цвет серную кислоту окрашивают углеводороды, которые образуются при использовании агломерационных газов, полу-



чающихся при переработке алунитов, углистого колчедана и др. В очистном отделении углеводороды не выделяются полностью. В контактном и абсорбционном отделениях под действием высокой температуры, серного ангидрида и серной кислоты углеводороды разлагаются с выделением углерода, который и окрашивает кислоту в темный цвет.

Большинство контактных заводов выпускает кислоту, отвечающую требованиям, предъявляемым к качеству аккумуляторной кислоты сорта Б. Ее получают путем разбавления кислоты, орошающей сушильную башню или моногидратный абсорбер. Операцию разбавления проводят в специальном смесителе, изготовленном из материалов, мало подверженных коррозии. Однако эта кислота всегда содержит некоторое количество растворенного сернистого ангидрида, который удаляют, продувая кислоту предварительно очищенным от пыли воздухом. Повышение температуры кислоты при смешивании с водой способствует более быстрому и полному удалению  $\text{SO}_2$ .

Для систематического выпуска высококачественной аккумуляторной кислоты на контактных заводах монтируют специальные установки из особо кислотоустойчивых материалов, в которые также отводится часть серного ангидрида из газохода после олеумного абсорбера. В олеумном абсорбере газ освобождается от некоторых примесей и охлаждается.

Реактивную серную кислоту получают также из газов, поступающих в абсорбционное отделение. Для этого монтируют специальную установку, оборудованную абсорбером и фильтрами для выделения из газа твердых примесей. В установке используется дистиллированная вода, а аппараты изготовляют из эмалированного чугуна или кварца.

### Контрольные вопросы

1. Перечислите основные стадии производства серной кислоты контактным способом.
2. Какие примеси, вредные для ванадиевой контактной массы, могут присутствовать в обжиговом газе?
3. Как предотвращают отравление контактной массы мышьяком в схеме производства контактной серной кислоты, изображенной на рис. 44?
4. Как извлекают из газа и получают селен в контактной системе?
5. Каковы нормы технологического режима очистного отделения?
6. Чем отличается испарительный режим очистки от обычного режима?
7. Какой промывной аппарат работает на испарительном режиме?
8. Из каких аппаратов состоит отделение, в котором окисляют сернистый ангидрид до серного?
9. Какая температура называется температурой зажигания контактной массы?
10. Как отводят тепло, выделяющееся при реакции окисления  $\text{SO}_2$  до  $\text{SO}_3$  в контактных аппаратах?
11. Как производят абсорбцию серного ангидрида?
12. Какие факторы влияют на полноту степени абсорбции?
13. Какие методы очистки отходящих газов вам известны?
14. Как получают высококачественную серную кислоту?



## СХЕМЫ КОНТАКТНЫХ СИСТЕМ, РАБОТАЮЩИХ НА ДРУГИХ ВИДАХ СЫРЬЯ

Серную кислоту можно получать не только из серного колчедана, но также из газовой и элементной серы, отходящих газов металлургических производств (например, сероводорода), из отработанной кислоты, гипса, фосфогипса и др.

### § 34. Получение серной кислоты из элементной серы

Газовая сера может содержать вредные для контактной массы примеси (например, мышьяк), поэтому технологическая схема ее переработки аналогична схеме переработки колчедана (см. рис. 44). Отличие заключается только в устройстве печи для обжига сырья.

Сырьем для получения серной кислоты может служить природная элементная сера. Она не содержит вредных для контактной массы примесей, поэтому схема ее переработки значительно упрощается. На рис. 76 изображена такая схема, называемая короткой схемой производства серной кислоты из природной серы.

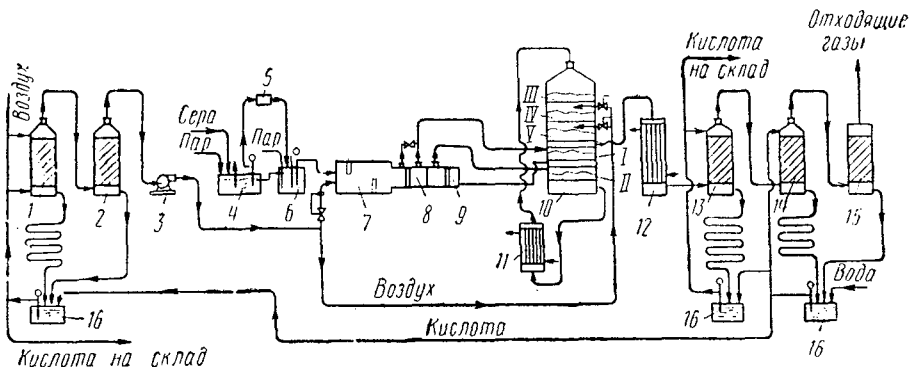


Рис. 76. Схема производства серной кислоты из элементной серы:

- 1 — сушильная башня; 2 — брызгоуловитель; 3 — воздушная пушка (нагнетатель); 4 — отстойник; 5 — фильтр; 6 — сборник чистой серы; 7 — печь; 8 — испаритель; 9 — пароперегреватель; 10 — контактный аппарат (I—V — слои контактной массы); 11 — теплообменник; 12 — ангидридный холодильник; 13 — олеумный абсорбер; 14 — моногидратный абсорбер; 15 — брызгоуловитель; 16 — циркуляционные сборники

Воздух, осушенный в сушильной башне 1, подается в печь 7, куда одновременно распыляется через форсунки расплавленная в плавилке с отстойником 4 и отфильтрованная в фильтре 5 жидкая сера. Продолжением серной печи служит испаритель (котел-утилизатор) 8 и пароперегреватель 9. Температура сернистого газа после печи снижается в котле-утилизаторе с 1100—1200 до 440—450° С. Затем газ поступает в первый слой контактной массы (второй, считая снизу), охлаждение газа, выходящего после пер-

вого слоя, проводится в пароперегревателе 9, после второго слоя (он расположен снизу контактного аппарата) газ охлаждается в теплообменнике 11, после третьего и четвертого слоев — поддувом холодного осушенного воздуха. Абсорбционное отделение аналогично рассмотренному ранее, в него газ поступает через ангидридный холодильник 12.

При содержании в элементной сере битумов и керосина (остаток флотореагента) они сгорают в печи с образованием паров воды. Так как осушки газа в короткой схеме нет, в абсорбционном отделении образуется туман серной кислоты. Для уменьшения его количества проводят абсорбцию при «горячем» режиме. При этом абсорбер орошается 98,3%-ной кислотой при температуре ее на входе 80—90, на выходе 110—120°С. Повышение температуры ведет к снижению возникающего пересыщения, и туман или не образуется вообще или количество его значительно уменьшается. С этой же целью на некоторых зарубежных заводах в ангидридных холодильниках (экономайзерах) поддерживают температуру воды 120°С (при 40 ат), что приводит к конденсации паров серной кислоты, образующихся из  $H_2O$  и  $SO_3$ , до абсорбции и позволяет использовать тепло газа после контактного аппарата.

Приведенная на рис. 76 схема является довольно распространенной, все другие существующие схемы отличаются от нее лишь некоторыми дегалями оформления.

Большой практический интерес представляют данные о введенной в эксплуатацию в 1972 г. во Франции компактной промышленной установки по производству серной кислоты из серы под давлением. Производительность установки 575 т/сут, давление 5 ат. Процесс оформлен на основе двойного контактирования, при этом схема контактного отделения и всего производства не отличается от обычной схемы производства серной кислоты из серы с двойным контактированием. Объем загружаемого катализатора составляет 73 л/(т/сут), т. е. в 3 раза меньше, чем в обычной контактной системе. Общая степень превращения 99,85%, а после первой стадии 95%. Используемое тепло реакции полностью обеспечивает сернокислотную установку энергией, кроме того, выдается на сторону 0,75 т пара на каждую тонну серной кислоты. Капитальные вложения примерно на 10% ниже, чем в обычную сернокислотную установку на сере с санитарной очисткой отходящих газов.

### § 35. Получение серной кислоты из сероводорода

Серную кислоту получают из сероводорода *методом мокрого катализа*.

В зависимости от состава горючих газов и способа их очистки сероводородный газ бывает концентрированным (до 90%) и слабым (6—10%). Это определяет схему переработки его на серную кислоту.

На рис. 77 показана схема производства серной кислоты из концентрированного сероводородного газа. Сероводород в смеси с воз-

духом, очищенным в фильтре 1, поступает в печь 3 для сжигания. В котле-утилизаторе 4 температура газа, выходящего из печи, снижается с 1000 до 450° С, после чего газ поступает в контактный аппарат 5. Температуру газа, выходящего из слоев контактной массы, снижают путем вдувания неосушенного холодного воздуха. Из контактного аппарата газ, содержащий  $\text{SO}_3$ , поступает в башню-конденсатор 7, представляющую собой скруббер с насадкой, орошаемой кислотой. Температура орошающей кислоты на входе в башню 50—60, на выходе 80—90° С. При таком режиме в нижней части башни происходит быстрое охлаждение газа, содержащего пары  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{SO}_3$ , возникает высокое пересыщение и образуется туман серной кислоты (до 30—35% всей выпускаемой продукции переходит в туман), который улавливается затем в электрофильтре 8.

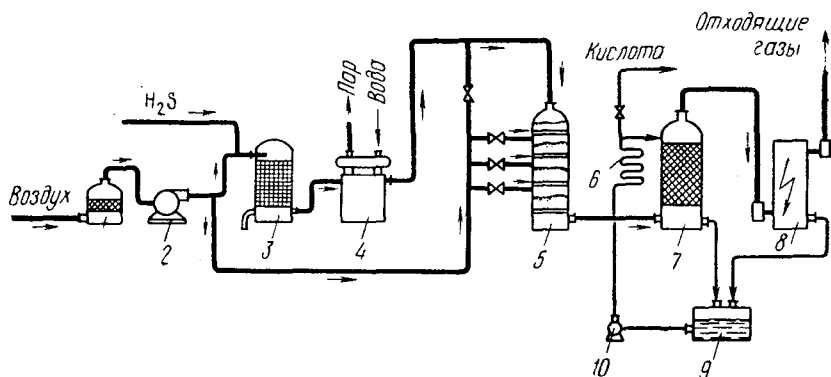


Рис. 77. Схема производства серной кислоты из сероводородного газа высокой концентрации:

1 — фильтр; 2 — вентилятор; 3 — печь; 4 — паровой котел-утилизатор; 5 — контактный аппарат; 6 — охладитель; 7 — башня-конденсатор; 8 — электрофильтр; 9 — циркуляционный сборник; 10 — насос

Для лучшего осаждения капель тумана в электрофильтрах (или фильтрах другого типа) желательно, чтобы эти капли были крупными. В соответствии с теоретическими положениями (см. стр. 88) это достигается повышением температуры орошающей кислоты или уменьшением плотности орошения башни. То и другое приводит к повышению температуры вытекающей из башни кислоты (повышению температуры поверхности конденсации) и способствует укрупнению капель тумана.

Схема производства серной кислоты из слабого сероводородного газа отличается от схемы, приведенной на рис. 77, тем, что подаваемый в печь воздух предварительно нагревается в теплообменниках газом, выходящим из слоев катализатора, а процесс конденсации проводится в барботажном конденсаторе типа концентратора «Хемико».

Газ проходит через слой кислоты последовательно в трех камерах барботажного аппарата, температуру кислоты в них регули-

руют путем подачи воды, при испарении которой поглощается тепло. Благодаря высокой температуре кислоты в первой камере (230—240°С) в ней происходит конденсация паров  $\text{H}_2\text{SO}_4$  без образования тумана. В двух последующих камерах (температура кислоты в них соответственно около 160 и 100°С) происходит образование тумана. Однако вследствие достаточно высокой температуры кислоты и большого количества паров воды в газе, соответствующего давлению насыщенного пара воды над кислотой в камерах, туман образуется в виде крупных капель, которые легко осаждаются в электрофилт্রে.

Продукционная кислота вытекает из первой (по ходу газа) камеры, охлаждается в холодильнике и подается на склад. Поверхность холодильников в таком абсорбционном отделении в 15 раз меньше, чем в абсорбционном отделении с башней-конденсатором, благодаря тому, что основное количество тепла отводится испарением воды. Концентрация кислоты в первой камере (продукционная кислота) составляет около 93,5%, во второй и третьей камерах соответственно 85 и 30%.

### **§ 36. Получение серной кислоты из отработанной кислоты и концентрированного сернистого ангидрида, гипса и фосфогипса**

Отработанные кислоты, используемые для получения контактной серной кислоты, часто содержат примеси, которые мешают непосредственному использованию этих кислот, поэтому их подвергают термическому разложению. Для разложения кислоту вместе с топливом подают в печь, где при температуре около 1200°С она расщепляется на сернистый ангидрид и воду. Газы охлаждают в рекуператоре, нагревая воздух, подаваемый в печь. Далее газ перерабатывают по обычной схеме (см. рис. 44). Если при термическом разложении кислоты в газ не выделяются примеси, отравляющие контактную массу, то после печи газовая смесь может быть переработана по более простой схеме — мокрого катализа.

Отходящие газы некоторых производств (газы цветной металлургии, агломерационные, топочные и др.) содержат сернистый ангидрид низкой концентрации. Объем этих газов настолько велик, что нельзя пренебрегать содержанием в них огромного количества серы. Кроме того, необходимость удаления из этих газов веществ, вредных для окружающей среды, связана также с требованиями санитарной инспекции.

Наиболее рационально извлечение из этих газов  $\text{SO}_2$  с последующей его конденсацией. Сконденсированный жидкий сернистый ангидрид легко транспортируется. В системе его переработки отсутствуют печное и очистное отделения, так как в процессе извлечения  $\text{SO}_2$  и его концентрирования удаляются примеси, ядовитые для ванадиевой контактной массы.

Для производства серной кислоты используют также несколько разновидностей сульфата кальция: ангидрит, или безводный сульфат

фат кальция  $\text{CaSO}_4$ , гипс, или двуводную соль  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , фосфогипс, являющийся отходом производства концентрированных фосфорных удобрений, т. е. смесь гипса с соединениями фтора, окислами фосфата,  $\text{SO}_2$  и других примесей.

Все эти разновидности сырья перерабатывают в серную кислоту примерно по одной и той же технологической схеме. Сернистый газ, образующийся при обжиге сырья, перерабатывают в серную кислоту по обычной схеме (см. рис. 44). Отличие заключается лишь в том, что в промывном отделении устанавливают только одну ступень мокрых электрофильтров, в контактном отделении увеличивают поверхность теплообменников.

Исключение дополнительных ступеней электрофильтров обусловлено тем, что в обжиговом газе отсутствует мышьяк и содержится очень мало  $\text{SO}_3$  (обжиг ведется при недостатке кислорода), поэтому в процессе охлаждения и промывки газа образуется незначительное количество тумана. Увеличение теплообменной поверхности в контактном отделении объясняется более низкой концентрацией  $\text{SO}_2$  в газе, получаемом при обжиге ангидрита, чем при обжиге колчедана.

Переработка гипса менее экономична, чем переработка ангидрита, так как требуется затрата дополнительного тепла для удаления воды, выделяющейся при разложении  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , и снижается концентрация сернистого ангидрида в получаемом газе.

Очень важной и трудоемкой операцией при переработке рассматриваемых видов сырья является подготовка и обжиг шихты. Качество образующегося в результате обжига огарка после измельчения должно соответствовать требованиям к выпускаемому цементу. На подготовку и обжиг шихты приходится около 70% капиталовложений и эксплуатационных затрат.

Процесс получения серной кислоты и цемента из фосфогипса осложняется наличием в нем примесей, ухудшающих качество цемента и осложняющих процесс переработки получаемого сернистого газа. При переработке газа в серную кислоту наибольшие затруднения вызывают примеси фтора, содержание которого в фосфогипсе достаточно велико.

#### Контрольные вопросы

1. Чем отличается короткая схема получения серной кислоты из элементной серы от обычной схемы (см. рис. 44)?
2. Чем обусловлено это отличие?
3. Что общего между схемами производства серной кислоты из сернистых газов, полученных путем термического разложения отработанных кислот, которые не содержат вредных для контактной массы примесей, и из сероводорода?

## УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОИЗВОДСТВА КОНТАКТНОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ И ОСОБЕННОСТИ НЕКОТОРЫХ ЗАРУБЕЖНЫХ СИСТЕМ

Одним из факторов, определяющих экономические показатели сернокислотного производства, является техника получения серной кислоты. В связи с этим усовершенствованию технологии производства серной кислоты и аппаратурному оформлению процесса уделяется наибольшее внимание.

Типовая схема производства контактной серной кислоты (см. рис. 44) дает возможность достичь высокой степени очистки обжигового газа, что позволяет длительное время эксплуатировать систему без замены контактной массы. В абсорбционном отделении получают олеум, а при необходимости — кислоту высокого качества. Однако аппаратурное оформление промывного и абсорбционного отделений типовой схемы требует больших капитальных затрат. Поэтому в тех случаях, когда потребитель не нуждается в олеуме и кислоте высокого качества (как, например, при производстве минеральных удобрений), могут быть использованы более простые и дешевые схемы получения серной кислоты. В настоящее время имеются результаты физико-химических исследований и опытных работ, позволяющие изменить технологию процесса очистки обжигового газа и абсорбции таким образом, что схема получения контактной серной кислоты окажется экономически более выгодной.

Ниже приведены некоторые новые схемы, подготавливающиеся к внедрению или внедряемые в промышленность, а также описаны особенности некоторых зарубежных контактных систем.

**Применение кислорода.** Частичная или полная замена воздуха кислородом в производстве серной кислоты значительно интенсифицирует процесс окисления. С уменьшением количества азота в газе в нем повышается содержание  $\text{SO}_2$  и пропорционально возрастает производительность основных аппаратов сернокислотного цеха.

Процесс разделения воздуха и получения кислорода связан с большим расходом электроэнергии. Кислородная установка тем экономичнее, чем она крупнее. Поэтому применение кислорода дает экономический эффект в мощных сернокислотных цехах при наличии дешевой электроэнергии.

Существуют различные варианты применения кислорода с частичной или полной заменой им воздуха и ввода  $\text{O}_2$  в различные участки системы (в печное или контактное отделение). Некоторые из этих вариантов могут быть внедрены в промышленность без дополнительных исследований. Для освоения других вариантов требуется предварительно разработать процессы обжига сырья в печах КС в кислороде и окисления  $\text{SO}_2$  до  $\text{SO}_3$  при полной замене воздуха кислородом.



Большой практический интерес представляет применение кислорода при получении серной кислоты из гипса и фосфогипса, так как при обжиге этих видов сырья значительная часть кислорода воздуха расходуется на сгорание топлива, поэтому концентрация сернистого ангидрида в газе очень низкая (5%). Даже при частичной замене воздуха кислородом концентрация газа может возрасти до 10—15%  $\text{SO}_2$ , а производительность сернокислотной установки увеличиться в 2—3 раза.

**Другие пути усовершенствования контактных систем.** Большое внимание уделяется в настоящее время очистке отходящих газов.

При использовании озono-каталитического метода очистки отходящих газов они поступают в санитарную башню, после которой содержание  $\text{SO}_2$  в газах снижается до 0,03—0,05%, что соответствует общей степени превращения 99,5%. Одновременно в санитарной башне из газа извлекают другие вредные для катализатора примеси.

Указанная высокая степень превращения  $\text{SO}_2$  достигается также при двойном контактировании, однако в этом случае технологическая схема производства значительно усложняется из-за необходимости в дополнительных теплообменниках второго абсорбера и соответствующей вспомогательной аппаратуре.

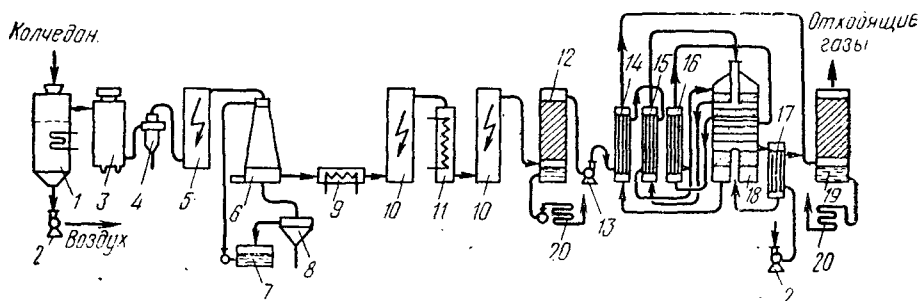


Рис. 78. Схема производства контактной серной кислоты из колчедана с промывкой газа в трубе Вентури и газовыми холодильниками:

1 — печь КС; 2 — нагнетатели воздуха; 3 — котел-утилизатор; 4 — циклон; 5 — сухой электрофильтр; 6 — труба Вентури; 7 — сборник; 8 — отстойник; 9 — газовый звездчатый холодильник; 10 — мокрые электрофильтры; 11 — газовый звездчатый холодильник; 12 — сушильная башня; 13 — нагнетатель; 14—17 — теплообменники; 18 — контактный аппарат; 19 — моногидратный абсорбер; 20 — оросительные холодильники

Как уже говорилось, при типовом процессе абсорбционное отделение обеспечивает выпуск высококачественной кислоты в виде олеума и концентрированной серной кислоты различных сортов. В то же время представляет большой практический интерес замена абсорбции серного ангидрида конденсацией серной кислоты, поскольку конденсация протекает с большей скоростью, чем абсорбция, и одновременно экономичнее решаются вопросы отвода и использования тепла.

Разработанный в последние годы процесс окисления  $\text{SO}_2$  в кипящем слое катализатора позволяет поддерживать температуру



газа на входе в первый слой контактной массы значительно ниже температуры ее зажигания. При этом в газе, поступающем на контактирование, допускается присутствие небольшого количества пыли и некоторых других примесей.

**Особенности некоторых зарубежных систем.** Технология процесса получения контактной серной кислоты за рубежом существенно не отличается от технологии, разработанной в нашей стране. Однако отечественные и зарубежные схемы значительно различаются аппаратным оформлением. На рис. 78 и 79 приведены схемы производства контактной серной кислоты из колчедана, иллюстрирующие способы оформления отдельных узлов контактных систем на зарубежных предприятиях.

Следует отметить, что обжиг сырья в схемах зарубежных предприятий производится преимущественно в печах КС и при промывке обжигового газа поддерживается, как правило, испарительный режим. Это дает возможность устанавливать после промывных аппаратов одну ступень электроочистки (см. рис. 79).

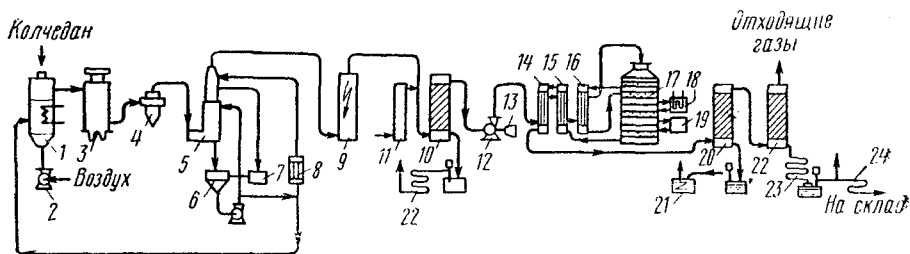


Рис. 79. Схема производства контактной серной кислоты из колчедана с промывкой газа в аппарате Пибоди:

1 — печь КС; 2 — нагнетатель воздуха; 3 — котел-утилизатор; 4 — циклон; 5 — промыватель Пибоди; 6 — отстойник; 7 — сборник; 8 — холодильник кислоты; 9 — мокрый электрофильтр; 10 — сушильная башня; 11 — башня для отдувки  $\text{SO}_2$  из сушильной кислоты; 12 — нагнетатель; 13 — паровая турбина; 14—16 — теплообменники; 17 — контактный аппарат; 18 — пароперегреватель; 19 — экономайзер; 20 — олеумный абсорбер; 21 — погружной холодильник; 22 — моногидратный абсорбер; 23 — оросительный холодильник; 24 — оросительный холодильник производственной кислоты

В качестве промывных аппаратов применяются труба Вентури и аппараты Пибоди. Вместо второй промывной и увлажнительной башен нередко ставят газовые холодильники 9, 11 (см. рис. 78).

Козфициент использования серы в сырье повышается благодаря выдуванию образующегося  $\text{SO}_2$  как из сушильной, так и из промывной кислот. Воздух из отдувочной башни используют для регулирования температурного режима в контактном аппарате.

Для снижения содержания  $\text{SO}_2$  в отходящих газах широко применяется двойное контактирование. Так, недавно за рубежом введена в эксплуатацию контактная система производительностью 1100 т/сут на колчедане с двойным контактированием. Колчедан сжигают в печи КС, куда его подают в виде пульпы. В пульпу добавляют также кислоту из промывного отделения. Общая степень превращения в такой системе составляет 99,5%.

Отходящие газы обычных систем очищаются в бисульфитных установках. Иногда для улавливания тумана и брызг на выходе из абсорберов монтируют устройство с волокнистым фильтром или фильтром из металлических сеток.

В некоторых системах полностью или частично используется энергия пара для приведения в действие воздуходувок, газодувок, насосов и пр., что снижает расход электроэнергии.

Применяются в основном холодильники под напором и погружные насосы.

Для изготовления аппаратуры используют такие материалы, как центробежно-литой серый чугун, графит, разнообразные углеродистые стали и сплавы. Футеровочными материалами служат полимерные материалы (например, тефлон), кислотоупорная керамика, тантал, свинец и свинцовые сплавы, для защиты аппаратов применяют металлизацию и коррозионно-устойчивые лаки и краски.

#### **Контрольные вопросы**

1. Какие преимущества имеет схема, в которой применяют кислород?
2. Какие аппараты имеются в очистном отделении в некоторых зарубежных схемах?

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОИЗВОДСТВА СЕРНОЙ КИСЛОТЫ НИТРОЗНЫМ СПОСОБОМ

*Нитрозный способ* называют также *башенным* потому, что процесс получения серной кислоты по этому способу протекает в башнях, заполненных насадкой и орошаемых серной кислотой.

Сущность нитрозного способа заключается в обработке обжигового сернистого ангидрида серной кислотой, в которой растворены окислы азота, — *нитрозой*. При этом сернистый ангидрид поглощается нитрозой, окисляется в жидкой фазе до серного ангидрида и получается серная кислота:

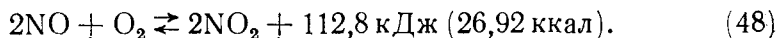


Образующаяся окись азота плохо растворяется в нитрозе, следовательно, выделяется из нее в газовую фазу, где частично окисляется кислородом, содержащимся в газовой смеси. Смесь NO и NO<sub>2</sub> вновь поглощается серной кислотой, образуя нитрозу, и возвращается в процесс. Таким образом, теоретически окислы азота не расходуются в этом процессе, а служат переносчиками кислорода для окисления SO<sub>2</sub>. Практически же из-за неполноты абсорбции окислов азота серной кислотой происходит потеря окислов азота с выхлопными газами.

### § 37. Окислы азота и их свойства

**Общие сведения.** В нитрозном процессе участвуют три типа окислов азота: NO — окись азота, NO<sub>2</sub> — двуокись азота и N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — азотистый ангидрид. Существует также соединение, молекулы которого образованы двумя молекулами NO<sub>2</sub>, являющееся димером NO<sub>2</sub>; его формула N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Окись азота NO представляет собой бесцветный газ, сжижающийся в бесцветную жидкость при атмосферном давлении и температуре —151,8°С. В газовой фазе кислород окисляет NO:



При температуре выше 1000°С NO разлагается на азот и кислород. Растворимость NO в серной кислоте и ее водных растворах очень мала. При давлении окиси азота 760 мм рт. ст. над кислой растворимость ее в серной кислоте при обычной температуре (15—20°С) составляет:

Содержание H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , %	100	68,5	45	38	24	0
Растворимость NO в кислоте, %	0,0026	0,0014	0,0020	0,0028	0,0052	0,0097

Двуокись азота NO<sub>2</sub> — темно-бурый газ, сжижающийся при атмосферном давлении уже при комнатной температуре. NO<sub>2</sub> может

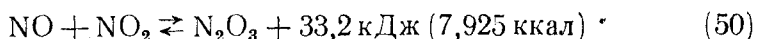
превращаться в  $N_2O_4$ , но в условиях нитрозного процесса наличием в газе  $N_2O_4$  можно пренебречь.

При поглощении серной кислотой двуокиси азота образуются нитрозилсерная и азотная кислоты:

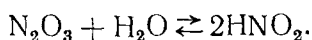


Поглощение  $NO_2$  серной кислотой идет медленнее, чем  $N_2O_3$  (эквимолекулярная смесь  $NO$  и  $NO_2$ ).

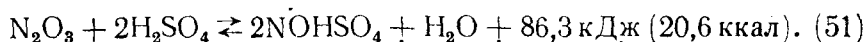
Азотистый ангидрид  $N_2O_3$  при комнатной температуре представляет собой газ. Он устойчив только при высоком давлении. Равновесие реакции образования азотистого ангидрида:



сдвигается вправо с повышением давления и понижением температуры. Соединяясь с водой,  $N_2O_3$  дает азотистую кислоту  $HNO_2$ , существующую лишь в водных растворах:



С серной кислотой  $N_2O_3$  образует нитрозилсерную кислоту  $NOHSO_4$  и воду:



**Абсорбция окислов азота.** Для уменьшения потерь окислов азота с отходящими газами они должны быть как можно полнее поглощены в абсорбционной башне.

Эквимолекулярное отношение  $NO$  и  $NO_2$  в газе является оптимальным условием процесса абсорбции окислов азота серной кислотой. Газ, содержащий только  $NO_2$ , абсорбируется вдвое медленнее, чем эквимолекулярная смесь  $NO$  и  $NO_2$ . Избыток  $NO$  по сравнению с содержанием  $NO$  в эквимолекулярной смеси практически не влияет на скорость абсорбции.

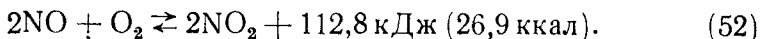
Содержание недиссоциированного  $N_2O_3$  в газах нитрозного процесса очень невелики. Несмотря на то, что  $N_2O_3$  находится при абсорбции в газах в диссоциированном виде (в виде эквимолекулярной смеси), принято говорить, что происходит абсорбция  $N_2O_3$ .

С повышением концентрации  $H_2SO_4$  и понижением температуры скорость абсорбции  $N_2O_3$  серной кислотой возрастает, так как в этих условиях уменьшается гидролиз нитрозилсерной кислоты. Увеличение скорости движения газа в башне и плотность орошения также положительно влияют на скорость абсорбции  $N_2O_3$ , однако эти факторы не являются определяющими.

Потери окислов азота с отходящими газами обусловлены давлением окислов азота над нитрозой, орошающей абсорбционную башню, а также зависят от дефектов аппаратного оформления (недостаточная поверхность насадки, неравномерное распределение орошения и пр.) и нарушения технологического режима (отклонения от эквимолекулярности смеси в окислительной башне).

### § 38. Реакция окисления окиси азота до двуокиси азота

Реакция окисления окиси азота до двуокиси азота является экзотермической:



При понижении температуры и повышении давления (что равнозначно повышению концентрации веществ, участвующих в газовых реакциях) равновесие этой реакции будет смещаться слева направо.

Для большинства гомогенных газовых реакций с повышением температуры скорость их возрастает. Реакция окисления NO до NO<sub>2</sub> является исключением из этого правила: с повышением температуры она замедляется, т. е. является аномальной реакцией. Это следует учитывать при проведении нитрозного процесса.

Как уже упоминалось, окислы азота лучше всего поглощаются серной кислотой в виде эквимолекулярной смеси NO + NO<sub>2</sub>. Недостаточное или избыточное окисление приводит к менее полной абсорбции и повышению потерь окислов азота с отходящими газами. Степень окисления окислов азота регулируют, изменяя время пребывания газа в окислительной башне (или режим работы производственных башен).

### § 39. Реакция окисления сернистого ангидрида двуокисью азота

Ни одна из многих существующих теорий процесса окисления сернистого ангидрида в серный не получила общего признания. Однако экспериментально установлено, что реакция



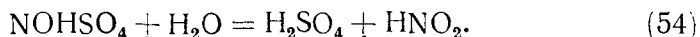
не идет в газовой фазе, т. е. абсолютно сухие сернистый ангидрид SO<sub>2</sub> и двуокись азота NO<sub>2</sub> не взаимодействуют друг с другом. Можно легко убедиться в том, что в присутствии даже весьма незначительных количеств паров воды эта реакция происходит. Например, если взять влажный сернистый ангидрид SO<sub>2</sub> и добавить к нему сухую двуокись азота (имеющую красно-бурую окраску), то быстро произойдет реакция, сопровождающаяся обесцвечиванием газовой смеси с образованием бесцветного NO и туманообразной кислоты (SO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O → H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Изучение этой реакции показало, что окисление SO<sub>2</sub> происходит в жидкой фазе и что нитроза, содержащая негидролизованную нитрозилсерную кислоту, не реагирует с SO<sub>2</sub>. Кроме того, нитрозилсерная кислота и продукты ее гидролиза не реагируют с кислородом, если нитроза содержит 75—92% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Из этого следует, что в жидкой фазе SO<sub>2</sub> окисляется продуктами гидролиза нитрозилсерной кислоты (в частности, HNO<sub>2</sub>). При этом степень окисления SO<sub>2</sub> тем выше, чем больше степень гидролиза нитрозилсерной кислоты.

## § 40. Состав и свойства нитрозы

*Нитрозой* называют растворы  $N_2O_3$  в водных растворах серной кислоты. Окислы азота с серной кислотой образуют нитрозилсерную кислоту [см. реакции (49) и (51)].

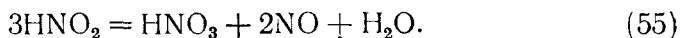
Нитрозилсерная кислота представляет собой бесцветные гигроскопичные кристаллы, расплывающиеся при соприкосновении с влажным воздухом. Температура кристаллизации нитрозы, применяемой в нитрозном процессе, повышается с увеличением содержания в ней  $N_2O_3$  (при одинаковой концентрации исходной серной кислоты).

При растворении окислов азота в безводной серной кислоте получается устойчивая нитрозилсерная кислота. В водных растворах серной кислоты она гидролизуеться с образованием серной и азотистой кислот:



Степень гидролиза увеличивается с понижением концентрации серной кислоты и повышением температуры. Например, при концентрации исходной кислоты 98%  $H_2SO_4$  степень гидролиза составляет 1,1%, а при исходной кислоте 57%  $H_2SO_4$  она равна 100%.

Если нитрозу получали растворением окислов азота в исходной серной кислоте, содержащей менее 73%  $H_2SO_4$ , то азотистая кислота, образующаяся по уравнению (54), распадается с образованием азотной кислоты и окиси азота:



Образование нитрозилсерной кислоты сопровождается выделением воды. Поэтому при получении нитрозы поглощением окислов азота ( $N_2O_3$  или  $NO + NO_2$ ) увеличивается количество воды в реагирующей системе, т. е. исходная серная кислота разбавляется образовавшейся по реакции водой.

Концентрация исходной серной кислоты, т. е. кислоты после удаления из нее всех окислов азота, в нитрозном процессе имеет большое значение. На заводах для получения нитрозы применяют хорошо охлажденную серную кислоту, содержащую 75—78%  $H_2SO_4$ .

Исходя из характера реакции поглощения  $N_2O_3$  серной кислотой (она обратимая и идет в правую сторону с выделением воды) было бы выгоднее для полноты поглощения окислов азота брать более концентрированную серную кислоту. Но полученная при этом нитроза плохо окисляет  $SO_2$ . Это объясняется тем, что  $SO_2$  окисляется окислами азота или азотистой кислотой, получаемой в результате гидролиза нитрозилсерной кислоты, содержащейся в нитрозе. В концентрированной исходной кислоте (с малым содержанием воды) гидролиз нитрозилсерной кислоты будет незначительным.

С изменением нитрозности серной кислоты, температуры и содержания в ней  $H_2SO_4$  изменяются ее физико-химические свойства. Так, степень гидролиза нитрозилсерной кислоты зависит от температуры и нитрозности кислоты. *Нитрозность* принято выражать

содержанием в нитрозе окислов азота в процентах в пересчете на  $N_2O_3$  или на  $HNO_3$ . Множитель для перехода от содержания  $N_2O_3$  к содержанию  $HNO_3$  равен  $2HNO_3 : N_2O_3 = (2 \cdot 63) : 76 = 1,66$ .

Нитрозность кислоты в башенной сернокислотной системе колеблется в широких пределах и достигает 10%  $N_2O_3$  и больше. Реакционная способность нитрозы при одном и том же содержании в ней  $H_2SO_4$  также зависит не только от нитрозности, но и от температуры. Для интенсивной переработки сернистого ангидрида необходимо сочетать высокую нитрозность, повышение температуры и разбавление кислоты водой для увеличения степени гидролиза  $NOHSO_4$ .

С изменением нитрозности кислоты и содержания в ней  $H_2SO_4$  значительно изменяется температура ее кристаллизации, что следует учитывать при эксплуатации нитрозных установок. Ниже приведена температура кристаллизации нитрозы ( $^{\circ}C$ ), полученной из 65 и 75%-ной исходной серной кислоты при различной нитрозности (%  $N_2O_3$ ):

Концентрация $H_2SO_4$ , % . . . . .	65	75
Содержание $N_2O_3$ , %:		
5 . . . . .	-45	-35
10 . . . . .	-17	-18
15 . . . . .	+4	-8
20 . . . . .	—	+6

Плотность кислоты с повышением ее нитрозности несколько увеличивается. Равновесное давление окислов азота над нитрозой увеличивается с повышением нитрозности и температуры. На рис. 80 показана зависимость плотности нитрозы при  $20^{\circ}C$  от содержания в ней окислов азота (в пересчете на  $HNO_3$ ). Приводим пример пользования этой номограммой.

Надо определить по плотности нитрозы ( $1,74 \text{ г/см}^3$ ) и нитрозности кислоты (9,5%) при  $20^{\circ}C$  плотность и концентрацию серной кислоты. Для решения этой задачи из точки  $C$ , соответствующей плотности  $1,740 \text{ г/см}^3$ , проводим линию  $CD$ , параллельную оси абсцисс, а из точки  $D$ , соответствующей 9,5%  $HNO_3$ , — линию  $DN$ , параллельную оси ординат. От точки пересечения линий  $CD$  и  $DN$  проводим линию  $DE$ , параллельную ближайшей наклонной, до пересечения с осью ординат. Точка  $E$  пересечения этих линий соответствует плотности исходной кислоты  $1,735 \text{ г/см}^3$  или концентрации ее 80,7%  $H_2SO_4$ .

Растворимость  $NO$  в водных растворах серной кислоты при давлении 760 мм рт. ст. и комнатной температуре составляет всего тысячные доли процента. Растворимость  $NO$  в нитрозе больше; она понижается с увеличением температуры и повышается с увеличением концентрации нитрозилсерной кислоты и исходной серной кислоты:

Концентрация $NOHSO_4$ , % . . . . .	2	4	6	8	10
Растворимость $NO$ , %, в $H_2SO_4$ :					
75%-ной . . . . .	0,04	0,11	0,17	0,26	0,28
92%-ной . . . . .	0,08	0,19	0,28	0,31	0,32

Растворимость  $N_2O_3$  в водных растворах серной кислоты пропорциональна давлению окислов азота и понижается с увеличением температуры (табл. 9).



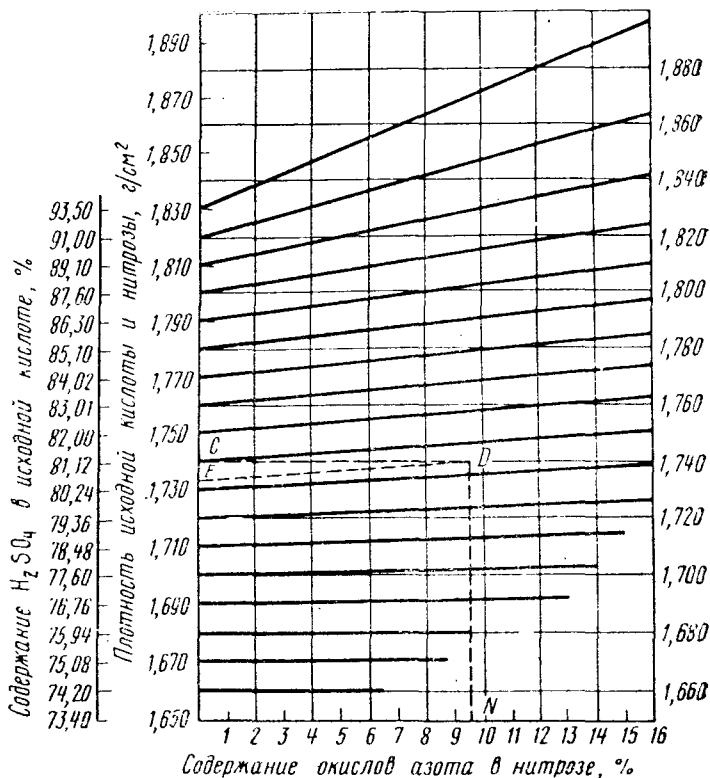


Рис. 80. Зависимость плотности нитрозы при 20° С от содержания в ней окислов азота (в пересчете на  $\text{HNO}_3$ )

Таблица 9. Зависимость отношения парциального давления окислов азота  $P_{\text{N}_2\text{O}_3}$  (в мм рт. ст.) к содержанию  $\text{N}_2\text{O}_3$  в нитрозе (в %) от температуры и концентрации исходной серной кислоты

Температура, °С	Отношение $P_{\text{N}_2\text{O}_3}$ к содержанию $\text{N}_2\text{O}_3$ при концентрации исходной кислоты, % $\text{H}_2\text{SO}_4$				
	71,6	73,4	76,7	82	90
30	0,64	0,50	0,36	0,096	0,090
40	1,08	1,26	0,54	0,194	0,130
50	1,82	2,02	0,82	0,26	0,20
60	3,44	3,03	1,36	0,41	0,34
70	5,16	4,04	2,10	0,52	0,44
80	7,52	5,30	2,02	0,78	0,64
90	10,40	7,04	4,18	1,20	0,90
100	14,70	9,32	6,00	1,68	1,18
110	—	12,08	7,64	2,44	1,46
120	—	15,90	9,64	3,42	2,02
130	—	19,90	11,80	4,50	2,62
140	—	26,20	14,56	5,74	3,28
150	—	33,8	19,80	7,04	4,10

При растворении газообразного  $N_2O_3$  в серной кислоте выделяется тепло, причем с повышением концентрации серной кислоты тепловой эффект увеличивается. Растворение кристаллической нитрозилсерной кислоты в водных растворах серной кислоты происходит с поглощением тепла.

Вязкость нитрозы повышается с повышением содержания нитрозилсерной кислоты и уменьшается с повышением температуры.

**Абсорбция сернистого ангидрида нитрозой.** В нитрозном процессе окисление сернистого ангидрида до серного протекает в жидкой фазе и, следовательно, происходит только после абсорбции  $SO_2$  нитрозой. Поэтому скорость абсорбции  $SO_2$  нитрозой является одним из определяющих факторов скорости нитрозного процесса получения серной кислоты.

Зависимость скорости абсорбции  $SO_2$  нитрозой от концентрации исходной кислоты приведена на рис. 81. Кривая имеет максимум, соответствующий концентрации исходной кислоты 57%  $H_2SO_4$ . При этой концентрации происходит полный гидролиз нитрозилсерной кислоты, что и способствует более полной абсорбции  $SO_2$  нитрозой. Повышение содержания  $H_2SO_4$  в нитрозе сверх 57% уменьшает гидролиз нитрозилсерной кислоты, что снижает скорость процесса абсорбции  $SO_2$ . Понижение концентрации исходной кислоты ниже 57% вызывает, по-видимому, уменьшение содержания  $HNO_2$  в нитрозе, определяющего скорость окисления  $SO_2$ .

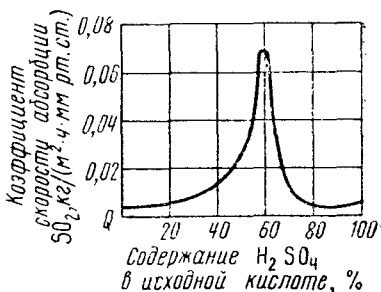


Рис. 81. Зависимость скорости абсорбции  $SO_2$  нитрозой от концентрации исходной кислоты

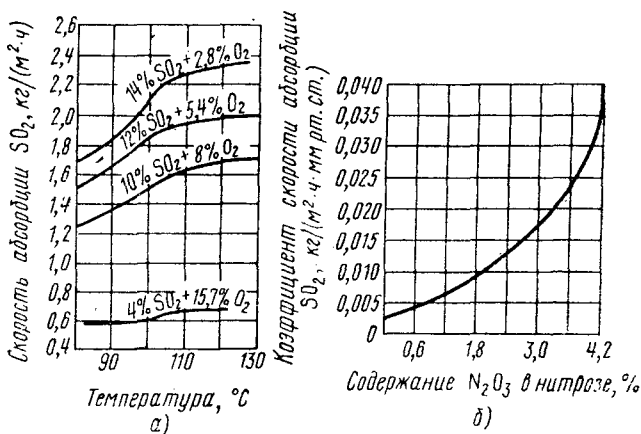


Рис. 82. Зависимость скорости абсорбции  $SO_2$  нитрозой от температуры для газа различного состава (а) и от содержания  $N_2O_3$  в нитрозе (б)

Скорость абсорбции нитрозой  $\text{SO}_2$  увеличивается с повышением температуры, а также с повышением содержания  $\text{N}_2\text{O}_3$  в нитрозе (рис. 82).

В нитрозном процессе концентрации  $\text{SO}_2$  и  $\text{O}_2$  изменяются в узких пределах, поэтому изменение содержания сернистого ангидрида и кислорода существенного влияния на скорость абсорбции  $\text{SO}_2$  нитрозой не оказывает.

**Денитрация.** Денитрацией называют удаление окислов азота из нитрозы. При высоком содержании окислов азота в серной кислоте ухудшается ее качество и повышается потеря окислов азота.

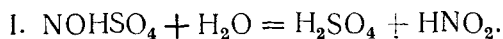
Денитрация серной кислоты проводится в денитрационной башне. Скорость денитрации уменьшается с повышением ее концентрации и увеличивается с возрастанием температуры. С увеличением содержания  $\text{SO}_2$  в газе скорость денитрации повышается вследствие возрастания скорости окисления  $\text{SO}_2$  и образования  $\text{NO}$ , плохо растворимой в серной кислоте. Повышение содержания кислорода в газе несколько замедляет процесс, так как  $\text{NO}$  окисляется до  $\text{NO}_2$  и образующаяся смесь окислов азота лучше растворяется в серной кислоте.

#### § 41. Химизм процесса образования серной кислоты при помощи окислов азота

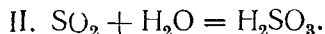
Нитрозный процесс существует более 250 лет, однако у исследователей и технологов нет единого мнения по поводу его химизма. Считается, что при образовании серной кислоты процессы протекают в жидкой фазе.

Схематически образование серной кислоты в нитрозном башенном процессе можно представить следующим образом.

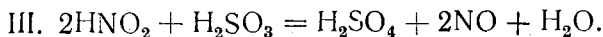
Содержащаяся в нитрозе нитрозилсерная кислота  $\text{NOHSO}_4$ , поданная вместе с водой на орошение первых по ходу сернистого газа башен, подвергается гидролизу с образованием серной и азотистой кислот:



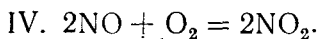
Сернистый ангидрид, поступивший в башни из печного отделения, при взаимодействии с водой образует сернистую кислоту:



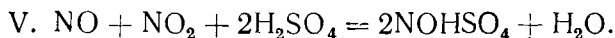
Образовавшиеся по реакциям I и II азотистая и сернистая кислоты, взаимодействуя между собой, дают серную кислоту, окись азота и воду:



Таким образом сернистый ангидрид печного газа перерабатывается в серную кислоту. Чтобы вернуть окись азота, выделяющуюся по реакции III, обратно в процесс окисления сернистого ангидрида, необходимо половину всего количества окиси азота окислить до  $\text{NO}_2$ , т. е. получить эквимолекулярную смесь  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$ . Окисление  $\text{NO}$  до  $\text{NO}_2$  идет по реакции



Полученную стехиометрическую (эквимолекулярную) смесь NO и NO<sub>2</sub> (N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) поглощают серной кислотой, при этом образуется нитрозилсерная кислота:



Нитрозилсерная кислота возвращается обратно в реакцию I.

#### Контрольные вопросы

1. В чем сущность нитрозного способа получения серной кислоты?
2. Каковы отличительные черты нитрозного способа по сравнению с контактным?
3. Какие окислы азота вы знаете?
4. Назовите оптимальные условия абсорбции окислов азота серной кислотой.
5. Что такое нитрозо?
6. Как происходит гидролиз нитрозилсерной кислоты при содержании в исходной серной кислоте более 73% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>?
7. Как влияют на скорость абсорбции SO<sub>2</sub> нитрозой температура, концентрация исходной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, содержание в нитрозе N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>?

## ПРОИЗВОДСТВО СЕРНОЙ КИСЛОТЫ НИТРОЗНЫМ СПОСОБОМ В БАШЕННЫХ СИСТЕМАХ

### § 42. Краткие исторические сведения

В небольших количествах серную кислоту получали разложением железного купороса, откуда и произошло название «купоросное масло», которым иногда и сейчас называют 92—94%-ную серную кислоту.

С начала XIX в. камерные системы, работающие по непрерывному методу, получили широкое распространение во многих странах. Однако камерные системы работали с малой интенсивностью, т. е. с небольшим съемом серной кислоты с 1 м<sup>3</sup> объема камерной системы в сутки (6—7 кг H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

В 1827 г. Гей-Люссак построил первую орошаемую серной кислотой башню для улавливания окислов азота, что значительно уменьшило расход селитры в производстве серной кислоты в камерных системах. В начале 60-х гг. прошлого века Гловер предложил башню для денитрации нитрозы, получаемой в башнях Гей-Люссака, т. е. для обратного выделения из нее окислов азота. В башнях Гловера денитрацию нитрозы стали осуществлять действием на нее горячего сернистого газа и воды, при этом одновременно сернистый ангидрид частично перерабатывался (окислялся).

Из практики и анализа работы камерных систем было видно, что переработка SO<sub>2</sub> в серную кислоту в единице объема башни Гловера идет во много раз интенсивнее, чем в камерах. Далее было установлено, что в башне Гловера окисление SO<sub>2</sub> происходит в основном в жидкой фазе. Отсюда следовало, что переработка SO<sub>2</sub> в серную кислоту в жидкой фазе в башне Гловера протекает быстрее, чем в газовой фазе в объеме камер, и кислота получается более концентрированная (75%-ная). Все это показало целесообразность переработки сернистого газа в башнях с орошаемой насадкой и замены камер в камерных системах башнями. Первая башенная система была построена Оплем в 1907 г., а с 1923 г. башенная система Петерсена получила распространение в ряде стран, в том числе и в нашей стране.

### § 43. Принципиальная схема производства серной кислоты в башенных системах

Принципиальная технологическая схема башенной системы приведена на рис. 83.

Процесс производства серной кислоты в башенных системах состоит из следующих стадий:

- 1) получение сернистого газа (на схеме не показано),
- 2) поглощение сернистого ангидрида нитрозой,
- 3) окисление сернистого ангидрида нитрозой в жидкой фазе,

- 4) освобождение нитрозы от окислов азота (денитрация),
- 5) окисление выделившихся окислов азота кислородом в газовой фазе,
- 6) поглощение окислов азота серной кислотой (образование нитрозы).

В башне 1, называемой *денитрационной*, протекают практически три процесса. В соответствии с этим башню можно разделить по высоте на три зоны. В нижней зоне происходит упаривание серной кислоты, в средней — разбавление кислоты, испарившейся из нижней зоны, водой и выделение окислов азота, в верхней зоне — разбавление нитрозы парами воды, поступившими из средней зоны. При этом частично окисляется растворенный в нитрозе  $\text{SO}_2$  и образуется серная кислота. Около  $\frac{1}{3}$  кислоты, вытекающей из первой башни, выдается в виде продукции, а остальная кислота поступает на башню 4 для поглощения окислов азота.

Продукционная кислота загрязнена мышьяком, селеном и огарковой пылью, поступающими в первую башню с обжиговым газом.

Несмотря на то что продукция отводится только из первой башни, основное ее количество (70—80%) образуется в башне 2, называемой *продукционной*. Здесь протекают процессы абсорбции сернистого ангидрида нитрозой, окисления его до серного ангидрида и получения серной кислоты.

Основная часть окислов азота, выделившихся при окислении  $\text{SO}_2$ , поступает в *окислительную башню 3* (часть окислов поглощается нитрозой в верхней части башни 2). Процесс ведут таким образом, чтобы соотношение между  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$  было наиболее благоприятным для их поглощения в башне 4. Регулируют процесс при помощи обводного газопровода (байпаса).

Так как при охлаждении обжигового газа и образовании серной кислоты выделяется большое количество тепла, кислота, вытекающая из башен 1 и 2, охлаждается в холодильниках 5.

Окислы азота, уходящие с выхлопными газами, возмещаются подачей азотной кислоты в продукционную башню. Вода, необходимая для образования серной кислоты, подается в денитрационную и продукционную башни.

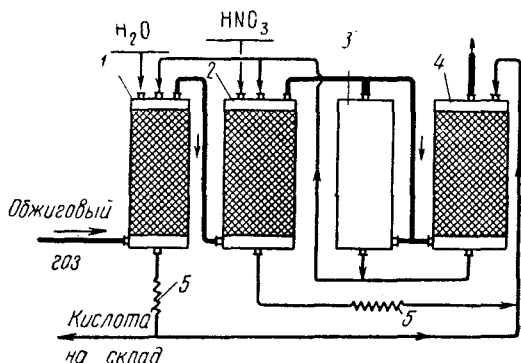


Рис. 83. Принципиальная схема башенной системы:

1 — денитрационная башня; 2 — продукционная башня; 3 — окислительная башня; 4 — абсорбционная башня; 5 — холодильники кислоты

#### § 44. Технологический режим работы башенной системы

При окислении сернистого ангидрида в башенном процессе протекают многие химические реакции, осложняющие этот процесс. Оптимальный режим определяется наиболее выгодным соотношением всех протекающих реакций.

Важным условием в башенном процессе является постоянство объема газовой смеси и концентрации в ней сернистого ангидрида, для поддержания которого должны быть устранены подсосы воздуха и соблюдена герметичность аппаратуры.

**Количество башен и схема орошения.** Процесс переработки сернистого ангидрида башенным способом включает две основные стадии: окисление  $\text{SO}_2$  и получение серной кислоты и абсорбция окислов азота из отходящих газов.

Каждая из стадий нитрозного способа состоит из ряда процессов, осуществляемых в нескольких башнях. Строго разграничить процессы в башнях нельзя, так как в каждой из них наряду с основными процессами протекают побочные. Например, в первой башне вместе с денитрацией серной кислоты возможно частичное окисление сернистого ангидрида. Во второй башне одновременно с окислением  $\text{SO}_2$  и окислов азота происходит абсорбция последних орошающей кислотой. В абсорбционных башнях поглощение окислов азота сопровождается их окислением.

Теоретически возможна такая башенная система, в которой все процессы протекали бы в одной башне. Однако это может быть осуществлено только при автоматическом регулировании процесса, иначе отдельные нарушения будут оказывать сильное влияние на технологический режим такой системы.

С увеличением количества башен технологический режим становится более устойчивым. Это особенно важно при повышении интенсивности системы, т. е. количества кислоты (в кг в пересчете на 100%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), получаемой в сутки с единицы ( $\text{м}^3$ ) суммарного объема всех башен.

Башенная система может состоять из пяти, шести, семи и даже восьми башен. Наиболее распространена семибашенная система (рис. 84). Она отличается от системы, показанной на рис. 83, наличием двух продукционных и трех абсорбционных башен. Установка второй продукционной башни позволяет получить кислоту с минимальным содержанием окислов азота (0,03%), а в башне 2 получается менее денитрированная серная кислота (содержит до 0,5% окислов азота), подаваемая на орошение в башню 7. Такое относительно высокое содержание окислов азота не влияет существенно на их абсорбцию. Концентрация серной кислоты во второй продукционной башне больше, чем в первой, что увеличивает степень абсорбции окислов азота в последней башне.

Окисление  $\text{SO}_2$  во второй продукционной башне 3 протекает с большой скоростью, так как эта башня орошается концентрированной нитрозой.



Схема орошения зависит от технологического режима и количества башен в системе. Схема орошения семибашенной системы (см. рис. 84) характеризуется тем, что концентрированная и денитрированная серная кислота из башни-концентратора 2 подается на орошение последней абсорбционной башни 7, благодаря чему достигается высокая степень поглощения окислов азота. Из башни 5 кислота с максимальным содержанием окислов азота орошает производственные башни 2 и 3, что способствует высокой скорости окисления сернистого ангидрида.

**Плотность орошения и концентрация орошающей кислоты.**  
Плотность орошения<sup>1</sup> должна быть такой, чтобы при минимальном расходе электроэнергии обеспечивалась достаточная смачиваемость насадки. В производственных условиях плотность орошения обычно составляет 10—15 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·ч), что несколько выше оптимального значения, но по сечению башни позволяет уменьшить неравномерность распределения кислоты.

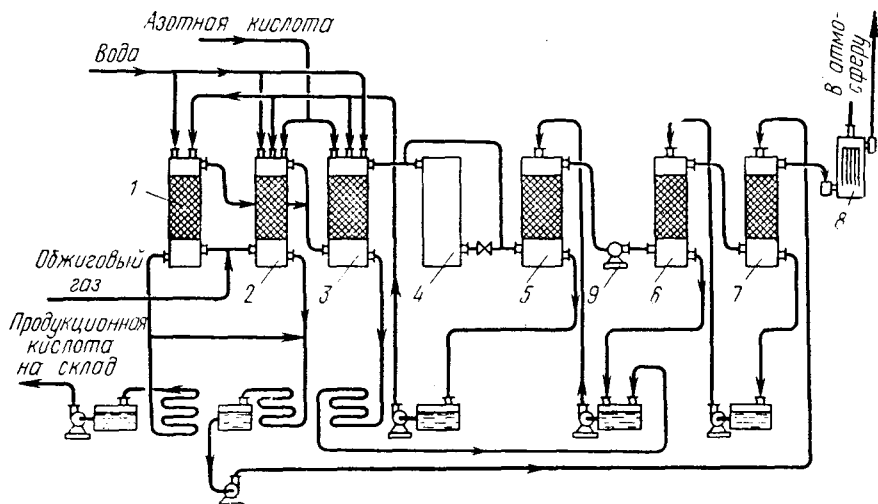


Рис. 84. Схема современной семибашенной системы:

1 — денитрационная башня (денитратор); 2 — первая производственная башня (концентратор); 3 — вторая производственная башня; 4 — полая окислительная башня (окислительный объем); 5—7 — абсорбционные башни (абсорберы); 8 — электрофильтр; 9 — хвостовой вентилятор

Кроме плотности орошения, процесс характеризуют также *кратностью орошения*, т. е. отношением общего количества кислоты, подаваемой на все башни, к количеству готовой продукции. Кратность орошения обычно составляет 30—50.

Кислота, орошающая башни, циркулирует в едином общем цикле: из абсорбционных башен она поступает на орошение производственных башен, затем часть кислоты поступает на орошение пос-

<sup>1</sup> Количество кислоты, орошающей единицу площади поперечного сечения башни в единицу времени, м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·ч).

ледней абсорбционной башни, а накапливающийся в системе избыток кислоты перекачивают на склад готовой продукции. Согласно ГОСТ концентрация башенной кислоты должна быть не менее 75%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . При повышении концентрации кислоты в денитрационной башне снижается степень денитрации кислоты, а в производственных башнях уменьшается скорость окисления  $\text{SO}_2$ . При понижении же концентрации кислоты ухудшаются условия абсорбции окислов азота и усиливается коррозия аппаратуры.

Для получения более концентрированной продукции денитрационную башню следует орошать небольшим количеством кислоты. При соприкосновении с горячим обжиговым газом кислота нагревается и упаривается до 90—91%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , но это усложняет процесс.

**Температура и нитрозность кислоты.** Чем выше температура и нитрозность кислоты, тем больше скорость абсорбции сернистого ангидрида нитрозой. Однако производственные башни орошаются кислотой, поступающей из абсорбционных башен, в которых аналогичное изменение условий (повышение температуры и нитрозности кислоты) ухудшает процесс. Поэтому следует подбирать оптимальные температуру и нитрозность орошающих кислот.

Температура кислоты, орошающей последнюю абсорбционную башню, не должна превышать 40°С. Температура кислоты, орошающей первую абсорбционную башню, несколько выше (45—55°С). На выходе из башни (в результате выделения тепла при абсорбции окислов азота и конденсации паров воды) кислота разогревается до 60—75°С и поступает на орошение денитрационной и производственных башен. Температура кислоты, вытекающей из денитрационной башни, возрастает с повышением температуры обжигового газа и концентрации производственной кислоты.

Нитрозность кислоты, орошающей производственные башни, должна быть достаточной для того, чтобы обеспечить переработку поступающего сернистого газа до остаточного содержания  $\text{SO}_2$  в газе, выходящем из последней производственной башни, не более 0,2%. В современных башенных системах нитрозность кислоты составляет 15—16% в пересчете на  $\text{HNO}_3$ . Более высокая нитрозность приводит к потерям окислов азота с отходящими газами, более низкая снижает степень окисления  $\text{SO}_2$ .

Оборот кислоты в системе (количество орошающей кислоты), а также температура и нитрозность орошающей кислоты определяют *оборот азота* в системе, т. е. количество окислов азота (в кг на 1 т продукции), выделяющихся в газовую фазу в производственной зоне. В башенных системах интенсивностью 200—250 кг/м<sup>3</sup> в сутки азотооборот составляет 700—900 кг/т. Увеличение азотооборота, т. е. чрезмерное повышение температуры или нитрозности кислоты, приводит к ухудшению работы абсорбционных башен.

Содержание окислов азота ( $\text{NO} + \text{NO}_2$ ) в газе, выходящем из последней производственной башни, составляет 8—10 объемн. % (не более 12%).

Основное количество  $\text{SO}_2$  перерабатывается в башнях 1 и 2 (см. рис. 84), а наибольшее количество окислов азота газ содержит

в средней части продукционной башни 3. В нижней части этой башни преобладает процесс переработки  $\text{SO}_2$ , сопровождающийся выделением окислов азота в газовую фазу. В верхней части башни происходит в основном абсорбция окислов азота, поэтому содержание их в газовой фазе начинает уменьшаться.

**Подготовка окислов азота к абсорбции.** Процесс абсорбции окислов азота ускоряется, если сначала окислить  $\text{NO}$  до  $\text{NO}_2$ , а затем провести абсорбцию смеси  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2(\text{N}_2\text{O}_3)$ . При одновременном проведении этих процессов снижается содержание в газе окислов азота, что замедляет процессы их абсорбции и окисления остальной части  $\text{NO}$ .

Окислы азота окисляются в полый башне, снабженной байпасом, что позволяет регулировать степень их окисления. Процесс окисления продолжается и в абсорбционных башнях, поэтому во избежание переокисления в окислительном объеме окисляют до  $\text{NO}_2$  меньше  $\text{NO}$ , чем это соответствует эквимолекулярной смеси.

Иногда вместо полый башни устанавливают башню с насадкой, орошаемую 50—60%-ной кислотой с нитрозностью, препятствующей поглощению окислов азота из газа. Преимущество применения этой башни заключается в том, что в ней продолжается процесс переработки  $\text{SO}_2$  и охлаждается газовая смесь, а это улучшает абсорбцию окислов азота. Однако башня с насадкой значительно дороже полый. Кроме того, к ней требуется еще и система орошения с насосом и холодильником из свинца.

Можно обойтись вообще без окислительной башни, если в продукционных башнях создать такой режим (температуру и нитрозность кислоты), чтобы в последней из этих башен обеспечивалась необходимая степень окисления  $\text{NO}$ .

**Обезвреживание отходящих газов.** После абсорбционных башен в газе остается до 0,25% ( $4,7 \text{ г/м}^3$ ) окислов азота, которые должны быть уловлены как по санитарным, так и по экономическим соображениям. Для улавливания газов в систему включают *санитарную башню*, орошаемую «на себя» концентрированной серной кислотой, которая поступает со стороны или из денитрационной башни.

Брызги, содержащиеся в газе после орошаемых башен, улавливаются в конце системы в циклонах-брызгоуловителях. Туман серной кислоты, образующийся в денитрационной и первой продукционной башнях в количестве около  $5 \text{ г/м}^3$ , выделяется в электрофильтрах. На одном из заводов электрофильтр размещен на верхней части санитарной башни, т. е. электрофильтр и санитарная башня совмещены.

Газы с содержанием  $\text{SO}_2$  не более 0,2% выбрасываются в атмосферу без специальной очистки.

## § 45. Аппараты башенной системы

**Башни.** Основными аппаратами башенных систем являются башни (скрубберы), заполненные насадкой. Их размеры зависят от производительности систем. Диаметр и высота башни достигают соответственно 5,5 и 16 м.

Башни изготовляют из стали, в качестве футеровки используют андезит, бештаунит или керамику. В денитрационной и продукционной башнях футеровка имеет большую толщину, чем в других башнях, так как в эти башни поступает газ с наиболее высокой температурой. Крышки башен делают из армированного кислотоупорного бетона. Газоходы, соединяющие башни, футеруют кислотоупорной керамикой.

Для лучшего контакта газа с орошающей кислотой башни заполняются насадкой, а в полых башнях создаются условия для достаточного распыливания орошающей кислоты. Насадка в процессе работы засоряется, и для снижения сопротивления ее периодически промывают водой. Если промывка не дает результатов, насадку заменяют.

Для распределения орошающей кислоты по сечению башни применяют *центробежные разбрызгиватели*, устанавливаемые на крышке башни. В таких разбрызгивателях на вращающуюся звездочку из камеры льется серная кислота, разбрызгиваемая под действием центробежной силы. Чем длиннее ребро луча звездочки, тем дальше разбрызгивается кислота.

В последние годы в нитрозном процессе стали широко применять *механические форсунки*. Они проще, чем центробежные разбрызгиватели, и вероятность засорения их меньше.

**Холодильники кислоты.** Для отвода тепла реакции и охлаждения газа служат, как и в контактном процессе, холодильники кислоты. Они бывают *погружные* и *оросительные*, причем оросительным сейчас отдается предпочтение. Погружные и оросительные холодильники башенных систем практически ничем не отличаются от погружных и оросительных холодильников контактных систем.

Для охлаждения кислоты, вытекающей из денитрационной башни, применяют *змеевики* из свинца или других кислотостойких материалов. Для кислоты других башен ставят холодильники из стальных цельнотянутых труб.

*Стальные или чугунные холодильники*, применяемые в башенных процессах, предварительно пассивируют нитрозой, при этом на поверхности металла создается защитная пленка, предотвращающая коррозию.

*Циркуляционные сборники* для разбавленной серной кислоты — стальные футерованные, для нитрозы — стальные без футеровки. Часто применяют горизонтальные цилиндрические сборники (как и в контактных системах). Сборники кислоты устанавливают на некоторой высоте от фундамента так, чтобы легко можно было осматривать и ремонтировать устройства для спуска кислоты.

*Напорные баки* размещены над башнями. Они закрыты крышками и снабжены измерителями количества кислоты.

**Ввод в систему окислов азота.** В нитрозном процессе неизбежны потери окислов азота с продукционной кислотой, выхлопными газами, через неплотности аппаратуры и т. д. Эти потери восполняют путем ввода в систему азотной кислоты.

Чтобы уменьшить возможную коррозию стали цистерн при перевозке азотной кислоты, к ней добавляют до 8% концентрированной серной кислоты. Такую смесь называют *меланжем*. Меланж хранят на заводе в стальных футерованных герметически закрытых резервуарах. На производственные башни меланж подается из небольших стальных бачков, футерованных кислотоупорными плитками.

Иногда окислы азота получают из аммиачной воды путем окисления аммиака на раскаленной платиновой сетке до NO.

#### § 46. Извлечение селена из башенной кислоты

Селен в производстве серной кислоты нитрозным способом выделяют по схеме, приведенной на рис. 85. Производственную башенную кислоту подают в приемный бак 2, откуда перекачивают в насадочную башню-реактор 1, которая включена параллельно дени-

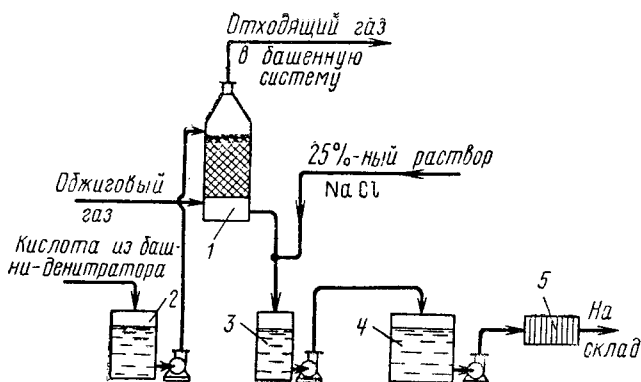


Рис. 85. Схема извлечения селена в производстве серной кислоты нитрозным способом:

1 — башня-реактор с кольцевой насадкой; 2 — приемный бак; 3 — промежуточный бак; 4 — отстойник; 5 — фильтр-пресс

трационной и концентрационной башням. Через башню 1 проходит обжиговой газ, и орошающая насадку кислота насыщается сернистым ангидридом. По выходе из башни-реактора кислота поступает в промежуточный бак 3, в который вводят 25%-ный водный раствор хлорида натрия. Отсюда кислоту направляют в отстойник 4, в котором она отстаивается в течение 4 ч. При взаимодействии NaCl с серной кислотой в баке образуется хлористый водород HCl, что способствует восстановлению селена. Из отстойника кислоту перекачивают в чугунный фильтр-пресс 5 для фильтрования через поливинилхлоридную ткань.

В опытно-промышленной установке, смонтированной по описанной схеме, степень восстановления селена составила около 95%, расход хлорида натрия на 1 т серной кислоты около 1 кг, обжигового газа от 15 до 30 м<sup>3</sup>.

## § 47. Усовершенствование производства башенной кислоты

Основными показателями работы башенной системы являются интенсивность, расход азотной кислоты и себестоимость кислоты.

Наиболее высокая интенсивность башенных систем достигает  $250 \text{ кг/м}^3$  в сутки.

Расход азотной кислоты не только существенно влияет на себестоимость серной кислоты, но и определяет общую культуру ведения башенного процесса. Расход азотной кислоты составляет 9—10, но может быть снижен до 7—8 кг/т.

Интенсивность башенных систем определяется взаимосвязью процессов окисления  $\text{SO}_2$  и абсорбции окислов азота, на которые по-разному влияют повышение температуры и нитрозности орошающих кислот.

Дальнейшее совершенствование нитрозного процесса направлено на разработку оптимального технологического режима и создание более совершенных аппаратов. В настоящее время рекомендуется использовать вместо башен с насадкой полые башни, оборудованные распыливающими форсунками. Процессы в них протекают с большей скоростью, следовательно, такие башни более экономичны.

При получении башенной серной кислоты из природной серы большой эффект достигается при установке перед первыми башнями контактного аппарата с одним кипящим слоем катализатора. В него подают 50—70% обжигового газа. При этом часть серной кислоты получается в виде 93—95%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и значительно снижаются потери окислов азота с отходящими газами, так как последняя абсорбционная башня орошается более концентрированной серной кислотой. Такая система называется *контактно-башенной*.

### Контрольные вопросы

1. Как влияет на денитрацию повышение температуры и концентрации серной кислоты?
2. Как производится подготовка окислов азота к абсорбции?
3. Какие плотность орошения и концентрация серной кислоты приняты в нитрозном процессе?
4. Зачем в нитрозном процессе вводят в систему азотную кислоту?
5. Что такое меланж?
6. Каковы особенности контактно-башенной системы?



## КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

При осушке газов, концентрировании азотной кислоты и во многих процессах органического синтеза в качестве водоотнимающего средства используют серную кислоту. Эту кислоту возвращают в производство в разбавленном виде; для повторного применения ее необходимо концентрировать.

Используемая как водоотнимающее средство серная кислота загрязняется различными примесями (азотной кислотой, нитросоединениями, углеводородами). Поэтому перед концентрированием ее очищают. Если этого сделать невозможно, то разбавленную кислоту непосредственно применяют для производства суперфосфата или расщепляют для получения  $\text{SO}_2$ .

Процесс концентрирования серной кислоты состоит в удалении из нее части влаги при нагревании горячими газами. Используя тепло обжигаемого газа в башенной системе, также можно получить более концентрированную серную кислоту (выше 75%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Применение такой кислоты в контактной системе позволяет увеличить выпуск олеума в два раза.

Если башенная кислота передается далее на концентрирование, то уменьшают количество кислоты, подаваемой на орошение первой денитрационной башни с тем, чтобы ее температура на выходе из башни достигала  $200^\circ\text{C}$ . В этих условиях в нижней части денитратора серная кислота интенсивно упаривается, в результате чего ее концентрация повышается.

При нагревании водных растворов серной кислоты изменяются составы жидкой и газовой фаз (см. рис. 3). Так, давление паров воды над нагретой разбавленной серной кислотой увеличивается, а содержание их в кислоте уменьшается (кислота при этом концентрируется). С возрастанием температуры и концентрации кислоты увеличивается и содержание паров  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в газовой фазе. Состав газовой и жидкой фаз над 98,3%-ной кислотой одинаков. Следовательно, путем упаривания нельзя получить серную кислоту концентрацией выше 98,3%.

### § 48. Способы концентрирования

Существует два способа концентрирования серной кислоты. Первый способ характеризуется тем, что топочные газы отдают свое тепло кислоте при непосредственном соприкосновении с ней. Этот способ называется *концентрированием при непосредственном соприкосновении горячих газов с кислотой*.

При втором способе концентрирование проводят в аппаратах, в которых тепло, получаемое от топочных газов, передается серной кислоте через стенку аппарата. Этот способ называется *концентрированием с внешним обогревом*. Для концентрирования кислоты по первому способу применяют полые или насадочные башни, орошаемые подлежащей концентрированию кислотой, барботажные кон-



центраторы и трубы Вентури, для концентрирования по второму способу — дефлегматоры, в которых производится кипячение кислоты в реторте с отводом паров  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в дефлегматорную колонну, где происходит ее концентрирование.

Аппараты для концентрирования по первому способу обладают следующими преимуществами: в них создаются хорошие условия для теплообмена и кислота не доводится до кипения. Расход топлива на концентрирование снижается. Кроме того, при движении газов над поверхностью серной кислоты интенсивно удаляются выделяющиеся пары воды, что способствует ускорению процесса концентрирования. В аппаратурном оформлении и в подборе соответствующих материалов для изготовления аппараты этого типа также имеют преимущества. Их недостатки — частичное загрязнение серной кислоты топочными газами, что вызывает необходимость применять в топках высококачественное топливо (кокс, мазут, антрацит, горючие газы), дающее более чистые продукты горения.

Аппараты для концентрирования с внешним обогревом обладают тем преимуществом, что в них получается кислота с концентрацией до 98%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (чего нельзя достичь в аппаратах с непосредственным соприкосновением газа и кислоты). В этих аппаратах топочные газы не соприкасаются с серной кислотой и не загрязняют ее в процессе концентрирования, поэтому в их топках можно сжигать низкосортное топливо. Однако эти аппараты имеют существенный недостаток, заключающийся в сложности подбора таких материалов, которые одновременно обладали бы большой стойкостью к горячей серной кислоте, теплопроводностью и были бы термически стойкими. Кроме того, в этих аппаратах увеличивается расход топлива, так как коэффициент теплопередачи через стенку меньше, чем при непосредственном соприкосновении газа и концентрируемой жидкости.

Концентрирование серной кислоты проводят в настоящее время обоими способами.

#### § 49. Физико-химические основы процесса концентрирования

При нагревании водных растворов серной кислоты состав получающейся газовой фазы и состав жидкой фазы неодинаковы — газовая фаза содержит больше воды, чем жидкая (см. рис. 3). Поэтому при нагревании водных растворов серной кислоты в газовую фазу переходит больше паров воды, чем серной кислоты, в результате чего концентрация  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в растворе повышается. Соотношение концентрации серной кислоты в газовой и в жидкой фазах может быть рассчитано по значениям общего давления паров и давления насыщенного пара серной кислоты и водяных паров [см. уравнение (11) и значения коэффициентов  $A$  и  $B$ , стр.].

Из рис. 3 следует, что с повышением концентрации серной кислоты разность между содержанием  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в жидкой газовой фа-

зах уменьшается. Так, если пары над 80%-ной серной кислотой содержат только следы  $H_2SO_4$ , то над 90%-ной серной кислотой концентрация  $H_2SO_4$  в парах составляет примерно 10%, а над 98,3%-ной серной кислотой состав жидкой и газовой фаз одинаков. Отсюда следует, что при упаривании серной кислоты ее концентрация постепенно повышается до 98,3%  $H_2SO_4$  и при дальнейшем нагревании остается постоянной. Таким образом, упарить серную кислоту до концентрации выше 98,3%  $H_2SO_4$  невозможно.

Состав газовой фазы над серной кислотой, имеющей концентрацию более 98,3%  $H_2SO_4$  (т. е. над моногидратом и олеумом), также отличается от состава жидкой фазы; газовая фаза содержит больше  $H_2SO_4$  или  $SO_3$ , чем жидкая фаза. Поэтому в процессе упаривания высококонцентрированной серной кислоты и олеума содержание  $H_2SO_4$  в растворе понижается и по достижении 98,3%  $H_2SO_4$  остается постоянным.

При концентрировании серной кислоты протекают два основных процесса: передача тепла кислоте и испарение воды. Расход тепла складывается при этом из следующих статей:

1) тепло, необходимое для нагревания кислоты от исходной температуры до температуры концентрирования,

2) тепло дегидратации, необходимое для удаления воды из разбавленной серной кислоты,

3) тепло, расходуемое на испарение удаляемой воды (теплота парообразования),

4) потери тепла в окружающую среду.

При упаривании серной кислоты одновременно с испарением воды происходит также испарение  $H_2SO_4$ , приводящее к ее потерям. Количество испаряемой серной кислоты тем больше, чем выше содержание  $H_2SO_4$  в растворе. В современных концентрационных установках это количество невелико, поэтому в общем тепловом балансе его обычно не учитывают.

Примерный расход тепла для концентрирования с достаточной для заводской практики точностью и без учета потерь в окружающую среду можно определить по номограмме (рис. 86).

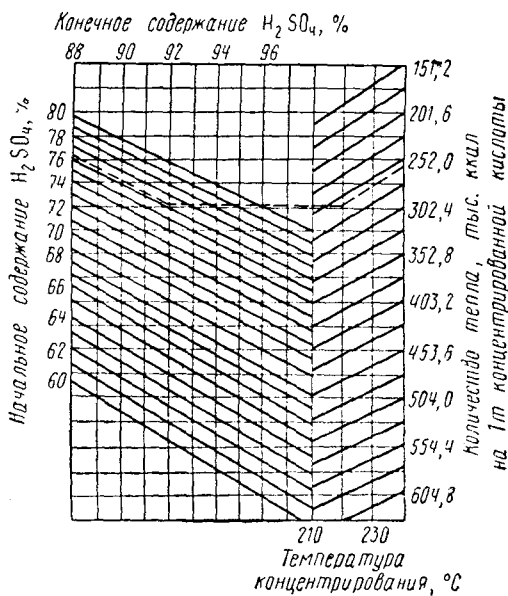


Рис. 86. Номограмма для определения общего расхода тепла для концентрирования кислоты

Приводим пример расчета расхода общего количества тепла для концентрирования 76%-ной серной кислоты до 92%-ной при температуре концентрирования 220° С.

От точки, соответствующей начальной концентрации кислоты 76%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на левой оси ординат, ведут нисходящую линию параллельно наклонной линии до пересечения с вертикалью, опущенной из точки, отвечающей конечной концентрации 92%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (на верхней шкале). Из точки пересечения наклонной и вертикали проводят горизонтальную линию до ее пересечения с перпендикуляром, восстановленным из точки 220° С — температуры концентрирования (см. на нижней оси абсцисс). Затем ведут восходящую наклонную параллель до пересечения ее с правой осью ординат. Точка на этой оси (примерно 260 тыс. ккал, или около 1,1 МДж) соответствует количеству тепла, расходуемому на получение 1 т концентрированной (92%-ной) серной кислоты (из 76%-ной).

## § 50. Концентрирование при непосредственном соприкосновении горячих газов с кислотой

**Установка с барботажным концентратором.** Наибольшее распространение получила установка для концентрирования серной кислоты в барботажных аппаратах. Она состоит из топки 2 (рис. 87) и концентратора 3, который представляет собой горизонтальный цилиндр (барабан), разделенный вертикальными перегородками на три камеры. Разбавленная серная кислота поступает

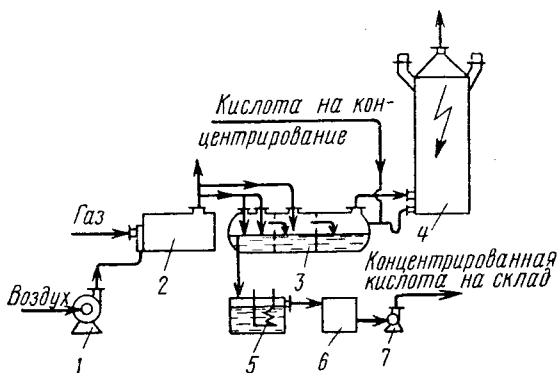


Рис. 87. Схема установки с барботажным концентратором:

1 — воздушодувка; 2 — топка; 3 — барботажный концентратор; 4 — электрофильтр; 5 — холодильник кислоты; 6 — сборник кислоты; 7 — насос

в третью (по ходу газа) камеру и по внутренним каналам в перегородках постепенно перетекает из третьей камеры во вторую и затем в первую. Горячие газы из топки последовательно движутся по трубам и коленам и барботируют через слой кислоты в каждой камере концентратора. При этом создается тесный контакт газа и кислоты, благодаря чему между ними происходит интенсивный теплообмен. По мере перетекания из камеры в камеру кислота постепенно нагревается, давление пара над ней повышается, вода испаряется и концентрация  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в растворе кислоты увеличивается.

В первой камере температура кислоты достигает 230—250° С, а ее концентрация 93—95%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Поэтому одновременно с водой в этой камере испаряется и серная кислота. Благодаря интенсивному теплообмену газ, выходящий из первой камеры, насыщается парами  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (до 50 г/м<sup>3</sup>). Во второй камере давление насыщенного водяного пара над разбавленной серной кислотой выше, чем в газах, поступающих в эту камеру. Поэтому здесь происходит испарение воды и, следовательно, кислота несколько концентрируется. Давление насыщенного пара  $\text{H}_2\text{SO}_4$  во второй камере в сотни раз меньше, чем в поступающем газе, поэтому во второй камере пары серной кислоты конденсируются.

До 40 г/м<sup>3</sup> этой кислоты (при нормальных условиях) конденсируется в объеме с образованием тумана, который осаждается в электрофилтре 4. Конденсат из электрофилтра возвращается в концентратор. Концентрированная серная кислота вытекает из первой камеры, проходит холодильник 5, поступает в сборник 6 и затем на склад.

Барботажный концентратор представляет собой горизонтальный стальной цилиндр, футерованный изнутри кислотоупорным кирпичом. В первой камере концентратора установлены три барботажные трубы, во второй — одна труба. Барботажные трубы первой камеры изготовлены из хромистой стали и в нижней части имеют зубцы для лучшего распределения газа в кислоте. Во второй камере барботажная труба состоит из двух частей: верхней — из хромистого чугуна и нижней — из ферросилида. Для перехода газа из одной камеры в другую в каждой перегородке предусмотрено по три барботажных ферросилидовых колена.

Из топки газ поступает одновременно в первую (до 60%) и вторую камеры. Температура газа, входящего в первую камеру, достигает 900° С. Концентрируемая кислота поступает в третью камеру и через специальные каналы в перегородках перетекает во вторую, а затем в первую камеру, из которой выдается в виде продукции.

Газ, поступающий в концентратор, не должен содержать продуктов неполного сгорания топлива, иначе увеличиваются потери серной кислоты из-за восстановления части кислоты до  $\text{SO}_2$  при нагревании. Кроме того, недостаточно эффективно используется топливо, что повышает себестоимость готовой продукции.

Кислота, поступающая на концентрирование, не должна содержать большого количества вредных примесей. Допускается содержание не более 0,1% окислов азота, так как выделение их при нагревании кислоты вызывает сильную коррозию аппаратуры. Нежелательно также наличие в кислоте солей и взвешенных примесей, осаждающихся в виде шлама, который загрязняет аппараты и кислотопроводы. Недопустимо присутствие в кислоте органических веществ.

Примерный режим работы трехкамерного барботажного концентратора:

	Камеры		
	1-я	2-я	3-я
Температура газа, °C:			
на входе . . . . .	820	255	185
на выходе . . . . .	255	185	153
Концентрация $\text{H}_2\text{SO}_4$ , %:			
на входе . . . . .	80	76	68
на выходе . . . . .	94	80	76
Температура кислоты в камерах, °C . . . . .	250	163	140
Давление воздуха перед топкой, мм вод. ст. . . . .	1000	—	—

Если поддерживать в камерах концентратора высокую температуру, можно получать более концентрированную кислоту (до 96%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Однако при этом понижается производительность установки и увеличивается содержание сернокислотного тумана в газе после второй камеры. Частицы тумана плохо улавливаются в электрофилтре и составляют основные потери серной кислоты с отходящими газами.

Уносимые газовым потоком брызги серной кислоты, количество которых тем больше, чем выше скорость газа в барботажных трубах и больше их погружение в серную кислоту, имеют сравнительно большие размеры и легко выделяются в электрофилтре. В установках с барботажным концентратором в электрофилтре улавливается 6—13% серной кислоты от общей производительности концентрационной установки.

Очистка газа от тумана в электрофилтрах связана со значительными затратами электроэнергии, поэтому большой практический интерес представляет достижение необходимой степени очистки газа в электрофилтрах меньшей мощности. В настоящее время разработаны мероприятия, позволяющие снизить содержание тумана после концентратора в 3—4 раза, что снижает в свою очередь нагрузку на электрофилтр.

**Установка с трубами Вентури.** Рост мощностей установок для производства кислоты заставляет изыскивать более интенсивные аппараты, чем барботажные концентраторы. Большой практический интерес представляет концентратор, в котором кислота распыливается потоком горячего газа в трубе. Благодаря высокой скорости газа и огромной поверхности образующихся мелких капель серной кислоты процесс концентрирования протекает весьма интенсивно.

На рис 88 изображена схема установки из двух распыливающих аппаратов в форме труб Вентури, в которых происходят те же процессы, что и в камерах барботажного двухкамерного концентратора.

Процесс концентрирования состоит в следующем. Концентрируемая серная кислота поступает во вторую (по ходу газа) трубу Вентури 6 (туманоуловитель), распыливается и в виде мелких капель уносится газовым потоком в циклон 7, где капли осаждаются (размер образующихся капель уменьшается с увеличением скорости газового потока). Накапливающаяся в циклоне 7 серная кис-

лота поступает в первую (по ходу газа) трубу Вентури 4 (концентратор), в которой вся кислота также распыливается и уносится газовым потоком в циклон 5. Из циклона осаждающаяся серная кислота поступает в холодильник 3.

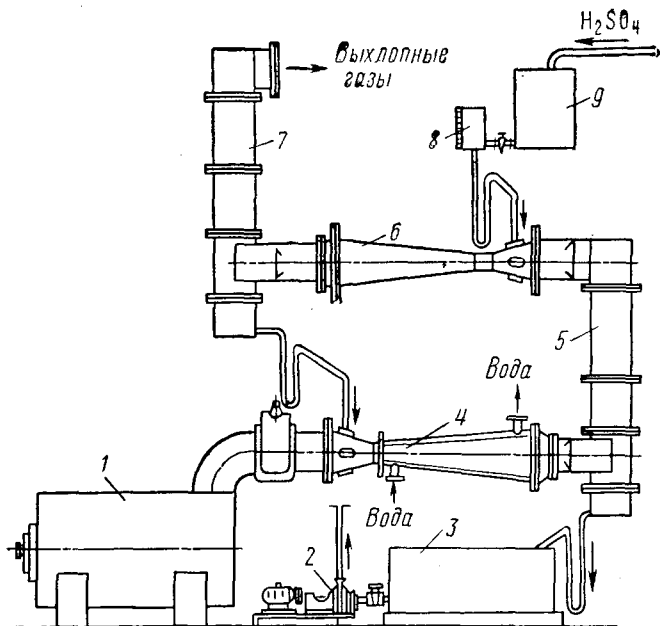


Рис. 88. Схема процесса концентрирования серной кислоты в установке с трубами Вентури:

1 — топка; 2 — насос; 3 — холодильник кислоты; 4 — труба Вентури (концентратор); 5, 7 — циклоны-сепараторы; 6 — труба Вентури (туманоуловитель); 8 — дозатор; 9 — напорный бачок

Горячий топочный газ, при помощи которого происходит разбрызгивание и упаривание серной кислоты, поступает в первую трубу Вентури 4 из топки 1 при  $800\text{--}900^\circ\text{C}$ . Здесь газ охлаждается до  $220\text{--}250^\circ\text{C}$ , а мелкие капли серной кислоты нагреваются. При этом происходит испарение воды из серной кислоты, и концентрация кислоты повышается до  $91\text{--}95\%$ . Одновременно испаряется часть серной кислоты; ее пары вместе с газом поступают в циклон 5, затем в трубу Вентури 6. Здесь газ охлаждается до  $100\text{--}150^\circ\text{C}$  и происходит испарение воды из капель серной кислоты, концентрация которой также повышается (но в значительно меньшей степени, чем в трубе Вентури 4).

Кроме того, в трубе Вентури 6 в результате охлаждения газа содержащиеся в нем пары серной кислоты практически полностью конденсируются в объеме с образованием тумана. Вследствие высокой турбулентности потока капли серной кислоты сталкиваются с каплями тумана и поглощают их (происходит процесс коагуляции); содержание тумана уменьшается.



Существенное достоинство этой концентрационной установки состоит в том, что благодаря огромной поверхности мелких капель, образующихся при распылении серной кислоты в трубе Вентури, интенсивность процесса очень высокая, поэтому температура концентрируемой кислоты в трубе Вентури ниже и время соприкосновения кислоты с горячим газом меньше, чем в барботажном концентраторе. Это снижает степень разложения серной кислоты, уменьшает количество образующегося тумана, а также сокращает расход топлива и воды.

Такие установки в ближайшее время могут найти широкое распространение в промышленности вследствие своей простоты, высоких технико-экономических показателей работы и больших возможностей увеличения производительности аппаратов.

## § 51. Концентрирование с внешним обогревом

**Концентрирование с использованием дефлегмации.** Как уже говорилось, в таких установках процесс концентрирования ведут в закрытом котле (реторте) с отводом паров  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в дефлегматорную колонну, состоящую из нескольких тарелок. Пары поступают в нижнюю часть колонны, а на верхнюю (последнюю) тарелку подается концентрируемая серная кислота. При соприкосновении с разбавленной кислотой пары на нижней тарелке колонны частично конденсируются с выделением тепла, необходимого для концентрирования. Кислота стекает в реторту, несконденсировавшиеся пары серной кислоты вместе с парами воды поступают на вторую тарелку, где происходит тот же процесс, что и на первой тарелке, т. е. частичная конденсация паров и упаривание разбавленной серной кислоты. На таких установках получают более концентрированную кислоту (до 98%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), чем в барботажных концентраторах. Недостатками аппаратов такого типа являются низкая производительность, частое прогорание реторт и недостаточное использование тепла, поэтому их применяют редко.

**Концентрирование в вакууме перегретым паром.** В вакууме кислота (как и всякая жидкость) кипит при более низкой температуре, чем под атмосферным давлением. Например, 95%-ная серная кислота, кипящая под атмосферным давлением при  $300^\circ\text{C}$ , под давлением 4 мм рт. ст. кипит уже при  $120^\circ\text{C}$ . Такая температурная депрессия (понижение температуры кипения) позволяет сохранить большую разность температур между упариваемой кислотой и теплоносителем. Кроме того, при более низкой температуре кислота и ее пары вызывают меньшую коррозию аппаратуры. Наконец, в вакууме значительно уменьшаются потери  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Концентрирование в вакууме особенно целесообразно для разбавленной кислоты, содержащей органические примеси, так как при разрежении и низкой температуре почти не происходит восстановления серной кислоты.

Вместо горячего топочного газа в концентратор можно подавать перегретый до  $700^\circ\text{C}$  водяной пар. Вследствие испарения воды из



кислоты общее количество пара в процессе концентрирования увеличивается. Выходящий из концентратора пар перегревают и вновь направляют в цикл. Избыток водяного пара в количестве, соответствующем количеству испарившейся воды, отводят из концентрационной установки.

Способ концентрирования серной кислоты перегретым паром еще не нашел широкого промышленного применения.

**Концентрирование в башенных системах.** В башенных системах получается серная кислота сравнительно невысокой концентрации (75%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), но она может быть повышена путем использования тепла обжигового газа, поступающего в башенную систему для упаривания башенной серной кислоты. Для получения концентрированной продукции в башенных системах количество кислоты, подаваемой на орошение первой денитрационной башни, уменьшают настолько, чтобы температура кислоты на выходе из башни достигала  $200^\circ\text{C}$ . Тогда в нижней части денитратора происходит интенсивное упаривание серной кислоты и концентрация ее повышается.

Естественно, что условия работы башенной системы при выпуске концентрированной кислоты усложняются, так как в одной и той же башне производятся и денитрация кислоты и ее концентрирование. Между тем с повышением концентрации серной кислоты скорость процесса ее денитрации снижается, следовательно, возрастает нагрузка на производственную башню. Кроме того, с уменьшением количества кислоты, орошающей первую башню, и повышением температуры этой кислоты значительно ухудшается процесс теплообмена в первой башне. Поэтому важным условием выпуска концентрированной кислоты в башенных системах является создание большой поверхности насадки в первой башне ( $1500\text{ м}^2$  на  $1\text{ т/ч}$  производственной серной кислоты), достаточные кислотостойкость и термическая стойкость этой насадки.

При выпуске концентрированной кислоты обжиговый газ в первой башне охлаждается сравнительно медленно, так как температура орошающей кислоты в нижней части башни достаточно высокая (до  $200^\circ\text{C}$ ). В этих условиях создается низкое пересыщение паров серной кислоты и образуется незначительное количество тумана. Поэтому в башенных системах, выпускающих концентрированную кислоту, отходящие газы содержат очень мало тумана и отпадает необходимость в электрофилтре в конце системы.

### Контрольные вопросы

1. Какие способы концентрирования серной кислоты вам известны?
2. Каковы особенности аппаратов для концентрирования серной кислоты при непосредственном соприкосновении горячих газов с кислотой и с внешним обогревом?
3. В аппаратах какого типа можно получить наиболее концентрированную кислоту?
4. В каких аппаратах больше расход топлива на концентрирование?
5. Можно ли при концентрировании получить кислоту с концентрацией 100%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ?
6. Для чего служат электрофилтры, устанавливаемые на выходе газов из установки для концентрирования кислоты?

# ПЕРЕМЕЩЕНИЕ ГАЗА И КИСЛОТЫ. ХРАНЕНИЕ, ПЕРЕВОЗКА, РАЗБАВЛЕНИЕ И СМЕШИВАНИЕ КИСЛОТЫ И ОЛЕУМА

## § 52. Перемещение газа и серной кислоты

**Турбокомпрессоры.** Для перемещения газа служат *турбокомпрессоры (турбогазодувки)*. Их называют иногда также *нагнетателями* или *газодувками*. В турбокомпрессор поступает охлажденный и очищенный от примесей газ. В контактной системе (см. рис. 44) турбокомпрессор устанавливают между очистным и контактным отделениями. Все аппараты, находящиеся перед ним (печное и очистное отделения), работают под разрежением, а после него (контактное и абсорбционное отделения) — под давлением.

Обычно для одной системы устанавливают один рабочий и один резервный нагнетатель, для двух систем — два рабочих и один резервный, и т. д. Таким образом, количество нагнетателей соответ-

ствует количеству сернокислотных систем с добавлением одной резервной газодувки, которая работает при остановке (на осмотр или ремонт) какого-либо нагнетателя. В большинстве случаев нагнетатели устанавливают в специальном помещении, изолированном от остальных отделений цеха.

Выбор нагнетателя определяется гидравлическим сопротивлением и производительностью контактной системы.

Гидравлическое сопротивление контактной системы определяется устройством аппаратов. Наибольшее сопротивление имеет контактное отделение. В табл. 10 приведены данные, характеризующие гидравлическое сопротивление аппара-

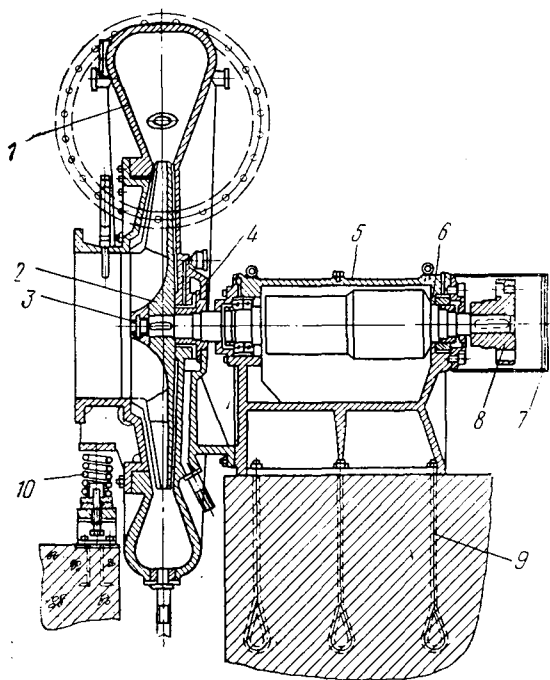


Рис. 89. Турбовоздуходувка 700-12-1М (разрез):  
1 — корпус (улитка); 2 — рабочее колесо; 3 — соединительный вал; 4 — лабиринтное уплотнение; 5 — корпус подшипников; 6 — уплотнение; 7 — кожух муфты; 8 — муфта; 9 — фундаментный болт; 10 — пружинная опора

туры на одном из контактных заводов. Общее гидравлическое сопротивление системы 22 360 Н/м<sup>2</sup> (2280 мм вод. ст.).

Т а б л и ц а 10. Гидравлическое сопротивление аппаратов контактной системы

Точки измерения разрежения	Разрежение		Точки измерения давления	Давление	
	Н/м <sup>2</sup>	мм вод. ст.		Н/м <sup>2</sup>	мм вод. ст.
Перед первой промывной башней	167	17	После нагнетателя	1,88 · 10 <sup>4</sup>	1920
После первой промывной башни	304	31	После наружного теплообменника (SO <sub>2</sub> )	1,8 · 10 <sup>4</sup>	1660
После второй промывной башни	725	74	После контактного аппарата	6,7 · 10 <sup>3</sup>	680
После первой пары мокрых электрофильтров	1270	129	После наружного теплообменника (SO <sub>3</sub> )	4,7 · 10 <sup>3</sup>	475
После второй пары мокрых электрофильтров	1670	170	После ангидридного холодильника	2,6 · 10 <sup>3</sup>	268
После первой сушильной башни	2370	242	После олеумного абсорбера	2 · 10 <sup>3</sup>	204
После второй сушильной башни	3180	325	После моногидратного абсорбера	350	36
Перед нагнетателем	3530	360			

На рис. 89 показан нагнетатель производительностью 42 000 м<sup>3</sup>/ч газа. Внутри чугунного корпуса (улитки) 1 проходит укрепленный в подшипниках стальной вал 3, на который насажено рабочее колесо 2. Газ поступает в середину вращающегося рабочего колеса, сжимается при его вращении и направляется в улитку. Засасывание влажного атмосферного воздуха в турбокомпрессор и выделение сернистого ангидрида в помещение устраняются благодаря лабиринтному уплотнению 4. Оно соединено с улиткой перепускной трубой, по которой в лабиринтное уплотнение подается небольшое количество газа, благодаря чему уменьшается подсос воздуха. На перепускной трубе установлен манометр, по его показаниям регулируют открытие крана на этой трубе.

Подшипники вала непрерывно смазываются и охлаждаются специальным турбинным маслом, которое подается насосом, имеющим привод от вала нагнетателя. Смазочное масло, в свою очередь, охлаждается водой, циркулирующей в змеевиках, помещенных в маслосборнике.

В настоящее время в производстве серной кислоты контактным способом применяют преимущественно одноступенчатые нагнетатели, характеристики которых приведены в табл. 11.

Для регулирования количества газа, подаваемого нагнетателем, на всасывающих и нагнетательных трубопроводах установлены задвижки. При пуске нагнетателя закрывают задвижку на линии всасывания и полностью открывают на линии нагнетания. По достижении нормального числа оборотов электродвигателя постепенно от-

крывают задвижку на линии всасывания до тех пор, пока нагнетатель не будет подавать необходимое количество газа. Дальнейшее регулирование количества перемещаемого газа осуществляется также с помощью задвижки на линии всасывания. Пуск нагнетателя можно проводить при открытой задвижке на линии всасывания и закрытой — на линии нагнетания. В этом случае для дальнейшего регулирования пользуются задвижкой на линии всасывания газа.

Т а б л и ц а 11. Характеристика нагнетателей  
(плотность газа 1,4 кг/м<sup>3</sup>, разрежение на входе 500 мм вод. ст.,  
температура газа на входе 50 °С)  
Коэффициент пересчета в систему СИ: мм вод. ст. × 9,81 = Н/м<sup>2</sup>

Тип	Производительность, м <sup>3</sup> /ч	Общий напор, мм вод. ст.*	Мощность электродвигателя, квт	Скорость вращения вала нагнетателя и электродвигателя, об/мин
Э101-11-4	6 000	2000	75	7000*
200-Ш-1М	12 000	1800	100	6970*
400-12-2М	25 000	1850	250	2965
700-11-1М	42 000	2350	400	2975
700-12-1М	42 000	1900	350	2975
700-13-1М	42 000	2760	450	2975
Э1050-11-2	64 800	2000	630	2975
Э1050-12-2	64 800	2350	630	2975
Э1050-13-2	64 800	2800	630	2975
Э1700-11-1	100 200	3000	1250	2980
290-11-1	180 000	3500	2000	3000

\* Вал электродвигателя вращается со скоростью 1 480 об/мин.

Производительность нагнетателя можно значительно повысить, если уменьшить общее гидравлическое сопротивление системы.

В нагнетатель иногда попадает серная кислота, которая вследствие большой окружной скорости газа осаждается из него под действием центробежной силы. Это может вывести нагнетатель из строя. Кислота попадает в нагнетатель в результате нарушения режима очистки газа от тумана серной кислоты в очистном отделении, а также в сушильной башне, когда в ней образуется туман серной кислоты. Появление кислоты в нагнетателе может быть также следствием уноса брызг кислоты, орошающей сушильную башню, либо конденсации паров серной кислоты, всегда находящихся в газовой смеси в количестве, соответствующем давлению насыщенного пара над кислотой, орошающей сушильную башню. При понижении температуры газа в нагнетателе пары кислоты конденсируются на стенках аппарата. Однако при сжатии газа в нагнетателе температура газовой смеси повышается, что снижает степень конденсации этих паров.

Для подачи воздуха в печи КС и на охлаждение валов механических печей, а также для перемещения сернистого газа в башенных системах устанавливают *турбовоздуходувки* и специальные *вентиляторы*.

На некоторых заводах газ направляют из газодувок на очистку от твердых частиц и тумана серной кислоты в *фильтры*, называемые *маслоотделителями*. Наиболее простой фильтр представляет собой стальной цилиндрический сосуд со сферическими крышкой и днищем. Внутри фильтра размещены стальные решетки, между ними уложены слои волокнистого асбеста (или стеклянной ваты), в которых задерживаются присутствующие в газе твердые и жидкие примеси. Кислота собирается на дне фильтра и отводится из него через специальный штуцер.

При нормальной работе очистного отделения туман и брызги серной кислоты в газе отсутствуют, кислота не накапливается в фильтре и в течение длительного времени его фильтрующая насадка сохраняется сухой и чистой. В последние годы на новых контактных заводах фильтры после нагнетателей не устанавливают, газ из нагнетателя непосредственно поступает в теплообменники контактного отделения.

**Насосы.** Орошающая кислота должна подаваться бесперебойно. Для этого применяют насосы различной конструкции. Принцип устройства центробежного насоса следующий. Внутри закрытого корпуса вращается рабочее колесо с лопастями 4 (рис. 90). Жидкость, попадая на эти лопасти у центра колеса, отбрасывается центробежной силой к стенкам корпуса. При этом создается давление, которое

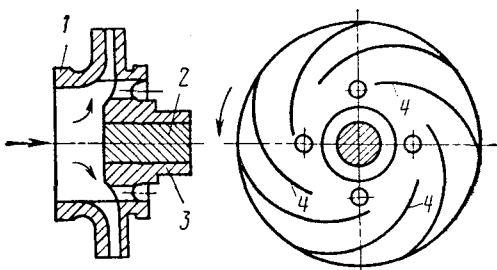


Рис. 90. Схема рабочего колеса центробежного насоса:

1 — всасывающий патрубок; 2 — вал; 3 — втулка; 4 — лопасти (перегородки)

выталкивает жидкость в нагнетательный трубопровод. Создаваемое давление пропорционально диаметру рабочего колеса и квадрату числа оборотов этого колеса.

Центробежный насос для перекачивания кислоты показан на рис 91. К фланцу 2 чугунной станины 8 прикреплен корпус 1 насоса, вынесенный за пределы станины, благодаря чему на нее не попадают капли кислоты, которые могут вытекать из сальника. Часть вала 7, проходящего через сальник 6, защищена от действия кислоты втулкой 3, на которую насажено рабочее колесо 5. Поверхности втулки и рабочего колеса шлифованы и притерты так, чтобы нужное уплотнение между ними достигалось без прокладки. При сборке насоса эти поверхности дополнительно защищают кислотостойким лаком, что полностью предотвращает их соприкосновение с кислотой.

Вал 7 монтируется на шарикоподшипниках 9, один из которых (ближайший к муфте 12) воспринимает максимальную нагрузку. В крупных насосах для этой цели установлен специальный упорный подшипник. Станина насоса имеет крышку 10, через которую в ван-

ну 4 заливают масло. Вал насоса соединен с валом электродвигателя эластичной муфтой 12.

В зависимости от назначения перекачиваемой жидкости кислотные центробежные насосы изготовляют из различных материалов: для кислоты низкой и средней концентрации — из ферросилида, для концентрированной серной кислоты — из высококачественного чугуна, для олеума — из стали.

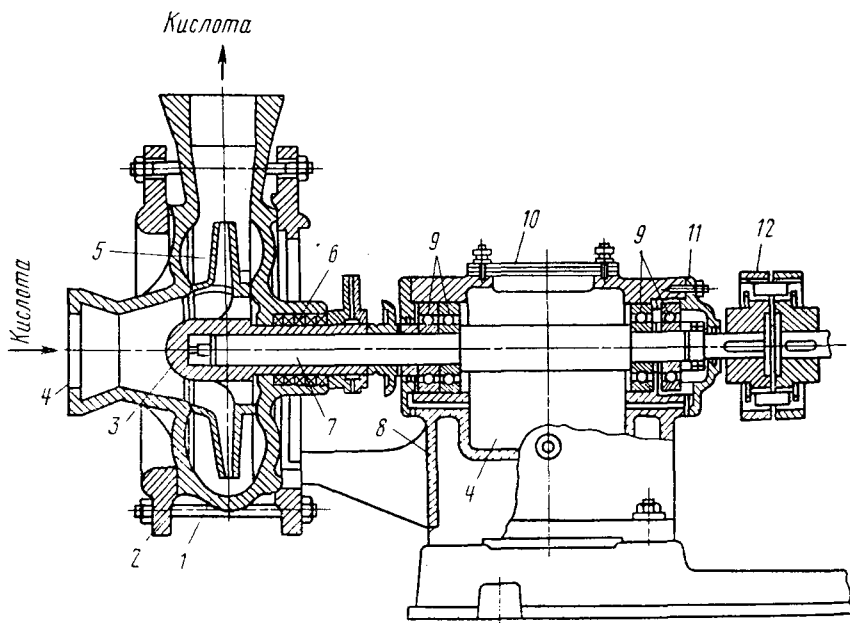


Рис. 91. Центробежный насос для перекачивания кислоты:

1 — корпус; 2 — фланец станины; 3 — защитная втулка; 4 — масляная ванна; 5 — рабочее колесо; 6 — сальник; 7 — вал; 8 — станина; 9 — шарикоподшипники; 10 — крышка станины; 11 — заглушка; 12 — эластичная соединительная муфта

Перед пуском насос и всасывающий кислотопровод необходимо заполнить кислотой. Кислота поступает в насос непосредственно из сборника либо самотеком через патрубок (рис. 92, а), либо через сифон (рис. 92, б) или полусифон (рис. 92, в). При непосредствен-

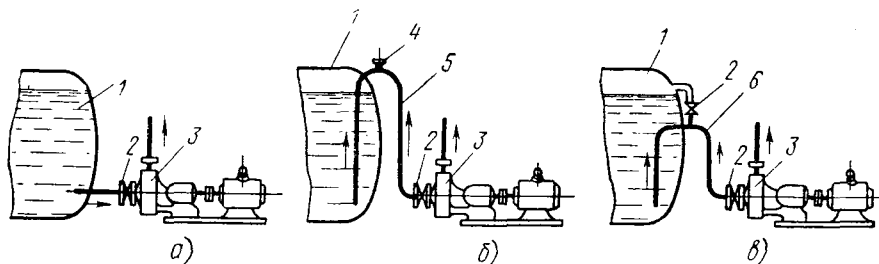


Рис. 92. Схемы присоединения насоса к сборнику кислоты:

а — непосредственное; б — через сифон; в — через полусифон; 1 — сборник; 2 — вентили; 3 — насос; 4 — воздушник; 5 — сифон; 6 — полусифон



ном соединении насоса со сборником для заливки кислоты необходимо только открывать вентиль; простота пуска является большим достоинством данной схемы. Недостаток ее состоит в том, что при ремонте вентиля необходимо удалять всю кислоту из сборника; ремонтировать же запорные устройства приходится довольно часто, так как они недостаточно надежны в работе.

Сифонное присоединение также очень простое. Для отключения насоса по этой схеме нужно впустить воздух в сифон 5 («разрядить» сифон). При этом подача кислоты по нему прекращается и можно приступать к ремонту вентиля и насоса. Однако монтаж сифона и особенно его «зарядка» путем заливки кислоты или засасывания ее, в вакууме связаны с некоторыми трудностями.

Для «зарядки» полусифона достаточно повысить уровень кислоты в сборнике до верхнего колена полусифона и открыть верхний вентиль, выпуская таким образом воздух. При этом сифон «зарядается» и насос заливается кислотой.

Помимо центробежных насосов для перекачивания кислоты применяют *бессальниковые* и *вертикальные погружные* насосы центробежного типа.

Принцип работы вертикального погружного насоса такой же, как центробежного насоса. В отличие от него погружной насос расположен вертикально и погружен в сборник с перекачиваемой жидкостью. Поэтому здесь отсутствует необходимость в сифонах, подводящих кислотопроводах, сальниках. Кроме того, погружной насос занимает мало места и может быть очень быстро включен, что значительно упрощает его обслуживание. Для ремонта или смены деталей насос вынимают из сборника при помощи лебедки или специального приспособления и вновь устанавливают на место по окончании ремонта.

### § 53. Склад и условия хранения и разлива серной кислоты и олеума

Производство серной кислоты — процесс непрерывный, поэтому готовая продукция — кислота — также непрерывно поступает на хранение. Отгружают же серную кислоту периодически, поэтому на каждом сернокислотном заводе имеется склад готовой продукции.

На складе серная кислота хранится в баках, размещенных в здании или под навесом, предохраняющим от воздействия атмосферных осадков верхнюю часть баков, где находятся люки, распределительные вентили, сифоны и т. д.

Баки для хранения готовой кислоты представляют собой горизонтальные или вертикальные цилиндрические резервуары емкостью до 3000 м<sup>3</sup> из листовой стали. Общая емкость баков на складе должна быть рассчитана на хранение количества кислоты, равного не менее чем десятисуточной продукции цеха. Обычно устанавливают несколько баков, чтобы при их чистке и ремонте можно было не останавливать завод. Вдоль резервуаров прокладывают железнодорожный путь и оборудуют площадку, на которой устанавливают цистерны для налива кислоты.



Концентрированную серную кислоту (башенную, контактную) и олеум хранят в стальных нефутерованных баках. Стальные баки для хранения особенно чистой, а также низкоконцентрированной серной кислоты футеруют кислотоупорной керамикой.

В северных районах СССР, где температура зимой может быть значительно ниже температуры кристаллизации серной кислоты, все баки для хранения готовой продукции размещают в утепленном помещении. В средней полосе и в южных районах страны такие склады предусматриваются только для хранения безводной серной кислоты, а баки для башенной и концентрированной контактной серной кислоты размещают вне здания на открытой площадке. Чтобы предотвратить возможность замерзания олеума в цистернах во время его перевозки, перед наливом в цистерны олеум подогревают. В цистерне олеум остывает медленно и даже при длительном пребывании в пути зимой поступает к потребителю в жидком виде. Для подогрева олеума на складах устанавливают специальный подогреватель.

На складах часто размещают смесители для приготовления кислоты требуемых концентраций и аккумуляторной кислоты, а также приспособления для разлива аккумуляторной кислоты в бутылки и упаковки бутылей.

Для перекачки кислоты потребителю или в железнодорожные цистерны на складе используют специальные насосы, которые обычно находятся в отдельной пристройке.

Для удобства обслуживания баков-хранилищ над ними устанавливают площадки с лестницами.

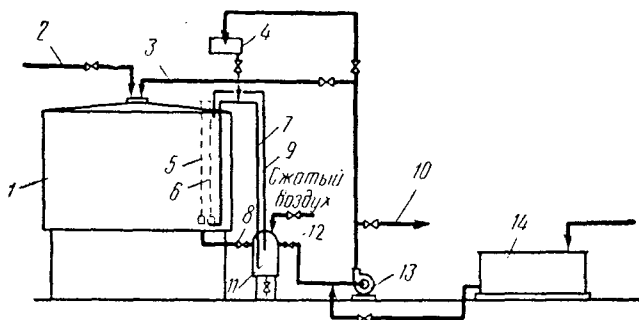


Рис. 93. Схема работы склада готовой продукции:

1 — бак-хранилище; 2, 3 — трубы для подачи кислоты в хранилище; 4 — напорный бак; 5, 6 — пробки; 7 — сифонная труба; 8, 12 — вентили; 9 — труба; 10 — труба для подачи кислоты потребителю; 11 — закрытый резервуар (бурак); 13 — насос; 14 — приемный бак

На рис. 93 показана схема работы склада готовой продукции. Кислота поступает в бак-хранилище 1 из цеха по трубе 2. Если в хранилище длительное время не заливали серную кислоту, то его тщательно осматривают и промывают вначале водой, а затем сла-

бым раствором кислоты. Из бака выливают кислоту чаще всего при помощи стальной сифонной трубы 7. Около бака-хранилища устанавливают ниже его дна маленький герметически закрытый резервуар (бурак) 11, служащий для заполнения сифона кислотой.

Заряжать сифонную трубу можно также путем заливки в нее кислоты из напорного бака 4, соединенного трубой и вентилем на ней с коленом сифона. При заливке сифона отверстие на конце сифонной трубы, находящейся в баке-хранилище, закрывают пробкой 6. При этом способе зарядки напорный бак 4 всегда должен быть заполнен кислотой.

Для зарядки сифона можно использовать и сжатый воздух, подводимый к бураку. При этом закрывают вентиль 12 и в бурак, заполненный кислотой, подают сжатый воздух, который вытесняет кислоту, и она по трубам 7 и 9 начинает поступать в бак-хранилище. Конец трубы 9 расположен в бураке выше, чем конец сифонной трубы 7, а другой находится выше уровня кислоты в баке-хранилище. Поэтому когда уровень кислоты в бураке опустится ниже конца трубы 9, сжатый воздух по трубе 9 поступает в бак-хранилище; сифонная труба 7 останется заполненной кислотой. После этого подачу сжатого воздуха в бурак прекращают и, открыв вентиль 12, соединяют бурак с насосом 13, при создании разрежения в бураке кислота из бака-хранилища по сифонной трубе 7 поступает в бурак, а из него по трубе 10 к потребителю.

При поступлении на завод серной кислоты в цистерне ее загружают в приемный бак 14, откуда насосами по трубе 3 подают в бак-хранилище.

Для полного удаления кислоты из бака-хранилища используют трубу с вентилем 8. Обычно эта труба надежно закрыта пробкой 6.

## § 54. Перевозка серной кислоты и олеума

В соответствии с нуждами и запросами потребителей серную кислоту разливают в тару различной емкости. На дальние расстояния ее большей частью перевозят в железнодорожных цистернах грузоподъемностью до 60 т. При отправке небольших партий серной кислоты местным потребителям пользуются автоцистернами, контейнерами, стальными бочками вместимостью от 0,2 до 1 т или стеклянными бутылками емкостью от 30 до 45 л; аккумуляторную и реактивную кислоту разливают также в стеклянные бутылки емкостью до 1 л.

Железнодорожная цистерна представляет собой сварной цилиндрический резервуар, укрепленный на раме вагона. На случай возможного увеличения объема кислоты (при повышении температуры) в верхней части цистерны имеется купол. Там же находится люк для осмотра, промывки и ремонта цистерны. Цистерна имеет соответствующие устройства для подачи в нее воздуха и кислоты, а также слива кислоты. Цистерны разгружают при помощи сифона или сжатого воздуха. В последнем случае верхний штуцер цистер-

ны соединяют с источником сжатого воздуха; кислота выливается из цистерны по трубе, доходящей до дна цистерны.

Загрязненные цистерны перед наливом кислоты промывают водой, остатки которой должны быть удалены. Резервуары из-под нефтепродуктов перед наливом в них серной кислоты подвергают специальной очистке и продувают воздухом. При попадании в цистерну влаги серная кислота разбавляется и становится коррозионно активной. Поэтому все люки и краны на цистернах должны быть герметично закрыты. Металл для изготовления цистерн должен быть возможно более однородным во избежание образования гальванических пар, действие которых вызывает коррозию.

В обычных стальных железнодорожных цистернах перевозят олеум, концентрированную контактную кислоту, башенную кислоту и меланж. Для аккумуляторной и улучшенных сортов серной кислоты применяют цистерны из кислотостойкой стали; менее концентрированную серную кислоту перевозят в стальных цистернах, освинцованных или футерованных изнутри кислотоупорными материалами (полиизобутиленом, винипластом и др.). Цистерны для перевозки олеума снаружи покрывают теплоизоляцией во избежание его замерзания в пути.

Стеклянные бутылки с серной кислотой перед отправкой потребителям помещают в корзины или обрешетки. Промежутки между бутылкой и стенками корзины или перекладинами обрешетки заполняют соломой либо древесной стружкой.

На каждую отправляемую цистерну с серной кислотой составляется паспорт, в котором должны быть указаны сорт серной кислоты, основные данные ее анализа, дата отгрузки и отгружаемое количество. Бочки, бутылки и другую более мелкую тару снабжают ярлыком (биркой) с характеристикой и обозначением количества залитой серной кислоты.

## § 55. Разбавление и смешивание серной кислоты

В заводских условиях нередко бывает необходимо разбавить концентрированную серную кислоту водой или повысить концентрацию разбавленной кислоты, добавляя к ней концентрированную. Для этого предварительно надо установить или проверить концентрацию исходных кислот, определив в них содержание  $H_2SO_4$ .

При добавлении воды к концентрированной кислоте (олеуму или моногидрату) можно получить кислоту любой концентрации, однако при смешивании концентрированной серной кислоты с водой выделяется большое количество тепла. Кислота может нагреться до кипения, произойдет бурное выделение паров и возможен выброс раствора из сосуда. Поэтому кислоты смешивают в специальных аппаратах — *смесителях*, соблюдая соответствующие меры предосторожности.

Смесители для приготовления кислоты низкой концентрации делают из кислотостойкого материала, для приготовления концентрированной кислоты — из чугуна. В производстве серной кислоты используют смесители разнообразного устройства. В некоторых

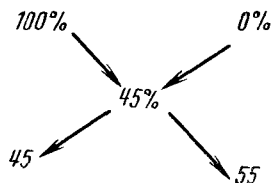
случаях смеситель представляет собой чугунный эмалированный изнутри котел, помещенный в стальную кожух и закрытый крышкой. Смешиваемые кислоты поступают в чугунный эмалированный с обеих сторон конус, в котором они перемешиваются, после чего вытекают в котел. Для отвода тепла, выделяющегося при смешивании кислот, в пространство между котлом и кожухом непрерывно подается струя воды, омывающая стенки аппарата.

В некоторых случаях кислота после смешивания в небольшом резервуаре поступает в трубы, орошаемые снаружи водой, где одновременно охлаждается и дополнительно перемешивается.

При смешивании концентрированной серной кислоты с водой или с более разбавленной серной кислотой необходимо рассчитывать количество смешиваемых кислот. Расчеты проводят по так называемому правилу креста. Ниже приводится несколько примеров такого расчета.

1. Определить количества 100%-ной серной кислоты и воды, которые необходимо смешать для получения 45%-ной  $H_2SO_4$ .

Слева указывают концентрацию более концентрированной кислоты (в данном случае 100%), а справа — более разбавленной (в данном случае 0% — вода). Ниже, между ними, указывают заданную концентрацию (45%). Через цифру, обозначающую эту концентрацию, проводят две перекрещивающиеся линии, а на их концах указывают соответствующую разность чисел:



Полученные под кислотами исходных концентраций цифры показывают, сколько частей кислоты каждой из указанных концентраций необходимо смешать для получения кислоты заданной концентрации. В нашем примере для приготовления 45%-ной кислоты следует смешать 45 частей 100%-ной кислоты и 55 частей воды.

Эту же задачу можно решить исходя из общего баланса  $H_2SO_4$  (или  $SO_3$ ) в серной кислоте:

$$\frac{1}{1+x} = 0,45.$$

Числитель левой части уравнения соответствует содержанию  $H_2SO_4$  (в кг) в 1 кг 100%-ной серной кислоты, знаменатель — общему количеству заданного раствора (в кг). Правая часть уравнения соответствует концентрации серной кислоты в долях единицы. Решая уравнение, получаем  $x = 1,221$  кг. Это значит, что к 1 кг 100%-ной серной кислоты надо добавить 1,221 кг воды, при этом получится 45%-ная кислота.

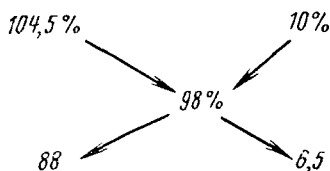
2. Определить количество 20%-ного олеума, которое следует смешать с 10%-ной серной кислотой для получения 98%-ной кислоты.

Задача решается также по правилу креста, однако концентрацию олеума в этом примере нужно выразить в %  $H_2SO_4$ , используя уравнения (9) и (10):

$$A = 81,63 + 0,1837 \cdot 0 = 85,304,$$

$$B = 1,225 \cdot 85,304 = 104,5.$$

По правилу креста



Следовательно, для получения 98%-ной серной кислоты требуется смешать 88 частей 20%-ного олеума и 6,5 частей 10%-ной серной кислоты.

### Контрольные вопросы

1. Как хранят серную кислоту?
2. В чем перевозят серную кислоту?
3. Какое правило применяют при смешивании кислот или разбавлении их водой для определения количества смешиваемых кислот (или кислоты и воды)?

### Задачи

1. Определить количество воды, необходимой для разбавления 1 т 95%-ной кислоты до 93%-ной.
2. Какой при этом получилась общая масса 93%-ной кислоты?
3. Какое количество серной кислоты с плотностью  $1,8 \text{ г/см}^3$  необходимо добавить к 3 т кислоты с плотностью  $1,48 \text{ г/см}^3$ , чтобы получить 65%-ную кислоту?

## ОРГАНИЗАЦИЯ ТРУДА И ПРОИЗВОДСТВА

## § 56. Охрана труда и техника безопасности

На серноокислотном производстве возможны случаи отравления сернистым газом, окислами азота или туманообразной серной кислотой, химических ожогов серной кислотой и термических ожогов при соприкосновении с горячими поверхностями аппаратуры и коммуникаций; не исключена также опасность поражения электрическим током.

*Сернистый ангидрид* вызывает раздражение кожи, слизистых оболочек носа, глаз и верхних дыхательных путей. При содержании в воздухе  $0,06 \text{ мг/л SO}_2$  возможны острые отравления, сопровождающиеся отеком легких и расширением сердца.

Чтобы избежать отравлений при аварийном выделении сернистого газа, необходимо надевать фильтрующие противогазы. Пострадавшего от отравления надо немедленно вынести на свежий воздух, дать ему вдыхать кислород и ввести внутрь слабый раствор соды. При сильных отравлениях следует применить искусственное дыхание и немедленно вызвать врача.

*Серный ангидрид*, соединяясь с парами воды, образует туман, состоящий из мелких капелек серной кислоты. Наличие в воздухе серноокислотного тумана затрудняет дыхание. Предельно допустимая концентрация серного ангидрида и серной кислоты в воздухе рабочей зоны производственных помещений  $1 \text{ мг/м}^3$ .

При отравлении туманообразной серной кислотой горло следует прополоскать содовым раствором и осторожно (под наблюдением врача) вдыхать пары спирта, эфира или хлороформа.

*Окислы азота* раздражающе действуют на легкие и вызывают их отек. Отравление начинается с легкого раздражения дыхательных путей (кашля). Опасной дозой при кратковременном воздействии окислов считается  $150\text{—}200 \text{ мг/м}^3$  (в пересчете на  $\text{N}_2\text{O}_3$ ); предельно допустимая концентрация окислов азота  $5 \text{ мг/м}^3$ .

При отравлении окислами азота необходимо, как и в случае отравления сернистым ангидридом, немедленно перенести пострадавшего на свежий воздух, дать ему вдыхать кислород и вызвать врача.

*Сероводород* — сильно действующий яд. При больших концентрациях (свыше  $1 \text{ г/м}^3 \text{ H}_2\text{S}$ ) отравление происходит мгновенно и сопровождается судорогами и потерей сознания; смерть наступает вследствие паралича дыхательного центра. В малых концентрациях сероводород оказывает раздражающее действие. Предельно допустимая концентрация  $\text{H}_2\text{S}$  в воздухе рабочей зоны производственных помещений —  $10 \text{ мг/м}^3$ .

С воздухом сероводород образует взрывоопасные смеси, поэтому при пуске и эксплуатации отделений для сжигания  $\text{H}_2\text{S}$  должны соблюдаться особые правила пожарной безопасности.

*Серная кислота* оказывает сильное действие на организм человека. При соприкосновении с кожей она вызывает местное омертвление и разрушение тканей. Это объясняется ее свойством интенсивно отнимать воду, резко обезвоживая ткани.

С серной кислотой необходимо обращаться крайне осторожно. К работе с ней следует приступать только в исправной спецодежде (суконная куртка и брюки), сапогах (резиновые сапоги) и в резиновых перчатках, глаза должны быть защищены предохранительными очками. Необходимо иметь при себе противогаз. При попадании серной кислоты на тело или в глаза надо быстро смыть ее большим количеством воды, затем обожженную поверхность тела смочить 5%-ным содовым раствором и смазать вазелином. Избыток воды обязателен, так как при небольшом ее количестве ожог может усилиться вследствие выделения теплоты разбавления и нейтрализации серной кислоты раствором соды. При сильных ожогах после выполнения указанных выше мер необходимо обратиться в здравпункт. В цехе на видных местах должны быть установлены бачки с чистой водой или лучше со слабым раствором соды.

Необходимо полностью устранить опасность падения в сборники и резервуары с серной кислотой; они должны быть закрыты крышками, а там, где это невозможно по техническим условиям тщательно ограждены.

В *отделении сушки колчедана* все движущиеся части механизмов сушильной установки должны иметь надежные ограждения. Сухой флотационный колчедан сильно пылит, поэтому в помещении сушильного отделения должна быть хорошая вентиляция. Если колчедан в сушильном барабане воспламенится, в помещение начнет выделяться сернистый ангидрид. Поэтому рабочим, обслуживающим сушилку, необходимо иметь при себе противогазы.

При оборудовании *печного отделения* механическими печами во избежание несчастных случаев все работы внутри печи можно производить только при остановке движущегося вала и гребков. Движущиеся механизмы печей должны быть хорошо освещены.

В начале работы смены нужно проверить, исправны ли ограждения на механизмах печей.

Необходимо регулярно смазывать движущиеся механизмы печей (подшипников, шестерен) и другой аппаратуры.

Перед пуском печи надо проверить, не находятся ли у движущихся механизмов печи рабочие печного отделения. Нельзя при пуске печи снимать ограждения с ремня и поддерживать ремни при пуске мотора каким-либо предметом. При остановке печи на ремонт следует обязательно снять ремень с мотора.

Если печное отделение оборудовано печами пылевидного обжига, то необходимо строго следить за исправностью труб. При их прогорании и попадании воды в зону высокой температуры (900—1000°С) мгновенное испарение ее может привести к разрушению печи.

При получении сернистого газа из сероводорода следует иметь в виду, что смеси сероводорода с кислородом могут самовоспламе-



няться при 220—235, а с воздухом — при 346—379° С. Кроме того, необходимо помнить, что смеси сероводорода с воздухом становятся взрывоопасными при определенных концентрациях в них сероводорода, зависящих от условий его горения. Например, если пламя горящего сероводорода направлено вниз, то взрывоопасной является смесь, содержащая от 4,5 до 19,0%  $\text{H}_2\text{S}$ , если вверх — 4,30—4,55%, а если пламя перемещается горизонтально — содержащая 5,9—27,2%.

В отделении электроочистки электрический ток при неосторожном обращении с токонесущими проводами и деталями представляет большую опасность для человека. Поражения электрическим током подразделяются на тепловые (ожоги) и механические (разрывы тканей). Электрический удар может вызвать общее поражение всего организма. Следует знать: чем дольше человек находится под воздействием тока, тем сильнее поражается его организм. Исход поражения зависит от величины и напряжения тока, продолжительности его воздействия, пути прохождения тока и состояния здоровья человека. Особенно опасны поражения током для лиц, страдающих болезнями сердца и туберкулезом.

Поражение током высокого напряжения, которое возможно, например, в электрофильтрах, очень опасно, а иногда смертельно.

Для предотвращения поражений электрическим током каждый работающий в производстве серной кислоты должен хорошо знать и строго соблюдать правила техники безопасности, в частности не прикасаться незащищенными руками к оголенным проводам, находящимся под током, не ремонтировать самостоятельно электрическое освещение и электродвигатели (эти работы выполняют только дежурные электромонтеры), включать и выключать электродвигатели обязательно в резиновых перчатках. Все части электрофильтра и повысительно-выпрямительной подстанции, которые по ходу процесса не должны быть под напряжением, тщательно заземляются.

Ремонт аппаратов и уход за ними должны производиться только после включения тока и заземления аппаратов. Категорически запрещено входить в помещение электрофильтров и выполнять там какие-либо работы, пока не включен ток. Все двери в помещения, где расположены аппараты и провода высокого напряжения (шинный коридор, помещение распределительного пункта и изоляторов), должны быть закрыты и снабжены блокировкой, обеспечивающей снятие напряжения при открывании дверей.

При поражении электрическим током необходимо как можно скорее освободить пострадавшего от действия тока (отключить линию, которой касается пострадавший, или отсоединить его от токонесущих проводов). При этом надо помнить, что пострадавший находится под действием тока и может быть источником поражения током для человека, оказывающего ему помощь. Последний должен надеть резиновые перчатки и сапоги или в крайнем случае обернуть руки сухой материей и встать на сухую доску. После отсоединения

от провода пострадавшему необходимо сделать искусственное дыхание и сразу вызвать врача.

В *контактном отделении* необходимо соблюдать общие правила обращения с серной кислотой и поведения в атмосфере, загрязненной  $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_3$ .

При зажигании топки пускового подогревателя надо соблюдать правила эксплуатации форсунки или газовой горелки. Если жидкое топливо попадает на спецодежду, ее следует немедленно снять. При загорании пролитого на пол жидкого топлива нужно гасить его песком; для этого у топки пускового подогревателя должен стоять ящик с песком.

Аппараты, находящиеся после турбокомпрессора, работают под небольшим давлением, поэтому при негерметичности трубопроводов и аппаратов газы, содержащие  $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_3$ , могут проникать в рабочее помещение. Работающим в контактном отделении необходимо иметь противогазы. Прежде чем осматривать изнутри стальные *сборники кислоты* (и железнодорожные цистерны), в которых была кислота, надо убедиться в том, что они хорошо проветрены. Строго запрещается при этом зажигать огонь, так как серная кислота, взаимодействуя с железом, выделяет водород, который с воздухом образует взрывчатую смесь.

### **§ 57. Производственный инструктаж и организация рабочего места. Управление предприятием и цехом**

Для достижения высоких показателей в работе необходимы правильный подбор и расстановка кадров, а также повышение их квалификации. С этой целью составляют инструкции и нормы технологического процесса, ведется работа по политическому воспитанию. Инструктаж проводят на специальных совещаниях отдельных смен и бригад. На таких совещаниях передовики производства делятся опытом своей работы, рассматривают достижения отдельных рабочих и бригад, разбирают нарушения технологического процесса, устанавливают их причины и разрабатывают мероприятия по устранению этих нарушений.

Инструктаж проводится также на каждом рабочем месте.

К работе в сернокислотных цехах допускаются только лица, прошедшие медицинский осмотр и сдавшие техминимум, установленный для этого производства. Инструкции по технике безопасности должны быть разработаны для каждого рабочего места. Проверка знаний правил техники безопасности и инструкций производится не реже одного раза в полугодие для всех работающих.

Применяемая на рабочем месте спецодежда должна соответствовать установленным нормам; приступая к работе, надо иметь при себе защитные приспособления (противогаз, очки, резиновые перчатки). Запрещается работа при отсутствии ограждения движущихся частей оборудования и обслуживающих площадок, перил на лестницах к площадкам.

Фланцы кислотопроводов в местах прохода людей должны быть снабжены предохранительными кожухами.

Запрещается ремонтировать оборудование на ходу, а также аппараты, находящиеся под давлением кислоты, воздуха или газа. Перед ремонтом аппараты и трубопроводы обязательно должны быть промыты, просушены, а остатки кислоты нейтрализованы известью.

При отборе проб и переливании кислоты лаборанту необходимо надевать защитные очки и резиновые перчатки. При смешивании кислоты с водой следует вливать кислоту в воду (а не наоборот!). Пролитую кислоту надо немедленно смыть и места, облитые кислотой, нейтрализовать известью.

Заливать гидравлические затворы, осматривать кислотопроводы, а также аппараты и емкости с кислотой можно только в защитных очках и резиновых перчатках.

Переносные лампы и шнуры к ним должны быть изолированы и сухие. Пользоваться переносными электрическими лампами напряжением более 12 В воспрещается. Выключать и включать электродвигатели можно только в исправных резиновых перчатках.

Все работающие в сернокислотных цехах должны уметь оказывать первую медицинскую помощь.

Правильная организация рабочего места является основой успешного ведения технологического процесса. Рабочее место должно отвечать требованиям научной организации труда. Оно должно быть оснащено современными контрольно-измерительными приборами, сосредоточенными по возможности в одном месте. На рабочем месте следует иметь набор исправных инструментов для периодического осмотра аппаратуры и наблюдения за ней. Рабочий на рабочем месте должен быть в спецодежде (с учетом требований техники безопасности и охраны труда). Бесперебойное снабжение рабочего места материалами, топливом, электроэнергией, водой и т. п. является непременным условием нормального ведения технологического процесса. Аппаратура, обслуживающие площадки, лестницы, переходы в цехе должны быть размещены так, чтобы создавались наилучшие условия для работы и были обеспечены требования техники безопасности и охраны труда.

Непрерывность процесса производства серной кислоты и тесная взаимосвязь отдельных стадий производства требуют обеспечения хорошей связи (сигнализация, телефон или радиофикация) рабочих мест между собой и с начальником смены.

На цеховом складе должно иметься достаточное количество запасных частей для быстрой замены износившихся частей аппаратуры и запас ходовых ремонтных материалов.

Правильная сдача смен — важнейший момент в организации труда на производстве. Рабочие места должны передаваться новой смене в полном порядке, чистоте и быть обеспечены всеми необходимыми инструментами и приборами.

Ответственность за выполнение государственного плана и развитие химической промышленности возложена на Министерство химической промышленности. Непосредственное руководство пред-

приятными осуществляют специальные объединения, подчиняющиеся Министерству химической промышленности.

Управление отдельными заводами поручается директорам заводов, управление цехами — начальникам цехов. В каждой смене имеется начальник смены, являющийся прямым помощником начальника цеха. Начальнику смены подчинены сменные бригадиры (мастера) отделений. Аппаратчики и рабочие цеха подчинены мастерам смены. Распоряжения начальника смены обязательны для всего персонала смены.

Поддержание аппаратуры все время в рабочем состоянии, обеспечение осмотра и своевременного текущего и капитального ремонта возложено на механика цеха, который подчиняется начальнику цеха. В подчинении механика цеха находятся ремонтные бригады.

Начальнику цеха подчинены также начальник цеховой лаборатории со сменными лаборантами, обеспечивающие контроль производства, заведующий по хозяйственной части цеха, счетоводы и нормировщики.

Основой схемы управления являются принцип единоначалия и обязательная трудовая дисциплина.

## § 58. Основные элементы производства и их использование

Основными элементами производства являются средства производства, или орудия труда (машины, оборудование и пр.), сырье (предметы труда) и труд. При этом орудия труда и сырье — пассивные элементы производства, а труд — активный.

При правильной организации производства труд сочетается с минимальным расходом сырья и максимальным использованием оборудования.

Стоимость основного оборудования, зданий, приборов (капитальные вложения) входит в стоимость продукции. При этом доля стоимости капитальных вложений в стоимость единицы продукции тем меньше, чем дольше будет эксплуатироваться оборудование, т. е. чем больше будет выработано продукции. Включение в стоимость продукции основных капиталовложений позволяет как бы возместить средства, вложенные в предприятие. Перенесение в стоимость новой продукции стоимости снашиваемых основных средств называется *амортизацией*, а ее размер — *амортизационными отчислениями*. Поэтому чем ниже амортизационные отчисления, тем меньше стоимость выпускаемой предприятием продукции.

В химической промышленности оборудование стареет, как правило, быстрее, чем в других отраслях, не только от морального, но и от физического износа (вследствие коррозионности среды). Поэтому правильная организация ремонта оборудования — неперенное условие успешного ведения технологического процесса.

В промышленности действует система *планово-предупредительного ремонта*, которая включает капитальные, средние и текущие ремонты. Под *капитальным ремонтом* понимается ремонт всего ос-

нового оборудования цеха через определенные промежутки времени, причем капитальный ремонт связан с полной остановкой работы аппаратов, машин или всего цеха. В результате капитального ремонта работоспособность аппаратов, машин или цеха полностью восстанавливается. Капитальный ремонт производят за счет амортизационных отчислений, и стоимость его не входит непосредственно в стоимость вырабатываемой продукции. Для увеличения выработки продукции капитальный ремонт необходимо производить в минимально короткие сроки.

При *среднем ремонте* восстанавливают только отдельные узлы и детали. *Текущий ремонт* производят обычно без остановки предприятия.

Планово-предупредительный ремонт является профилактическим мероприятием и обеспечивает нормальное ведение технологического процесса.

## § 59. Планирование производства

Сернокислотному заводу устанавливают следующие плановые показатели: 1) объем реализации продукции, 2) основную номенклатуру продукции, 3) фонд заработной платы, 4) сумму прибыли и рентабельность, 5) платежи в бюджет и ассигнования из бюджета, 6) объем централизованных капитальных вложений и ввода в действие производственных мощностей, 7) основные задания по внедрению новой техники, 8) показатели материально-технического снабжения. Эти плановые показатели утверждаются Министерством химической промышленности.

На основании планового задания завод разрабатывает план производственно-хозяйственной деятельности. Этот план включает следующие разделы: производственный план, план основных технических показателей, план по труду, план по себестоимости продукции и финансовый план.

В производственном плане указываются мероприятия, обеспечивающие успешное выполнение государственного плана, и сроки выполнения этих мероприятий.

В плане основных технических показателей определяются расходные коэффициенты (расход сырья, энергии, воды на 1 т продукции), технические показатели работы цеха: интенсивность аппаратуры, степень превращения (например,  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$ ), степень полноты процесса и т. д., разрабатываются мероприятия по экономии сырья и снижению расходных коэффициентов.

В плане по труду предусматривается рост производительности труда и заработной платы. В нем определено число рабочих, необходимых для выполнения плана, и фонд заработной платы этих рабочих.

В плане по себестоимости продукции составляют смету производства. Для этого подсчитывают сумму всех расходов по производству, т. е. стоимость сырья, воды, электроэнергии, сумму заработной платы, расходы на ремонт оборудования и т. д. Исходя из

сметы определяют плановую себестоимость единицы продукции (1 т серной кислоты).

Для определения стоимости 1 т серной кислоты служит калькуляция себестоимости продукции. В калькуляции все расходы на единицу продукции разделяются на основные (производственные) и накладные. Основные расходы состоят из затрат на сырье, электроэнергию, воду и заработную плату рабочих, непосредственно занятых выработкой продукции, вспомогательных рабочих (отвозчиков огарка, сливщиков кислоты и т. д.) и начислений на заработную плату (например, взносы на социальное страхование и пр.). Цеховые (накладные) расходы — это расходы на содержание цеховой администрации, уборку помещений, отопление, освещение, охрану труда, простой цеха. Расходы по текущему ремонту включаются в себестоимость продукции. При составлении калькуляции учитываются амортизационные расходы.

Цеховую себестоимость продукции вычисляют путем суммирования основных и цеховых расходов.

Подробная калькуляция себестоимости серной кислоты будет приведена ниже.

#### Контрольные вопросы

1. Каковы правила работы с серной кислотой и как оказать первую помощь при ожогах серной кислотой?
2. Каковы правила охраны труда и техники безопасности в отделении электроочистки?
3. В чем состоит принцип единоначалия в управлении предприятием и цехом?
4. Какие основные элементы производства вам известны?
5. Как определяется цеховая себестоимость продукции?



## ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ СЕРНОКИСЛОТНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Экономическую эффективность предприятия определяют три основных показателя: удельные капитальные затраты, себестоимость продукции и производительность труда. Эти показатели связаны между собой и зависят от производительности системы (одной технологической линии), ее технологического и аппаратурного оформления и организации производства.

Капитальными затратами называется большая одновременная затрата средств на строительство предприятия. Чем лучше аппаратура и материалы, из которых она изготовлена, чем выше уровень контроля и регулирования процесса, тем больше капитальные затраты. Однако эксплуатационные затраты при этом снижаются. Таким образом, при проектировании необходимо учитывать все конкретные условия и факторы, определяющие капитальные затраты, необходимые для строительства системы.

Удельные капитальные затраты являются более наглядными показателями, чем капитальные затраты, они получаются от деления общей стоимости сернокислотной установки на ее годовую производительность.

Например, стоимость одной контактной системы производительностью 360 тыс. т серной кислоты в год составляет 11 000 тыс. р., следовательно, удельные капитальные затраты будут равны  $11\,000 : 360 = 30,5$  р. в год на 1 т продукции.

В табл. 11 приведены удельные капитальные затраты в производстве серной кислоты из различного сырья.

Т а б л и ц а 11. Удельные капитальные затраты (в %) в производстве серной кислоты из различного сырья

Сырье	Контактный метод		Башенный метод в СССР
	в СССР	в США	
Природная сера	100	100	100
Сероводород	108	130	—
Отходящие газы	167	125	—
Колчедан	208	200	182
Отработанные кислоты	—	185	—

Из табл. 11 следует, что наиболее низки затраты при получении контактной серной кислоты из природной серы. Однако если учесть капитальные затраты на добычу серы, то общие удельные капитальные затраты при работе на сере будут самыми высокими (возрастут более чем в 2,5 раза).

С увеличением производительности одной сернокислотной системы (одной технологической линии) удельные капитальные затраты снижаются. При увеличении производительности контактной системы вдвое удельные капитальные затраты снижаются на 25%.



Если же сернокислотная установка состоит из нескольких параллельных систем с производительностью каждой  $Q_1$ , то удельные капитальные затраты на них будут ниже, чем на одну систему производительностью  $Q_1$ , так как в этом случае уменьшаются расходы на сооружение зданий, подъездных путей, водопроводных линий, канализации и пр. Например, в результате обработки некоторых проектных материалов получены следующие сравнительные данные:

Производительность установки, тыс. т/год . . . . .	180 (одна система)	360 (две системы)	360 (одна система)	720 (две системы)
Удельные капитальные затраты, относительные единицы . . . . .	100	84	73	68

Следовательно, можно сделать вывод, что на каждом заводе целесообразно строить одну сернокислотную систему высокой производительности. С точки зрения эксплуатации считается более выгодным ставить две (и больше) параллельные системы. В этом случае, например, становится возможно отключать отдельные аппараты для ремонта без остановки всего производства, а газ направлять в аппараты работающей системы.

Вместе с тем накопленный за последние годы опыт работы одиночных контактных систем высокой производительности показывает, что при использовании сырья постоянного состава, высококачественном оборудовании, а также при поддержании устойчивого технологического режима нет необходимости в кратковременных остановках системы. На длительное же время систему останавливают после 1,5—2 лет работы; во время такой остановки все оборудование тщательно осматривают и в случае необходимости ремонтируют.

В табл. 12 показано, как распределяются капитальные затраты между отделениями производства контактной серной кислоты из различного сырья.

Таблица 12. Капитальные затраты (в %) в отделениях производства контактной серной кислоты из различного сырья

Отделение	Колчедан	Отходящие газы	Сера	Серо-водород
Склад сырья	8	—	11	—
Печное	35	—	16	20
Очистное	28	52	6	—
Контактное	13	23	28	21
Абсорбционное	10	14	26	51
Склад кислоты	6	11	13	8
Итого	100	100	100	100

Из табл. 12 следует, что при производстве контактной серной кислоты из колчедана и отходящих газов самым дорогостоящим является очистное (промывное) отделение. Это объясняется тем,

что в нем используется громоздкая дорогая аппаратура, сложная для обслуживания.

Выше уже упоминалось, что в себестоимость продукции включаются все затраты, производимые в процессе ее производства. Они делятся на основные и накладные. Заводская себестоимость продукции складывается из общих расходов за вычетом стоимости побочных продуктов. В табл. 13 приведены элементы себестоимости 1 т серной кислоты (в пересчете на 100%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), получаемой контактным и башенным способами (калькуляция себестоимости серной кислоты).

Таблица 13. Элементы себестоимости 1 т серной кислоты (100%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) при работе на колчедане

Статья расхода	Контактный способ		Башенный способ	
	количество	стоимость, р	количество	стоимость, р
Колчедан (45% S), т	0,816	10,78	0,810	10,08
Контактная масса, кг	0,1	0,11	—	—
Азотная кислота, кг	—	—	15	0,42
Электроэнергия, квт · ч	100	1,46	68,5	1,01
Вода, м <sup>3</sup>	50	0,29	39,8	0,24
Пар, млн. ккал	0,009	0,05	—	—
Зарплата с начислениями	—	0,44	—	0,51
Амортизационные отчисления	—	3,17	—	2,48
Цеховые расходы	—	2,45	—	2,10
Общезаводские расходы	—	1,51	—	1,32
Побочные продукты (огарок, пар, селен)	—	—1,86	—	—0,97
Заводская себестоимость	—	18,40	—	17,19
Внепроизводственные расходы	—	0,65	—	0,71
Полная себестоимость	—	19,05	—	17,90

Отношение количества израсходованного сырья, электроэнергии, топлива и воды к количеству выработанной серной кислоты называется *расходным коэффициентом*. Расходные коэффициенты по электроэнергии, топливу, воде, пару — это их количества, расходуемые в среднем на единицу (1 т) продукции. Чем меньше расходные коэффициенты, тем ниже себестоимость серной кислоты.

Наиболее важным является *расходный коэффициент колчедана*. Чтобы удобнее было учитывать и сравнивать расход колчедана с различным содержанием серы и влаги, количество сырья пересчитывают на сухой колчедан, содержащий 45% серы, и определяют расходный коэффициент этого условного колчедана.

Если бы всю серу, содержащуюся в колчедане, можно было превратить в сернистый ангидрид, а его без потерь превратить в серную кислоту, то на 1 т кислоты следовало бы затратить 0,727 т условного 45%-ного колчедана. Эту величину называют *теоретическим расходным коэффициентом колчедана*.

Практический расход условного колчедана значительно выше и составляет в контактном процессе 0,78—0,86 т, в башенном 0,76—0,82 т. Это расхождение объясняется потерями серы на различных стадиях процесса, например в печном отделении часть серы не сгорает и остается в огарке. Кроме того, происходит утечка обжигового газа через питатели печей, смотровые дверцы и т. д. В очистном отделении часть сернистого газа теряется вследствие растворения его в промывной и сушильной кислотах. В контактном отделении из-за неполного превращения (ниже 100%) часть сернистого ангидрида не окисляется до  $\text{SO}_3$  и уходит в атмосферу.

Примерные потери серы (в % от количества S в колчедане) на контактных и башенных сернокислотных заводах при расходных коэффициентах для контактного процесса 0,810 т сухого 45%-ного колчедана и для башенного 0,800 т на 1 т  $\text{H}_2\text{SO}_4$  следующие:

	Контактный процесс	Башенный процесс
С огарком . . . . .	3,6	3,6
В очистном отделении . . . . .	0,5	—
Из-за неполноты контактирования . . . . .	3,0	—
Прочие . . . . .	3,3	5,6
Всего . . . . .	10,4	9,2
Использование серы . . . . .	89,6	90,8

Нерасшифрованные (прочие) потери серы могут быть значительно снижены путем устранения утечек газа в печном и промывном отделениях, ликвидации пропусков газа в теплообменниках, уменьшения потерь в холодильниках кислоты и др.

Снижение расходных коэффициентов приводит к экономии. Необходимо стремиться к снижению потерь, добиваться уменьшения гидравлического сопротивления системы, более полно использовать энергетические ресурсы. Соблюдение норм технологического режима и правильное использование оборудования также помогают снизить расходные коэффициенты.

В табл. 14 приведена себестоимость серной кислоты, получаемой из различного сырья.

Т а б л и ц а 14. Себестоимость серной кислоты, получаемой из различного сырья (в условных единицах)

Сырье	Контактный способ			Башенный способ		
	затраты на сырье	стоимость переработки	себестоимость	затраты на сырье	стоимость переработки	себестоимость
Колчедан	1	1	2	1	0,9	1,9
Отходящие газы	—	0,9	0,9	—	—	—
Сера	1,4	0,6	2	1,4	0,7	2,1
Сероводород	—	0,3	0,3	—	—	—

Из табл. 14 следует, что стоимость сырья составляет основную долю себестоимости серной кислоты. Сырье определяет аппаратурное оформление процесса. Так, при использовании природной серы отпадает необходимость в тщательной промывке газа, а при сжигании сероводорода не нужна также его осушка. Поэтому переработка этих двух видов сырья на серную кислоту дешевле, чем колчедана.

Как уже говорилось, себестоимость серной кислоты зависит и от других факторов: местонахождения завода (удаления от сырьевого источника), производительности сернокислотной системы и производительности отдельных аппаратов. С увеличением производительности системы снижаются амортизационные расходы и повышается производительность труда. При использовании кислорода (полной замене им воздуха) производительность основного оборудования увеличивается при производстве серной кислоты в 5—7 раз. Это объясняется тем, что объем газа на производство 1 т серной кислоты значительно снижается. Но пока еще в сернокислотном производстве кислород не нашел широкого применения из-за высоких капитальных затрат на его получение.

*Стоимость переработки сырья* служит основным показателем технического уровня и организации производства. Как и удельные капитальные вложения, стоимость переработки снижается при наличии двух или нескольких параллельно работающих линий. Однако следует иметь в виду, что повышение производительности установок ограничено, для каждого конкретного условия существует оптимальная производительность. Поэтому перед разработкой проектной документации на строительство новой сернокислотной установки составляется технико-экономический доклад (ТЭД), в котором на основании технико-экономических расчетов рекомендуют способ производства серной кислоты, производительность установки, число систем, ассортимент выпускаемой продукции и пр.

Расчеты и практика показывают, что при увеличении мощности сернокислотной системы (одной технологической линии) в два раза производительность труда увеличивается на 60—80 %.

Таким образом, при увеличении производительности контактной системы (одной технологической линии) с 1000 до 2000 т/сут капиталовложения снижаются на 25 %, себестоимость на 17 %, а производительность труда повышается на 70 %.

#### Контрольные вопросы

1. Чем отличаются капитальные затраты от удельных капитальных затрат?
2. Как влияет вид применяемого сырья на удельные капитальные затраты и стоимость переработки сырья?
3. Как влияет производительность системы на удельные капитальные затраты?
4. Какое из отделений в производстве серной кислоты контактным способом требует наибольших капитальных затрат?
5. Какие статьи расхода входят в калькуляцию себестоимости серной кислоты?
6. Что такое расходные коэффициенты?

7. Чем отличается теоретический расходный коэффициент колчедана от практического?
8. Что составляет основную долю себестоимости серной кислоты?
9. Что такое ТЭД и с какой целью его составляют?

### З а д а ч а

Определить расходный коэффициент колчедана при выработке 22 000 т  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , если для ее производства израсходовано 20 000 т колчедана с влажностью 3% и содержанием серы 42%.

**Решение.** Сухого колчедана обожжено:

$$\frac{20\,000(100 - 3)}{100} = 19400 \text{ т.}$$

В пересчете на сухой колчедан, содержащий 45% серы, это составляет

$$\frac{19\,400 \cdot 42}{45} = 18100 \text{ т.}$$

Отсюда расходный коэффициент будет

$$\frac{18100}{22000} = 0,823.$$

## КОНТРОЛЬ И АВТОМАТИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДСТВА

### § 60. Общие сведения

В производстве серной кислоты все аппараты соединены в технологической схеме последовательно (производство является непрерывным).

При перебоях в работе одного аппарата нарушается режим работы последующих аппаратов. Так, при уменьшении концентрации сернистого ангидрида в газе, поступающем на контактирование, понижается температура в контактных аппаратах и уменьшается степень окисления. Чтобы восстановить нормальный режим и повысить степень окисления  $\text{SO}_2$  до требуемой, газовые потоки приходится регулировать соответствующими задвижками. При этом в абсорбционном отделении в связи с уменьшением количества поглощаемого  $\text{SO}_3$  необходимо изменить количество кислоты, передаваемой из очистного отделения в сборник при моногидратном абсорбере, и количество моногидрата, направляемое в сборник олеума.

При соблюдении правильного технологического режима регулировать аппаратуру приходится очень редко и обслуживающий персонал только следит за режимом и регистрирует его параметры. Так, при постоянстве объема и концентрации компонентов газовой смеси, поступающей в контактное отделение, температурный режим контактных аппаратов не изменяется. Следовательно, не меняется и процесс окисления и сохраняются постоянные условия работы абсорбционного отделения. Поэтому количество кислоты, передаваемой из этого отделения в очистное и возвращаемой обратно, а также кислоты, циркулирующей между абсорберами, остается постоянным, концентрация кислоты не изменяется и сохраняется высокая степень абсорбции.

В связи с этим иногда делают неправильный вывод, что комплексная автоматизация производства серной кислоты не дает экономического эффекта, поскольку при этом трудовые затраты снижаются незначительно. Однако экономика внедрения комплексной автоматизации в производство серной кислоты определяется главным образом улучшением условий труда, уменьшением расхода сырья, электроэнергии, воды и других параметров, повышением интенсивности процесса, так как автоматизированный процесс можно вести при наиболее высоких (оптимальных) показателях. Поддерживать такие показатели при ручном регулировании практически невозможно, потому что даже незначительные отклонения от оптимального режима могут привести к нарушению автотермичности процесса или большим производственным потерям.

В сернокислотной промышленности автоматизация контроля процессов и управления ими особенно важна, так как в ходе химических процессов возможно выделение в атмосферу производствен-

ных помещений вредных продуктов (газов, паров, пыли и пр.). В таких помещениях обслуживающий персонал должен отсутствовать.

## § 61. Контроль производства

Контроль производства служит для своевременного обнаружения отклонений от установленного режима и позволяет предотвратить дальнейшее распространение нарушения технологического режима на последующие стадии процесса.

Методы контроля подразделяют на ручные и автоматические. При ручных методах контроля производят отбор пробы (сырья, полупродукта или продукта выработки), ее химический анализ и вычисление результатов анализа. Эти методы часто требуют продолжительного времени, за которое может произойти глубокое нарушение режима. Автоматические методы позволяют вести контроль не периодически (как ручные), а непрерывно. Автоматические приборы не только показывают и регистрируют показатели, но и анализируют об отклонениях измеряемого параметра от заданного значения. Большое преимущество автоматических методов контроля заключается в том, что они дают возможность регистрировать показания приборов на значительном расстоянии (дистанционно), например на специальном контрольном пункте.

Однако не для всех показателей существуют надежные методы автоматического контроля, поэтому ручные методы имеют пока еще широкое распространение.

**Измерение температуры.** Температуру газа и кислоты в серно-кислотном производстве измеряют при помощи ртутных термометров, термометров сопротивления и термопар. Термометрами сопротивления и термопарами температуру измеряют с большой точностью.

Для измерения температуры до 500°С широко применяют *ртутные термометры*. Более удобны для измерения температур в производственных условиях *термометры сопротивления*. Принцип их действия основан на изменении электропроводности металлов при различной температуре. Основной частью термометра сопротивления является тонкая проволока (медная, платиновая или из специального сплава), концы которой соединены с прибором для измерения сопротивления (логометром или мостом сопротивления). Шкала измерительного прибора градуируется в делениях, соответствующих градусам шкалы Цельсия. Преимущество термометра сопротивления по сравнению с ртутным состоит в том, что при помощи длинного соединительного провода логометр или мост сопротивления можно перенести на большое расстояние от точки замера, например поместить на контрольном пункте.

Для измерения более высоких температур (до 1800°С) применяют *термопары*, состоящие из двух спаянных проволочек из различных металлов или сплавов. При повышении температуры «горячего» спая возникает электрический ток, измеряемый гальваномет-



ром, к клеммам которого присоединены свободные концы термопары («холодный» спай). Термопару помещают в защитную гильзу, обычно стальную, фарфоровую или кварцевую.

**Измерение давления и разрежения.** Давление и разрежение измеряют с помощью U-образных манометров и микроманометров. U-образный манометр представляет собой изогнутую стеклянную трубку, заполненную водой, ртутью или какой-либо другой жидкостью; один конец трубки помещают в газоходе, другой остается открытым.

О величине разрежения или давления судят по разности уровней жидкости в трубках (в мм или см ртутного или водяного столба). Такие манометры применяют для измерения относительно небольшого давления или разрежения (3000—10 000 мм вод. ст.). Показания манометра в мм рт. ст. можно пересчитать в мм вод. ст., умножив показания ртутного манометра на плотность ртути ( $13,6 \text{ г/см}^3$ ). При обратном пересчете показания водяного манометра делят на 13,6.

Для измерения небольшого давления или разрежения (около 50 мм вод. ст.) обычно применяют микроманометры. Основной их частью является наклонная трубка, соединенная с резервуаром, заполненным легкоподвижной жидкостью (обычно подкрашенной водой или спиртом). Даже при малом изменении уровня жидкости в резервуаре, вызываемом изменением разрежения или давления, уровень жидкости в наклонной трубке заметно смещается. Это дает возможность проводить замеры с точностью до 0,1 мм вод. ст.

Стеклянная часть прибора укреплена на доске, снабженной уровнем для установки манометра в горизонтальное положение. Для удобства установления нулевой точки прибора шкалу делают подвижной. Перед каждым измерением проверяют положение манометра и заполнение резервуара, так как вода и спирт постепенно испаряются. При измерении давления микроманометр присоединяют к газоходу со стороны резервуара; если измеряют разрежение, с газоходом соединяют наклонную трубку.

**Измерение расхода.** Объем протекающих газа и жидкости обычно измеряют при помощи диафрагмы — металлического диска с отверстием посередине. Диафрагму закрепляют между двумя фланцами трубопровода. Отверстие диафрагмы меньше диаметра трубопровода, поэтому при прохождении газа (жидкости) создается сопротивление, которое тем больше, чем больше скорость газа (жидкости) в трубопроводе. Если присоединить одно колено манометра к трубопроводу до места установки диафрагмы, а другое — после нее, то манометр покажет разность давлений, по которой можно определить скорость потока, а затем расход газа или жидкости в единицу времени.

**Анализ колчедана и огарка.** В сырье и огарке определяют содержание серы, а в колчедане также влажность. Для определения серы навеску колчедана растворяют в сильном окислителе — царской водке, а образующуюся при этом серную кислоту осаждают хлоридом бария. Осадок отфильтровывают, промывают до отсутст-

вия в промывных водах  $\text{Cl}^-$ -иона, сушат и прокаливают до постоянной массы, взвешивают и рассчитывают количество серы в навеске, а затем содержание ее в колчедане.

Экспресс-метод определения серы заключается в том, что навеску колчедана сжигают в особой печи. Образующийся сернистый ангидрид поступает в поглотительный сосуд, где окисляется перекисью водорода до  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Серную кислоту оттитровывают едкой щелочью непосредственно в поглотительном сосуде.

Влажность определяют обычным способом — взвешивают навеску до и после ее высушивания.

Анализ огарка на содержание несгоревшей серы производят так же, как и анализ колчедана на содержание серы.

Автоматические методы анализа колчедана и огарка пока не разработаны, но исследования в этом направлении ведутся.

**Анализ кислоты.** Концентрацию кислоты чаще всего измеряют по ее плотности при помощи ареометра. Пользуясь таблицами (приложения I и II), можно на основе плотности кислоты определить ее процентное содержание. Плотность серной кислоты с повышением температуры уменьшается. Поэтому одновременно с определением плотности измеряют температуру кислоты и вводят соответствующую поправку (приложение III).

Показания ареометров обычно являются приближенными. Для точного определения концентрации кислоты пользуются химическим методом анализа. Навеску серной кислоты растворяют в воде и титруют раствором щелочи. По количеству израсходованного раствора щелочи известной концентрации рассчитывают концентрацию серной кислоты.

Для контроля концентрации кислоты сушильных башен, моногидрата и олеума применяют также автоматические концентратометры типа КСО-3, действие которых основано на измерении электропроводности серной кислоты.

Содержание  $\text{N}_2\text{O}_3$  в кислоте (нитрозность) определяют путем окисления окислов азота до  $\text{HNO}_3$  титрованным раствором перманганата калия, вводимым в избытке, затем избыток раствора  $\text{KMnO}_4$  определяют методом обратного титрования и рассчитывают содержание окислов азота в нитрозе.

**Анализ газов.** Содержание пыли в газе (запыленность) определяют, пропуская измеренное количество анализируемого газа через предварительно взвешенный заполненный стеклянной ватой стакан с дырчатым дном. стакан вставляют в стальной патрон с отверстием в крышке. Этот патрон помещают в газопровод и пропускают через него газ, затем по увеличению массы стакана рассчитывают запыленность газа.

В настоящее время для автоматического определения концентрации пыли в газе разработаны фотоэлектроколориметры. В этих приборах ток в цепи фотоэлемента изменяется в зависимости от содержания пыли в газе (т. е. от его прозрачности), так как луч света, проходящий через газ, поглощается и рассеивается частицами пыли.

Содержание  $\text{SO}_2$  в газе определяют иодометрическим методом — по количеству иода, израсходованному для окисления сернистого ангидрида. В поглотительную склянку (рис. 94) с подкисленной водой и крахмалом наливают определенное количество титрованного раствора иода (в присутствии иода крахмал окрашивается в синий цвет) и пропускают анализируемый газ до обесцвечивания раствора. По объему пропущенного газа в таблице находят концентрацию сернистого ангидрида (приложение VII).

Действие прибора для автоматического определения концентрации сернистого ангидрида в газе основано на измерении его теплопроводности. С изменением концентрации  $\text{SO}_2$  изменяется теплопроводность сернистого газа и соответственно сопротивление платиновой нити газоанализатора.

Существуют также автоматические химические газоанализаторы, в которых проба газа обрабатывается веществом, поглощающим  $\text{SO}_2$ . По уменьшению объема газа определяют концентрацию сернистого ангидрида.

Содержание в газе  $\text{SO}_2$  и окислов азота при совместном их присутствии находят следующим образом. Сернистый ангидрид и окислы азота окисляют перекисью водорода до  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HNO}_3$ , общее содержание этих кислот определяют титрованием щелочью, после чего содержание серной кислоты находят хроматографическим методом, а содержание азотной кислоты — по разности.

Количество тумана серной кислоты в газе определяют, пропуская измеренный объем анализируемого газа через трубку, заполненную гигроскопической ватой. Вату промывают водой и титруют полученный раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  щелочью.

Для определения содержания мышьяка газ также пропускают через стеклянную трубку, заполненную гигроскопической ватой. Вату и трубку промывают водой, к промывной жидкости добавляют серную кислоту и несколько кусочков цинка. Склянку с полученным раствором закрывают пробкой, в которую вставлена стеклянная трубка. В трубку помещают узкую полоску бумаги, смоченную раствором соли ртути. При взаимодействии разбавленной серной кислоты с цинком выделяется водород, реагирующий с соединением мышьяка. Образующийся мышьяковистый водород вызывает окра-

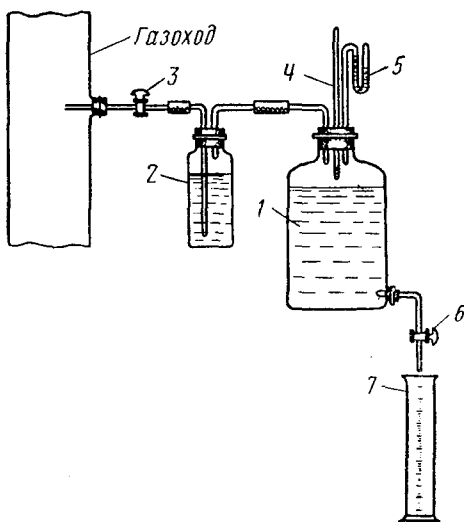


Рис. 94. Прибор для определения концентрации сернистого ангидрида в газе:

1 — аспиратор; 2 — поглотительная склянка с раствором иода; 3, 6 — краны; 4 — термометр; 5 — манометр; 7 — мерный цилиндр

шивание реактивной бумажки; по интенсивности окрашивания судят о количестве мышьяка.

Влажность газа определяют, поглощая пары воды фосфорным ангидридом в двух последовательно соединенных U-образных трубках, наполненных смесью асбестовой ваты с фосфорным ангидридом.

Для определения содержания серной кислоты в отходящих газах контактных систем газ пропускают через влажную гигроскопическую вату. Серный ангидрид образует с парами воды туман  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , который улавливается ватой вместе с брызгами кислоты и каплями тумана, содержащимися в газе. При этом частично улавливается и  $\text{SO}_2$ . Вату промывают водой и определяют в растворе сначала количество сернистого ангидрида — титрованием раствором иода, затем общую кислотность — титрованием щелочью; по разности находят общее количество серной кислоты в газе в виде тумана и паров  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Концентрацию  $\text{SO}_3$  и туман  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в отходящих газах автоматически определяют при помощи туманомера типа АФТ-3, пределы измерений которого 0—1 г/м<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Для этого пробу газа пропускают над водой; серный ангидрид, соединяясь с парами воды, образует туман серной кислоты, концентрацию которого измеряют туманомером.

Содержание окислов азота в отходящих газах башенных систем определяют колориметрическим методом. Так как окислы азота различаются по окраске ( $\text{NO}_2$  — темно-бурый газ,  $\text{NO}$  — бесцветный), сравнивая цвет анализируемого газа с цветом газа в эталонных трубках, определяют содержание  $\text{NO}_2$  в газе. Для определения окиси азота пробу газа выдерживают в трубке в течение 10 мин, за это время происходит окисление  $\text{NO}$  до  $\text{NO}_2$ . Затем вновь определяют содержание  $\text{NO}_2$  сравнением с цветом газа в эталонных трубках и вычисляют общее содержание окислов азота. Количество  $\text{NO}$  находят по разности между результатами первого и второго определений.

## § 62. Автоматизация производства

Полная автоматизация цеха, производящего контактную серную кислоту из колчедана по классической схеме (см. рис. 44), затруднительна из-за громоздкости аппаратного оформления и необходимости часто ремонтировать такие аппараты, как холодильники, насосы и др. Экономически наиболее эффективна автоматизация контактных систем, более простых по аппаратному оформлению, так как в них отсутствует промывное отделение и можно упростить процесс окисления  $\text{SO}_2$  и абсорбции  $\text{SO}_3$ . Такими системами являются системы, работающие на природной сере, сероводороде, концентрированном сернистом ангидриде.

При автоматизации процесса тщательно продумывают количество контролируемых параметров, сокращая их до минимума, но так, чтобы иметь все необходимые параметры, определяющие режим

системы. Этого требует экономическая сторона вопроса, так как установка приборов контроля и регулирования связана с большими капитальными затратами.

**Автоматизация обжига колчедана.** Одним из важнейших показателей производства серной кислоты является постоянство объема обжигового газа и концентрации  $\text{SO}_2$  в нем. Постоянство объема газа поддерживают путем подачи в печь постоянного количества воздуха. Труднее достигнуть стабильности содержания  $\text{SO}_2$  в газе. Это связано с количеством поступающего в печь сырья (загрузкой), степенью его измельчения, содержанием в нем серы, влаги, условиями обжига и пр.

Автоматически регулируют концентрацию  $\text{SO}_2$  в сернистом газе при помощи газоанализатора, измеряющего концентрацию сернистого ангидрида и посредством соответствующих устройств воздействующего на питатель колчедана, изменяя таким образом его количество, поступающее в печь.

Иногда концентрацию  $\text{SO}_2$  в газе регулируют путем изменения количества подаваемого в печь колчедана по температуре в печи или газа после печи, так как концентрация сернистого ангидрида и температура газа взаимно связаны. Однако такое регулирование менее точно, чем непосредственно по концентрации газа, так как его температура зависит не только от содержания  $\text{SO}_2$ , но и от температуры поступающего в печь воздуха, влажности колчедана и пр. Кроме того, вследствие разогрева футеровки печи и газоходов изменение температуры газа несколько отстает от изменения концентрации в нем  $\text{SO}_2$ , что также влияет на точность регулирования. В печах кипящего слоя на зависимость между температурой и концентрацией газа влияют помещенные в печи охлаждающие элементы.

Схема автоматизации печи КС, работающей на колчедане, показана на рис. 95. Постоянство объема газа достигается следующим образом. Импульс от диафрагмы 6, при помощи которой измеряют количество поступающего в печь воздуха, через регулятор 7 воздействует на заслонку 8, регулирующую количество поступающего воздуха. Постоянная концентрация  $\text{SO}_2$  в обжиговом газе обеспечивается благодаря тому, что импульс от газоанализатора 10, установленного после котла-утилизатора 9, воздействует через регулятор 12 на скорость вращения тарельчатого питателя 1.

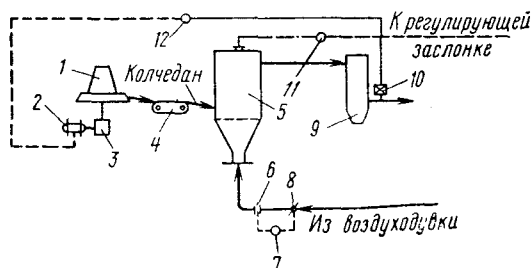


Рис. 95. Схема автоматического регулирования печи обжига в кипящем слое:

- 1 — тарельчатый питатель; 2 — привод питателя;  
3 — редуктор; 4 — промежуточный транспортер;  
5 — печь; 6 — диафрагма; 7, 11, 12 — регуляторы;  
8 — регулирующая заслонка; 9 — котел-утилизатор;  
10 — газоанализатор на  $\text{SO}_2$

**Автоматизация промывного отделения.** В промывном отделении кислота, накапливающаяся в мокрых электрофильтрах и увлажнительной башне, передается последовательно во вторую, а из нее в первую промывную башню. Концентрация кислот увлажнительной и второй промывной башен определяется концентрацией кислоты

в первой башне, температурным режимом, особенностями аппаратов и некоторыми другими условиями. При автоматизации промывного отделения в зависимости от концентрации кислоты в первой промывной башне, измеряемой концентратометром, изменяется количество воды, поступающей в сборник увлажнительной (или второй промывной) башни. Температурный режим поддерживается автоматическим регулированием количества воды, охлаждающей поверхность холодильников

Рис. 96. Картограмма концентрации  $\text{SO}_2$  в обжиговом газе при регулировании загрузки печи посредством автоматического газоанализатора

кислоты. Схема проста, но обладает большой инерционностью, не оказывающей, правда, существенного влияния на режим, так как отклонение от нормы получающихся колебаний концентрации кислоты не превышает 2—3%.

**Автоматизация сушильно-абсорбционного отделения.** Как уже упоминалось, сушильная башня относится к отделению очистки газа. Однако в связи с тем, что вода, поглощаемая из газа в сушильных башнях, поступает с сушильной кислотой в абсорбционное отделение и идет на образование  $H_2SO_4$ , а для повышения концентрации сушильной кислоты применяют моногидрат, циклы эти очень тесно связаны. Поэтому, имея в виду взаимную циркуляцию названных кислот, в производстве часто сушильную башню относят к абсорбционному отделению. Автоматизация предусматривает регулирование взаимного обмена кислот и откачку на склад продукции.

Схема автоматического регулирования сушильно-абсорбционно-го отделения, обеспечивающая автоматическое поддержание требуемой концентрации кислоты во всей системе, а также автоматическую выдачу продукции на склад, следующая. Заданная концентрация олеума поддерживается путем воздействия регулятора 19 (рис. 97) на клапан 4, изменяющий количество моногидрата, кото-



рое поступает в сборник 9 олеума. Так же регулируется концентрация моногидрата и сушильной кислоты — регуляторы 16 и 18 воздействуют на клапаны 5 и 6.

Количество олеума, перекачиваемого на склад, регулируется при помощи регулятора 14, который воздействует на клапан 21.

В олеумном абсорбере 3 поглощается больше  $\text{SO}_3$ , чем требуется для выпуска всей продукции в виде олеума (60—70%  $\text{SO}_3$  вместо необходимых 31%), поэтому для разбавления олеума моногидрата не хватает. Такое несоответствие устраняется благодаря тому, что в результате воздействия регулятора уровня 10 на клапан 8 избыток олеума перетекает из сборника 9 в сборник 11 и разбавляется там до концентрации моногидрата.

Если количество влаги, поступающей с газом в сушильную башню, больше, чем необходимо для выпуска всей продукции в виде олеума, концентрация сушильной кислоты может снизиться до предельно допустимого значения (93%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Тогда регулятор концентрации 16 подает импульс клапану 20 на закрытие, при этом повышается уровень кислоты в сборнике 9. Когда уровень кислоты достигает регулятора 15, он передает импульс на открытие клапану 17, в результате часть продукции будет отводиться из системы в виде сушильной кислоты. При недостатке воды концентрация сушильной кислоты поддерживается на верхнем допустимом пределе (93,5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) в результате воздействия регулятора 16 на клапан 6, регулирующий подачу воды в систему. В этом случае вся продукция выдается в виде олеума через клапан 21.

Установленная концентрация сушильной кислоты поддерживается путем передачи моногидрата из сборника 11 в сборник 13 в результате воздействия регулятора уровня 12 на клапан 7.

Схема автоматического регулирования не изменяется и в том случае, если степень абсорбции серного ангидрида в олеумном абсорбере становится менее 31% (например, вследствие нарушения

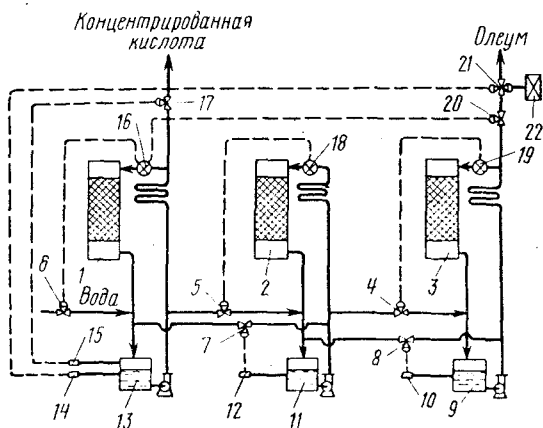


Рис. 97. Схема автоматизации сушильно-абсорбционного отделения:

1 — сушильная башня; 2 — моногидратный абсорбер; 3 — олеумный абсорбер; 4—8, 17, 20, 21 — регулирующие клапаны; 9, 11, 13 — сборники кислоты; 10, 12, 14, 15 — регуляторы уровня; 16, 18, 19 — регуляторы концентрации; 22 — диспетчерский пункт



хода технологического процесса), но при этом часть продукции будет выдаваться в виде концентрированной серной кислоты.

Описанная схема автоматического регулирования полностью сохраняется, если для увеличения выпуска олеума серную кислоту вводят со стороны. При этом низкоконцентрированную серную кислоту из первой сушильной башни отводят из системы как продукцию, а вместо воды в систему подают серную кислоту.

Таким образом, соотношение количества олеума и концентрированной серной кислоты, перекачиваемых на склад, определяется содержанием воды в газе, поступающем в сушильную башню, и поддерживается автоматически. При отсутствии потребности в олеуме по команде из диспетчерского пункта 22 закрывается клапан 21 и вся продукция выдается в виде 93%-ной серной кислоты. Для этого в систему автоматически вводится необходимое количество воды.

При отдельных неполадках в работе контактного цеха (повышение влажности газа, понижение степени абсорбции в олеумном абсорбере, прекращение орошения олеумного абсорбера и пр.) не требуется вмешательства обслуживающего персонала. Приборы автоматического контроля и регулирования обеспечивают поддержание установленных параметров процесса и соответствующее разделение продукции на олеум и концентрированную серную кислоту.

Ниже приведены данные о точности поддержания основных параметров процесса при ручном управлении и автоматическом регулировании:

Регулируемые параметры	Управление	
	ручное	автоматическое
<b>Моногидрат:</b>		
концентрация, % $H_2SO_4$ . . . . .	$\pm 0,3$	$\pm 0,1$
уровень в сборнике, см . . . . .	$\pm 30$	$\pm 3,5$
<b>Олеум:</b>		
концентрация, % $SO_3$ (своб.) . . . . .	$\pm 2$	$\pm 0,15$
уровень в сборнике, см . . . . .	$\pm 40$	$\pm 6,2$
<b>Сушильная кислота:</b>		
концентрация, % $H_2SO_4$ . . . . .	$\pm 1$	$\pm 0,25$
уровень в сборнике, см . . . . .	$\pm 20$	$\pm 7,5$
расход, т/ч . . . . .	не измерялся	$\pm 0,3$

**Автоматизация контактного отделения.** Температурный режим контактного аппарата необходимо поддерживать с точностью  $\pm (2-3^\circ C)$ . Тогда при заданном количестве газа и определенном содержании в нем  $SO_2$  можно получить наиболее высокую степень окисления  $SO_2$  до  $SO_3$ .

Как известно, температурный режим контактного отделения зависит от концентрации сернистого ангидрида в поступающем газе, поэтому регулирование температуры в этом отделении обычно сочетается с автоматическим поддержанием стабильной концентрации  $SO_2$ .

Одна из таких схем автоматизации контактных аппаратов с промежуточным теплообменом показана на рис. 98. Постоянная температура газа на входе в контактный аппарат поддерживается при помощи клапана 7, который регулирует количество холодного

газа, поступающего на катализатор помимо теплообменника (по байпасу). Датчиком является термopapa, измеряющая температуру газа и связанная с регулятором 8. При постоянстве температуры (и объема) газа на входе в первый слой контактной массы температура на выходе из этого слоя зависит только от концентрации  $\text{SO}_2$  в поступающем газе.

Эта зависимость используется и для поддержания постоянной концентрации сернистого ангидрида. Регулятор 9 температуры газа после первого слоя контактной массы воздействует на клапан 6, установленный на линии подачи атмосферного воздуха в газ перед входом в сушильную башню. Таким образом, одновременно с регу-

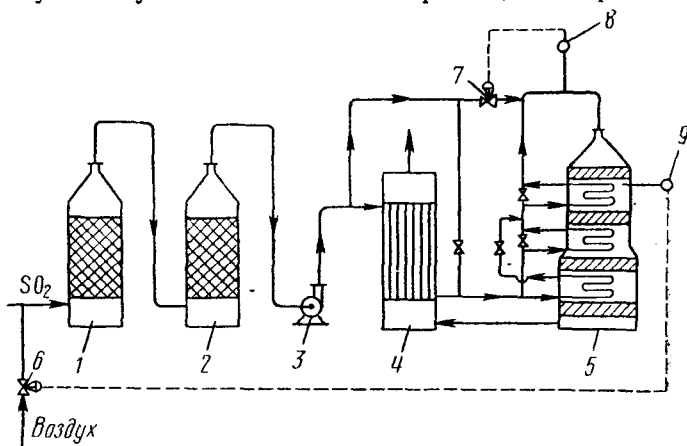


Рис. 98. Схема автоматизации контактного аппарата:

1 — сушильная башня; 2 — брызгоуловитель; 3 — турбогазодувка;  
4 — наружный теплообменник; 5 — контактный аппарат; 6, 7 — регулирующие клапаны; 8, 9 — регуляторы температуры с термopapaми.

лированием температуры поддерживается требуемая концентрация  $\text{SO}_2$  в газе. При постоянстве температуры газа и концентрации сернистого ангидрида в газе на выходе из первого слоя контактной массы температурный режим второго и последующих слоев катализатора достаточно устойчив. Регулировать концентрацию  $\text{SO}_2$  можно также при помощи газоанализаторов.

Для сохранения заданного температурного режима при отклонениях от нормальных условий эксплуатации (например, в результате кратковременных остановок на ремонт и т. д.) в контактных аппаратах большой мощности следует предусматривать автоматическое регулирование температуры газа на входе в каждый слой катализатора.

Автоматизация контактного отделения дает возможность регулировать температуру газа и концентрацию  $\text{SO}_2$  со следующей точностью:

	Точность регулирования:
Температура газа, °C:	
на входе в аппарат . . . . .	±0,5;
на выходе из первого слоя контактной массы . . . . .	±2,0;
Концентрация $\text{SO}_2$ , % . . . . .	±0,3;

При ручном управлении наибольшие отклонения температуры газа от норм составляют на входе в аппарат 10—15, на выходе из первого слоя 15—20° С.

При автоматизации контактного аппарата возможно повысить общую степень окисления на 0,75%.

В аппаратах, в которых возможны резкие колебания концентрации  $\text{SO}_2$  (например, в аппаратах, работающих на отходящих газах цветной металлургии), регулирование ее путем подсоса воздуха исключается. В этом случае стабилизации температурного режима достигают путем поддержания соответствующей температуры в теплообменниках аппарата.

Выше приведены схемы автоматизации отделений контактного цеха. Возможны также комплексная автоматизация всего цеха и создание цехов-автоматов, работающих без участия обслуживающего персонала. Это является реальным будущим нашей промышленности.

### Контрольные вопросы

1. Какие методы анализа относятся к ручным, какие — к автоматическим? Каковы особенности первых и вторых?
2. Каковы задачи контроля производства?
3. Как измеряют температуру?
4. Каковы преимущества термометра сопротивления и термопары по сравнению с ртутным термометром?
5. Как измеряют расход газа в системе?
6. Как измеряют давление и разрежение в системе?
7. По какому принципу производится автоматизация печного отделения при обжиге сырья в кипящем слое?
8. Что заложено в основу автоматизации сушильно-абсорбционного отделения?
9. Какие основные параметры регулируются при автоматизации контактного отделения, работающего на колчедане?

### Литература

- Амелин А. Г. Технология серной кислоты. М., «Химия», 1971.
- Соколовский А. А., Яшке Е. В. Технология минеральных удобрений и кислот. М., «Химия», 1971.
- Боресков Г. К. Катализ в производстве серной кислоты. М., Госхимиздат, 1954.
- Амелин А. Г. Производство серной кислоты из сероводорода по методу мокрого катализа. М., Госхимиздат, 1960.
- Гладушко В. И. Производство серной кислоты. Киев, «Техника», 1966.
- Кузьмин Г. А. Промывное отделение производства серной кислоты. М., «Химия», 1970.
- Осмутькевич В. А. Производство серной кислоты из технологических газов на цинковых и свинцовых заводах (пособие для рабочих). М., «Металлургия», 1971.

# ПРИЛОЖЕНИЯ

## I. Свойства серной кислоты

Коэффициент пересчета в систему СИ: кал/(г·град)  $\times$  4,19 = Дж/(г·град)

Содержание, %		Плотность при 20°C, г/см <sup>3</sup>	Теплоемкость при 20°C, кал/(г·град)	Температура, °C	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	SO <sub>3</sub> (общ.)			кристалли- зации	кипения
1	0,816	1,0049	0,990	—0,2	100,2
2	1,633	1,0116	0,980	—0,5	100,4
3	2,45	1,0183	0,970	—0,8	100,6
4	3,265	1,0250	0,961	—1,2	100,8
5	4,08	1,0317	0,951	—1,75	101,0
6	4,90	1,0385	0,942	—2,3	101,2
7	5,71	1,0453	0,932	—3,0	101,4
8	6,53	1,0522	0,923	—3,7	101,6
9	7,35	1,0591	0,914	—4,6	101,8
10	8,16	1,0661	0,905	—5,5	102,0
11	8,98	1,0731	0,896	—6,5	102,2
12	9,80	1,0802	0,887	—7,6	102,4
13	10,61	1,0874	0,878	—8,7	102,7
14	11,43	1,0947	0,869	—9,9	102,9
15	12,25	1,1020	0,861	—11,25	103,1
16	13,06	1,1094	0,852	—12,6	103,4
17	13,88	1,1168	0,844	—14,1	103,6
18	14,69	1,1243	0,835	—15,7	103,8
19	15,51	1,1318	0,827	—17,3	104,1
20	16,33	1,1394	0,819	—19,0	104,4
21	17,14	1,1471	0,811	—20,8	104,6
22	17,96	1,1548	0,8025	—22,7	104,9
23	18,78	1,1626	—	—24,6	105,2
24	19,59	1,1704	—	—26,7	105,5
25	20,41	1,1783	0,779	—28,8	105,9
26	21,22	1,1862	—	—31,1	106,3
27	22,04	1,1942	—	—33,4	106,6
28	22,86	1,2023	—	—35,85	107,0
29	23,67	1,2104	—	—38,4	107,4
30	24,49	1,2185	0,741	—41,2	107,9
31	25,31	1,2267	—	—44,1	108,3
32	26,12	1,2349	—	—47,2	108,8
33	26,94	1,2432	—	—50,6	109,0
34	27,75	1,2515	—	—54,3	109,9
35	28,57	1,2599	0,704	—58,5	110,5
36	29,39	1,2684	—	—63,3	111,1
37	30,20	1,2769	—	—68,5	111,7
38	31,02	1,2855	—	—74,5	112,4
39	31,84	1,2941	—	—69,5	113,1
40	32,65	1,3028	0,670	—65,2	113,9
41	33,47	1,3116	—	—61,0	114,7
42	34,28	1,3205	—	—57,1	115,6
43	35,10	1,3294	—	—53,4	116,5
44	35,92	1,3384	—	—50,0	117,4
45	36,73	1,3476	0,637	—46,8	118,4
46	37,55	1,3569	—	—43,8	119,5
47	38,37	1,3663	—	—41,0	120,6
48	39,18	1,3758	—	—38,5	121,8
49	40,00	1,3854	—	—36,2	123,1
50	40,82	1,3951	0,605	—34,2	124,4

Содержание, %		Плотность при 20°C, г/см <sup>3</sup>	Теплоемкость при 20°C, кал/(г · град)	Температура, °C	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	SO <sub>3</sub> (общ.)			кристалли- зации	кипения
51	41,63	1,4049	0,599	—32,3	125,8
52	42,45	1,4148	0,592	—30,9	127,2
53	43,26	1,4248	0,586	—29,6	128,7
54	44,08	1,4350	0,580	—28,3	130,4
55	44,90	1,4453	0,574	—27,1	132,0
56	44,71	1,4557	0,568	—25,9	133,8
57	46,53	1,4662	0,562	—24,8	135,7
58	47,35	1,4768	0,557	—24,5	137,6
59	48,16	1,4875	0,551	—24,85	139,6
60	48,98	1,4983	0,545	—25,8	141,8
61	49,79	1,5091	0,539	—27,15	144,0
62	50,61	1,5200	0,534	—28,85	146,4
63	51,43	1,5310	0,528	—30,8	148,8
64	52,24	1,5421	0,522	—33,0	151,4
65	53,06	1,5533	0,517	—35,3	154,1
66	53,88	1,5646	0,511	—37,75	156,8
67	54,69	1,5760	0,506	—40,3	159,7
68	55,51	1,5874	0,5003	—	162,8
69	56,53	1,5989	0,4948	—44	165,9
70	57,14	1,6105	0,4894	—42,0	169,2
71	57,96	1,6221	0,4841	—40,6	176,2
72	58,78	1,6338	0,4787	—39,8	176,2
73	59,59	1,6456	0,4734	—39,6	179,9
74	60,41	1,6574	0,4682	—40,0	183,8
75	61,22	1,6692	0,4629	—51,0	187,8
76	62,04	1,6810	0,4577	—28,1	191,2
77	62,86	1,6927	0,4525	—19,4	196,2
78	63,67	1,7043	0,4473	—13,6	200,7
79	64,49	1,7158	0,4422	—8,2	205,4
80	65,30	1,7272	0,4371	—3,0	210,2
81	66,12	1,7383	0,4320	1,5	215,2
82	66,94	1,7491	0,4269	4,8	220,4
83	67,75	1,7594	0,4218	7,0	225,7
84	68,57	1,7693	0,4168	8,0	231,3
85	69,39	1,7786	0,4118	7,9	237,1
86	70,20	1,7872	0,4068	6,6	243,0
87	71,02	1,7951	0,4018	4,1	249,2
88	71,84	1,8022	0,3968	0,5	255,5
89	72,65	1,8087	0,3918	—4,2	262,1
90	73,47	1,8144	0,3869	—10,2	268,9
91	74,28	1,8195	0,3820	—17,3	275,8
92	75,10	1,8240	0,3771	—25,6	283,2
93	75,92	1,8279	0,3721	—35,0	290,6
94	76,73	1,8312	0,3672	—30,8	298,4
95	77,55	1,8337	0,3624	—21,8	306,3
96	78,36	1,8355	0,3575	—13,6	314,5
97	79,18	1,8363	0,3526	—6,3	323,0
98	80,00	1,8365	0,3477	0,1	332,4
99	80,81	1,8342	0,3429	5,7	318,0
100	81,63	1,8305	0,3380	10,45	296,2

## II. Свойства олеума

Коэффициент пересчета в систему СИ:  $\text{кал}/(\text{г} \cdot \text{град}) \times 4,19 = \text{Дж}/(\text{г} \cdot \text{град})$

Содержание, %			Плотность при 20° С, г/см <sup>3</sup>	Теплоем- кость при 20° С, кал/г·град	Температура, °С	
SO <sub>3</sub> (своб.)	SO <sub>3</sub> (общ.)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			кристал- лизации	кипения
0	81,63	100	1,8305	0,3380	10,45	296,2
1	81,81	100,225	1,8335	—	9,5	287,3
2	82,00	100,45	1,8366	0,3381	8,5	278,7
3	82,18	100,68	1,8397	—	7,4	270,3
4	82,36	100,90	1,8429	0,3382	6,25	262,6
5	82,52	101,12	1,8461	—	4,95	255,1
6	82,73	101,35	1,8493	0,3383	3,6	247,8
7	82,92	101,58	1,8525	—	2,15	240,8
8	83,10	101,80	1,8558	0,3384	0,7	234,0
9	83,29	102,03	1,8591	—	—0,9	227,3
10	83,47	102,25	1,8624	0,3385	—2,5	220,9
11	83,67	102,48	1,8658	—	—4,15	214,7
12	83,83	102,70	1,8691	0,3386	—5,9	208,6
13	84,02	102,92	1,8725	—	—7,65	202,8
14	84,20	103,15	1,8759	—	—9,45	197,1
15	84,39	103,38	1,8793	0,3389	—11,3	191,6
16	84,57	103,60	1,8827	—	—13,15	186,3
17	84,75	103,82	1,8864	—	—15,05	181,1
18	84,94	104,05	1,8899	—	—2,8	176,1
19	85,12	104,28	1,8933	—	—14,35	171,3
20	85,30	104,50	1,8968	0,3395	—11,0	166,6
21	85,49	104,72	1,9002	—	—7,75	162,1
22	85,67	104,95	1,9037	—	—4,6	157,7
23	85,85	105,18	1,9071	—	—1,5	153,5
24	86,04	105,40	1,9105	—	1,5	149,4
25	86,22	105,62	1,9139	0,3408	4,35	145,5
26	86,41	105,85	1,9173	—	7,15	141,7
27	86,58	106,08	1,9206	—	9,8	138,0
28	86,77	106,30	1,9240	—	12,35	134,4
29	86,95	106,52	1,9273	—	14,8	131,0
30	87,14	106,75	1,9307	0,3431	17,1	127,7
31	87,33	106,98	1,9338	—	19,35	124,5
32	87,51	107,20	1,9370	0,3445	21,4	121,5
33	87,69	107,42	1,9403	—	23,4	118,5
34	87,87	107,65	1,9434	0,3462	25,25	115,6
35	88,06	107,88	1,9464	—	26,9	112,9
36	88,24	108,10	1,9494	0,3482	28,55	110,2
37	88,42	108,32	1,9524	—	29,9	107,7
38	88,61	108,55	1,9553	0,3506	31,2	105,2
39	88,80	108,78	1,9581	—	32,3	102,9
40	88,98	109,00	1,9611	0,3535	33,3	100,6
41	89,16	109,22	1,9637	—	34,1	98,4
42	89,34	109,45	1,9665	0,3569	34,8	96,3
43	89,53	109,68	1,9691	—	35,3	94,4
44	89,71	109,90	1,9717	—	35,65	92,4
45	89,90	110,12	1,9742	0,3631	35,85	90,5
46	90,09	110,35	1,9766	0,3654	35,45	88,7
47	90,27	110,58	1,9789	—	34,8	87,0
48	90,45	110,80	1,9812	0,3706	33,85	85,3
49	90,63	111,02	1,9834	—	32,75	83,7

Содержание, %			Плотность при 20° С, г/см <sup>3</sup>	Теплоем- кость при 20° С, кал/г·град	Температура, °С	
SO <sub>3</sub> (своб.)	SO <sub>3</sub> (общ.)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			кристал- лизации	кипения
50	90,82	111,25	1,9855	0,3764	31,5	82,2
51	91,01	111,48	1,9875	—	30,1	80,7
52	91,19	111,70	1,9894	—	28,4	79,3
53	91,37	111,92	1,9912	—	26,6	78,0
54	91,55	112,15	1,9930	—	24,55	76,7
55	91,74	112,38	1,9946	0,3943	22,5	75,4
56	91,92	112,60	1,9961	—	20,05	74,2
57	92,10	112,82	1,9975	—	17,25	73,0
58	92,98	113,05	1,9989	—	14,15	71,9
59	92,47	113,28	1,9999	—	10,35	70,8
60	92,65	113,50	2,0012	0,4172	7,1	69,8
61	92,83	113,72	2,0020	—	3,75	68,8
62	93,02	113,95	2,0030	—	1,2	67,2
63	93,21	114,18	2,0029	—	0,35	66,9
64	93,38	114,40	2,0029	—	—0,7	66,0
65	93,57	114,62	2,0028	0,4452	—0,35	65,2
66	93,75	114,85	2,0028	—	1,45	64,4
67	93,94	115,08	2,0027	—	2,3	63,6
68	94,12	115,30	2,0027	—	3,7	62,8
69	94,30	115,52	2,0026	—	4,9	62,0
70	94,49	115,75	2,0025	0,4766	6,1	61,3
71	94,67	115,98	2,0024	—	7,0	60,5
72	94,85	116,20	2,0023	—	8,2	59,9
73	95,03	116,42	2,0022	—	9,5	59,3
74	95,22	116,65	2,0019	—	10,8	58,6
75	95,41	116,88	2,0013	0,514	12,0	58,0
76	95,60	117,10	2,0004	—	13,2	57,4
77	95,78	117,33	1,9992	—	14,3	56,8
78	95,96	117,55	1,9979	—	15,3	56,2
79	96,14	117,78	1,9964	—	16,15	55,6
80	96,32	118,00	1,9947	0,552	16,9	55,0
81	96,51	118,22	1,9930	—	17,5	54,5
82	96,69	118,45	1,9909	—	18,1	53,9
83	96,88	118,68	1,9888	—	18,5	53,4
84	97,06	118,90	1,9864	—	18,8	52,8



Содержание, %			Плотность при 20° С, г/см³	Теплоемкость при 20° С, кал/г·град	Температура, °С	
SO <sub>3</sub> (своб.)	SO <sub>3</sub> (общ.)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			кристаллизации	кипения
85	97,24	119,12	1,9836	0,588	19,05	52,3
86	97,43	119,35	1,9808	—	19,25	51,8
87	97,61	119,58	1,9778	—	19,35	51,3
88	97,80	119,80	1,9745	—	19,4	50,7
89	97,98	120,02	1,9712	—	19,35	50,2
90	98,16	120,25	1,9678	0,620	19,25	49,7
91	98,35	120,48	1,9638	—	19,15	49,2
92	98,53	120,70	1,9599	—	19,0	48,7
93	98,72	120,92	1,9557	—	18,8	48,2
94	98,90	121,15	1,9512	—	18,6	47,7
95	99,08	121,38	1,9467	0,641	18,35	47,2
96	99,27	121,60	1,9419	—	18,1	46,7
97	99,45	121,82	1,9369	—	17,8	46,2
98	99,64	122,05	1,9315	—	17,5	45,7
99	99,82	122,28	1,9260	—	17,15	45,2
100	100,00	122,50	1,9203	0,644	16,8	44,7

Примечание. Во многих случаях количество олеума пересчитывают на 100%-ную серную кислоты. Для таких пересчетов массу олеума следует умножить на коэффициент, который получается делением чисел, помещенных в третьей графе таблицы, на 100.

Пример. Для олеума, содержащего 20% SO<sub>3</sub> (своб.), коэффициент пересчета равен  $104,5 : 100 = 1,045$ . Следовательно, 120 т такого олеума соответствует  $120 \cdot 1,045 = 125,4$  т 100%-ной серной кислоты.

### III. Температурные поправки к плотности серной кислоты и олеума

Плотность при 20° С, г/см³	Поправка при изменении температуры на 1° С	Плотность при 20° С, г/см³	Поправка при изменении температуры на 1° С
1,01	0,0002	1,42	0,0008
1,04	0,0003	1,56	0,0009
1,07	0,0004	1,70	0,0010
1,11	0,0005	1,77	0,0011
1,15	0,0006	1,84	0,0010
1,22	0,0007	1,87	0,0011
		1,93	0,0012

Примечание. Поправку нужно прибавить, если плотность измерена при температуре выше 20° С, или вычесть, если температура кислоты была ниже 20° С.

Пример 1. Для определения концентрации кислоты, имеющей при 50° С плотность 1,601 г/см³, находим сначала из приложения III поправку для близкой плотности кислоты: при 1,56 г/см³ эта поправка составляет 0,0009. При разности температур  $50 - 20 = 30$ ° С общая поправка равна  $0,0009 \cdot 30 = 0,027$ . Следовательно, плотность кислоты при 20° С будет  $1,601 + 0,027 = 1,628$  г/см³. Затем из приложения I находим соответствующую концентрацию кислоты, которая составляет 71,5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Пример 2. Для определения плотности 92,5%-ной серной кислоты при 40° С из приложения I находим ее плотность при 20° С. Она будет равна 1,826 г/см³. Из приложения III находим поправку на 1° С, составляющую 0,0010. Для разности температур  $40 - 20 = 20$ ° С общая поправка составит  $0,0010 \cdot 20 = 0,02$ . Следовательно, плотность 92,5%-ной серной кислоты при 40° С будет  $1,826 - 0,02 = 1,806$  г/см³.

# IV. Определение степени превращения SO<sub>2</sub> в SO<sub>3</sub>

Содержание SO <sub>2</sub> на входе, %	Содержание SO <sub>2</sub> в газе на															
	3,0	2,8	2,6	2,5	2,4	2,3	2,2	2,1	2,0	1,9	1,8	1,7	1,6	1,5	1,4	1,3
	степень															
9,0	69,8	71,9	74,0	75,0	76,1	77,1	78,1	79,2	80,2	81,2	82,2	83,2	84,2	85,2	86,2	87,2
8,5	67,7	70,0	72,2	73,3	74,1	75,5	76,6	77,7	78,8	79,9	81,0	82,0	83,1	84,2	85,3	86,3
8,2	66,4	68,7	71,1	72,2	73,4	74,5	75,7	76,8	77,9	79,1	80,2	81,6	82,4	83,6	84,7	85,8
8,0	65,4	67,8	70,2	71,4	72,6	73,8	75,0	76,1	77,3	78,5	79,6	80,8	82,0	83,1	84,3	85,4
7,8	64,4	66,9	69,4	70,6	71,8	73,0	74,2	75,4	76,6	77,9	79,0	80,2	81,4	82,6	83,8	85,0
7,6	63,4	65,9	68,4	69,7	71,0	72,2	73,5	74,7	76,0	77,2	78,4	79,6	80,0	82,1	83,3	84,5
7,5	62,8	65,4	68,0	69,3	70,5	71,8	73,1	74,3	75,6	76,8	78,1	79,3	80,5	81,8	83,1	84,3
7,4	62,2	64,9	67,5	68,8	70,0	71,4	72,7	73,9	75,2	76,5	77,8	79,0	80,2	81,5	82,8	84,0
7,3	61,7	64,3	67,0	68,3	69,6	70,9	72,2	73,5	74,8	76,1	77,4	78,7	79,9	81,3	82,5	83,8
7,2	61,1	63,8	66,5	67,8	69,1	70,5	71,8	73,1	74,4	75,8	77,1	78,3	79,6	81,0	82,2	83,5
7,1	60,5	63,2	65,9	67,3	68,7	70,0	71,4	72,7	74,0	75,4	76,7	78,0	79,3	80,7	81,9	83,2
7,0	59,8	62,6	65,5	66,8	68,2	69,5	70,9	72,3	73,6	75,1	76,3	77,6	79,0	80,3	81,7	83,0
6,9	59,2	62,0	64,8	66,2	67,6	69,0	70,4	71,8	73,2	74,6	76,0	77,3	78,7	80,0	81,4	82,7
6,8	58,5	61,4	64,3	65,7	67,1	68,5	69,9	71,4	72,8	74,2	75,6	76,9	78,3	79,7	81,0	82,4
6,7	57,8	60,8	63,7	65,1	66,6	68,0	69,4	70,9	72,3	73,7	75,2	76,4	77,9	79,4	80,7	82,1
6,6	57,1	60,1	63,1	64,5	66,0	67,5	68,9	70,4	71,8	73,3	74,7	76,0	77,5	79,0	80,3	81,8
6,5	56,4	59,4	62,4	63,9	65,4	66,9	68,4	69,9	71,4	72,8	74,3	75,6	77,1	78,6	80,0	81,5
6,4	55,6	58,7	61,8	63,3	64,8	66,3	67,9	69,4	70,9	72,4	73,9	75,2	76,7	78,3	79,9	81,2
6,3	54,8	58,0	61,1	62,7	64,2	65,8	67,3	68,8	70,4	71,9	73,4	74,8	76,4	77,9	79,4	80,9
6,2	54,0	57,2	60,4	62,0	63,6	65,1	66,7	68,3	69,8	71,4	72,9	74,4	76,0	77,5	79,0	80,6
6,1	53,2	56,5	59,7	61,3	62,9	64,5	66,1	67,7	69,3	70,9	72,2	73,9	75,6	77,1	78,7	80,4
6,0	52,3	55,7	59,0	60,6	62,2	63,9	65,5	67,1	68,7	70,3	71,9	73,5	75,1	76,7	78,3	79,9
5,9	51,5	54,8	58,2	59,9	61,5	63,2	64,8	66,5	68,1	69,8	71,4	72,9	74,5	76,2	77,8	79,4
5,8	50,5	54,0	57,4	59,1	60,8	62,5	64,2	65,9	67,5	69,2	70,9	72,4	74,0	75,7	77,4	79,0
5,7	49,6	53,1	56,6	58,3	60,0	61,8	63,7	65,2	66,9	68,6	70,3	71,8	73,5	75,1	76,9	78,6
5,6	48,6	52,2	55,7	57,5	59,3	61,0	62,8	64,5	66,3	68,0	69,7	71,2	72,9	74,6	76,4	78,2
5,5	47,8	51,2	54,9	56,7	58,5	60,3	62,0	63,8	65,6	67,4	69,1	70,6	72,3	74,1	75,9	77,7
5,4	46,5	50,3	53,9	55,8	57,6	59,4	61,3	63,1	64,9	66,7	68,5	70,0	71,9	73,6	75,4	77,2
5,3	45,4	49,2	53,0	54,9	56,8	58,6	60,5	62,3	64,2	66,0	67,9	69,4	71,2	73,0	74,9	76,7
5,2	44,3	48,2	52,0	53,9	55,8	57,8	59,7	61,5	63,4	65,3	67,2	68,8	70,6	72,4	74,4	76,2
5,1	43,1	47,1	51,0	53,0	54,9	56,9	58,8	60,7	62,7	64,6	66,5	68,1	70,1	71,9	73,9	75,7
5,0	41,9	45,9	49,9	51,9	53,9	55,9	57,9	59,9	61,8	64,8	65,8	67,5	69,5	71,4	73,4	75,3
4,8	39,3	43,5	47,7	50,0	51,9	53,9	56,0	58,1	60,1	62,2	64,2	65,9	67,9	70,0	72,0	74,1
4,5	34,9	39,4	43,9	46,2	48,4	50,6	52,8	55,1	57,3	59,5	61,7	63,3	65,4	67,7	69,9	72,1
4,0	26,2	31,3	36,4	39,0	41,4	44,0	46,5	49,0	51,5	54,0	56,5	59,0	61,5	63,9	66,4	68,9

Примечание. Для концентраций SO<sub>2</sub> в газе, не указанных в таблице, степень

$$\frac{(A - B) \cdot 10000}{A(100 - 1,5B)}$$

$$A(100 - 1,5B)$$

где A и B — концентрации SO<sub>2</sub> в газе соответственно до и после контактного аппарата, %.

## (по данным анализа газа до и после контактного аппарата)

выходе из контактного аппарата, %

1,2	1,1	1,0	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,24	0,22	0,2	0,18	0,16	0,1
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	------	------	-----	------	------	-----

превращения, %

88,2	89,2	90,2	91,2	92,2	93,2	94,2	95,2	96,2	97,1	97,7	97,9	98,0	98,2	98,4	99,0
87,2	88,5	89,5	90,6	91,7	92,7	93,8	94,8	95,9	96,9	97,6	97,8	97,9	98,1	98,3	98,9
86,9	88,0	89,1	90,3	91,3	92,4	93,5	94,6	95,7	96,8	97,5	97,7	97,8	98,1	98,3	98,9
86,6	87,7	88,8	90,0	91,1	92,2	93,3	94,4	95,5	96,7	97,4	97,6	97,7	98,0	98,2	98,9
86,2	87,3	88,5	89,7	90,9	92,0	93,1	94,3	95,4	96,6	97,3	97,5	97,7	98,0	98,2	98,8
85,7	86,9	88,1	89,3	90,6	91,7	92,9	94,1	95,3	96,5	97,2	97,5	97,6	97,9	98,2	98,8
85,5	86,7	87,9	89,2	90,4	91,6	92,8	94,1	95,3	96,5	97,2	97,4	97,6	97,9	98,1	98,8
85,3	86,5	87,7	89,0	90,2	91,5	92,7	94,0	95,2	96,4	97,1	97,4	97,6	97,9	98,1	98,8
85,1	86,3	87,5	88,9	90,1	91,3	92,6	93,9	95,2	96,4	97,1	97,3	97,5	97,8	98,1	98,8
84,8	86,1	87,3	88,7	90,0	91,2	92,5	93,8	95,1	96,3	97,0	97,3	97,5	97,8	98,0	98,7
84,5	85,9	87,2	88,5	89,8	91,0	92,4	93,8	95,0	96,3	97,0	97,2	97,5	97,8	98,0	98,7
84,3	85,6	87,0	88,3	89,7	90,9	92,3	93,6	94,9	96,2	96,9	97,2	97,4	97,7	97,9	98,7
84,0	85,4	86,7	88,1	89,5	90,7	92,1	93,4	94,8	96,2	96,9	97,1	97,4	97,7	97,9	98,7
83,8	85,2	86,5	87,9	89,3	90,6	92,0	93,3	94,7	96,1	96,8	97,1	97,4	97,7	97,9	98,6
83,5	84,9	86,3	87,7	89,1	90,4	91,9	93,2	94,6	96,0	96,8	97,0	97,3	97,6	97,8	98,6
83,2	84,7	86,1	87,5	88,9	90,3	91,7	93,1	94,5	95,9	96,7	97,0	97,3	97,6	97,8	98,6
82,9	84,4	85,8	87,3	88,7	90,1	91,6	93,0	94,4	95,8	96,7	96,9	97,3	97,6	97,8	98,6
82,7	84,1	85,6	87,1	88,6	90,0	91,4	92,9	94,3	95,7	96,6	96,9	97,2	97,5	97,8	98,6
82,5	83,9	85,3	86,8	88,3	89,8	91,3	92,8	94,2	95,7	96,6	96,8	97,2	97,5	97,7	98,6
82,1	83,6	85,1	86,6	88,1	89,6	91,1	92,6	94,1	95,6	96,5	96,8	97,1	97,4	97,7	98,5
81,8	83,3	84,9	86,4	87,9	89,4	90,9	92,5	94,0	95,5	96,5	96,8	97,1	97,4	97,7	98,5
81,5	83,0	84,6	86,2	87,7	89,2	90,8	92,4	93,9	95,4	96,4	96,7	97,0	97,3	97,6	98,5
81,1	82,6	84,3	85,9	87,4	89,0	90,6	92,3	93,8	95,3	96,3	96,7	97,0	97,3	97,6	98,4
80,7	82,3	83,9	85,6	87,2	88,8	90,4	92,1	93,7	95,2	96,2	96,6	96,8	97,1	97,5	98,4
80,2	81,9	83,5	85,3	86,9	88,5	90,2	91,9	93,5	95,1	96,2	96,6	96,8	97,1	97,5	98,4
79,8	81,5	83,2	85,0	86,7	88,3	90,0	91,7	93,4	95,0	96,1	96,4	96,7	97,0	97,4	98,3
79,4	81,1	82,9	84,7	86,4	88,1	89,8	91,6	93,3	94,9	96,0	96,4	96,7	97,0	97,4	98,3
79,0	80,7	82,6	84,4	86,1	87,9	89,6	91,4	93,1	94,8	95,9	96,3	96,6	96,9	97,3	98,3
78,5	80,4	82,3	84,0	85,8	87,6	89,4	91,2	93,0	94,7	95,8	96,2	96,6	96,9	97,3	98,2
78,1	80,0	81,9	83,7	85,6	87,4	88,2	91,0	92,8	94,6	95,7	96,1	96,5	96,8	97,2	98,2
77,7	79,6	81,6	83,4	85,4	87,1	89,0	90,9	92,7	94,5	95,6	96,1	96,5	96,8	97,2	98,1
77,3	79,3	81,2	83,2	85,1	86,9	88,8	90,7	92,6	94,4	95,5	96,0	96,4	96,7	97,1	98,0
76,1	78,2	80,2	82,2	84,2	86,2	88,2	90,2	92,2	94,1	95,4	95,8	96,1	96,5	97,0	97,9
74,3	76,5	78,7	80,9	83,1	85,2	87,3	89,4	91,6	93,7	95,0	95,4	95,8	96,2	96,7	97,7
71,3	73,7	76,2	78,6	81,0	83,3	85,7	88,1	90,8	92,9	94,4	94,9	95,3	95,8	96,3	97,5

превращения вычисляется по формуле

$$1 - \frac{B}{A}$$

$$1 - 0,015B$$

## V. Характеристика насадок

Вид насадки	Размеры элементов насадки, мм	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /м <sup>3</sup>	Свободный объем, м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>	Насыпная масса, кг/м <sup>3</sup>
Правильно уложенная насадка				
Керамические кольца	50×50×5	110	0,735	650
	80×80×8	80	0,720	670
	100×100×10	60	0,720	670
Спиральные кольца	75×75	140	0,590	930
	100×75	100	0,600	900
	150×150	65	0,670	750
Кольца с перегородками	75×75	135	0,440	1250
	100×100	105	0,580	940
	150×150	65	0,520	1070
Пропеллерная	100×100	82	0,800	465
	1500×150	57	0,800	545

## Беспорядочно засыпанная насадка

Керамические кольца	10×10×1,5	440	0,700	700
	15×15×2	330	0,700	690
	25×25×3	200	0,740	530
	35×35×4	140	0,780	530
	50×50×5	90	0,785	530

## VI. Пересчет расхода условного колчедана (сухой, 45%) для получения 1 т H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на степень использования серы

Расход условного колчедана, т	Использование серы, %	Расход условного колчедана, т	Использование серы, %	Расход условного колчедана, т	Использование серы, %
0,7265	100,0	0,820	88,5	0,915	79,5
0,7300	99,5	0,825	88,0	0,920	79,0
0,7350	98,9	0,830	87,6	0,925	78,5
0,7400	98,2	0,835	87,0	0,930	78,0
0,7450	97,5	0,840	86,5	0,935	77,6
0,7500	96,9	0,845	86,0	0,940	77,2
0,7550	96,1	0,850	85,5	0,945	76,9
0,7600	95,5	0,855	85,0	0,950	76,5
0,7650	94,9	0,860	84,5	0,955	76,1
0,7700	94,3	0,865	84,0	0,960	75,7
0,7750	93,7	0,870	83,5	0,965	75,4
0,7800	93,1	0,875	83,0	0,970	75,0
0,7850	92,5	0,880	82,5	0,975	74,5
0,7900	92,0	0,885	82,1	0,980	74,1
0,7950	91,4	0,890	81,6	0,985	73,8
0,8000	90,8	0,892	81,2	0,990	73,4
0,805	90,2	0,900	80,8	0,995	73,0
0,810	89,6	0,905	80,4	1,000	72,7
0,815	89,1	0,910	79,9		

Примечание. Промежуточные значения расхода колчедана, не указанные в таблице, рассчитывают по формуле  $P = 72,65 : И$ , где  $P$  — расходный коэффициент условного колчедана, т; И — использование серы, %.

Для перерасчета количества натурального колчедана в условный величину  $P$  следует умножить на коэффициент  $K$ :

$$K = \frac{C_S(100 - C_{H_2O})}{45 \cdot 100},$$

где  $C_S$  — содержание серы в натуральном колчедане, %;  $C_{H_2O}$  — влажность колчедана, %.

Пример. Если в натуральном колчедане содержатся 41% серы и 4% влаги, то коэффициент  $K = \frac{41(100 - 4)}{45 \cdot 100} = 0,875$ . Если на 1 т 100%-ной серной кислоты израсходовано 0,96 т натурального колчедана, то расход условного колчедана составляет  $0,96 \cdot 0,875 = 0,84$  т, а использование серы 86,5%.

При расходе условного колчедана  $P = 0,812$  т использование серы И = 89,5%.

## VII. Содержание сернистого ангидрида в газе

Данные химического анализа при барометрическом давлении 750 мм рт. ст. и разрежении в аспираторе 20 мм рт. ст.; для титрования взято 10 мл 0,1 н раствора йода

Количество вытекшей воды, мл	Температура газа в аспираторе, °C						
	10	15	20	25	30	35	40
	содержание SO <sub>2</sub> в газе, %						
95	11,19	11,42	11,67	12,00	12,23	12,56	12,97
100	10,70	10,91	11,15	11,40	11,69	12,01	12,39
105	10,24	10,44	10,67	10,92	11,19	11,51	11,89
110	9,82	10,02	10,24	10,47	10,74	11,04	11,40
115	9,44	9,68	9,84	10,07	10,32	10,62	10,95
120	9,07	9,26	9,47	9,69	9,91	10,22	10,54
125	8,74	8,92	9,12	9,33	9,58	9,85	10,07
130	8,45	8,61	8,80	9,01	9,24	9,51	9,82
135	8,15	8,32	8,50	8,71	8,93	9,19	9,48
140	7,88	8,04	8,22	8,42	8,64	8,89	9,18
145	7,63	7,79	7,96	8,15	8,37	8,61	8,89
150	7,40	7,55	7,72	7,90	8,11	8,34	8,62
155	7,17	7,32	7,49	7,67	7,87	8,10	8,37
160	6,96	7,11	7,27	7,45	7,64	7,86	8,13
165	6,77	6,91	7,07	7,23	7,43	7,64	7,90
170	6,58	6,72	6,88	7,04	7,22	7,44	7,69
175	6,40	6,54	6,69	6,85	7,03	7,24	7,48
180	6,24	6,37	6,52	6,67	6,85	7,05	7,29
185	6,08	6,21	6,35	6,50	6,68	6,88	7,11
190	5,93	6,05	6,19	6,34	6,51	6,71	6,93
195	5,79	5,91	6,04	6,19	6,36	6,55	6,76
200	5,65	5,77	5,90	6,04	6,21	6,39	6,61
205	5,52	5,64	5,77	5,91	6,06	6,25	6,46
210	5,38	5,51	5,64	5,77	5,93	6,11	6,31
215	5,27	5,39	5,51	5,65	5,80	5,97	6,17
220	5,16	5,27	5,40	5,53	5,67	5,84	6,04
225	5,05	5,16	5,28	5,41	5,56	5,72	5,92
230	4,95	5,06	5,17	5,30	5,44	5,61	5,80
240	4,75	4,85	4,97	5,09	5,23	5,38	5,57
250	4,57	4,67	4,78	4,90	5,03	5,18	5,35
260	4,40	4,50	4,60	4,72	4,84	4,99	5,16
270	4,25	4,34	4,44	4,55	4,67	4,81	4,98
280	4,10	4,19	4,29	4,39	4,51	4,65	4,81

Количество вытекшей воды, мл	Температура газа в аспираторе, °C						
	10	15	20	25	30	35	40
	содержание SO <sub>2</sub> в газе, %						
290	3,97	4,05	4,15	4,25	4,36	4,50	4,65
300	3,84	3,92	4,01	4,11	4,28	4,35	4,50
310	3,72	3,80	3,89	3,99	4,10	4,22	4,36
320	3,61	3,69	3,77	3,87	3,97	4,09	4,23
330	3,50	3,58	3,67	3,75	3,86	3,97	4,11
340	3,40	3,48	3,56	3,65	3,75	3,86	4,00
350	3,31	3,38	3,46	3,55	3,64	3,76	3,89
360	3,22	3,29	3,37	3,45	3,55	3,66	3,78
370	3,14	3,20	3,28	3,36	3,45	3,56	3,68
380	3,06	3,12	3,19	3,27	3,37	3,47	3,59
390	2,98	3,04	3,12	3,19	3,28	3,33	3,50
400	2,91	2,97	3,04	3,12	3,20	3,30	3,42
410	2,84	2,89	2,97	3,04	3,13	3,22	3,33
420	2,77	2,83	2,90	2,97	3,05	3,15	3,20
430	2,71	2,77	2,84	2,91	2,98	3,08	3,18
440	2,65	2,71	2,77	2,84	2,92	3,01	3,11
450	2,59	2,65	2,71	2,78	2,86	2,94	3,05
460	2,54	2,59	2,65	2,72	2,79	2,88	2,98
470	2,48	2,54	2,60	2,66	2,74	2,82	2,92
480	2,44	2,49	2,54	2,61	2,68	2,77	2,86
490	2,38	2,44	2,49	2,56	2,63	2,71	2,80
500	2,34	2,39	2,45	2,51	2,58	2,66	2,75
550	2,13	2,18	2,23	2,28	2,35	2,42	2,54
600	1,96	2,00	2,05	2,10	2,15	2,22	2,30
650	1,81	1,85	1,89	1,94	2,00	2,06	2,13
700	1,68	1,72	1,76	1,80	1,85	1,91	1,98
750	1,57	1,61	1,64	1,70	1,74	1,79	1,85
800	1,47	1,51	1,54	1,58	1,63	1,68	1,74
850	1,39	1,42	1,46	1,49	1,53	1,58	1,63
900	1,31	1,34	1,35	1,41	1,45	1,49	1,54
950	1,24	1,27	1,30	1,34	1,37	1,42	1,50
1000	1,18	1,21	1,24	1,27	1,31	1,35	1,39

Данные химического анализа при барометрическом давлении 750 мм рт. ст.  
и разрежении в аспираторе 20 мм рт. ст.; для титрования взято 10 мл  
0,01 н раствора иода

Количество вытекшей воды, мл	Температура газа в аспираторе, °C						
	10	15	20	25	30	35	40
	содержание SO <sub>2</sub> в газе, %						
100	1,07	1,09	1,11	1,14	1,17	1,20	1,24
105	1,02	1,04	1,06	1,09	1,12	1,15	1,19
110	0,98	1,00	1,02	1,05	1,07	1,11	1,14
115	0,94	0,96	0,98	1,01	1,03	1,06	1,09
120	0,91	0,93	0,95	0,97	0,99	1,02	1,05
125	0,87	0,89	0,91	0,93	0,96	0,98	1,02
130	0,84	0,86	0,88	0,90	0,92	0,95	0,98
135	0,82	0,83	0,85	0,86	0,89	0,92	0,95
140	0,79	0,81	0,82	0,84	0,85	0,89	0,92

Количество вытекшей воды, мл	Температура газа в аспираторе, °C						
	10	15	20	25	30	35	40
	содержание SO <sub>2</sub> в газе, %						
145	0,76	0,78	0,80	0,82	0,84	0,86	0,89
150	0,74	0,76	0,77	0,79	0,81	0,84	0,86
155	0,72	0,73	0,75	0,77	0,79	0,81	0,84
160	0,70	0,71	0,73	0,74	0,76	0,79	0,81
165	0,68	0,69	0,71	0,72	0,74	0,76	0,79
170	0,66	0,67	0,69	0,70	0,72	0,74	0,76
175	0,64	0,65	0,67	0,68	0,70	0,72	0,75
180	0,62	0,64	0,65	0,67	0,68	0,70	0,73
185	0,61	0,62	0,63	0,65	0,66	0,69	0,71
190	0,59	0,61	0,62	0,63	0,65	0,67	0,69
195	0,58	0,59	0,60	0,62	0,64	0,65	0,68
200	0,56	0,58	0,59	0,60	0,62	0,64	0,66
205	0,54	0,56	0,58	0,59	0,61	0,62	0,64
210	0,53	0,55	0,56	0,58	0,59	0,61	0,63
215	0,52	0,54	0,55	0,57	0,58	0,60	0,62
220	0,51	0,53	0,54	0,55	0,57	0,58	0,60
225	0,50	0,52	0,53	0,54	0,55	0,57	0,59
230	0,49	0,51	0,52	0,53	0,54	0,56	0,58
235	0,48	0,50	0,51	0,52	0,53	0,55	0,57
240	0,48	0,49	0,50	0,51	0,52	0,54	0,56
245	0,47	0,48	0,49	0,50	0,51	0,53	0,55
250	0,46	0,47	0,48	0,49	0,50	0,52	0,54
255	0,45	0,46	0,47	0,48	0,49	0,51	0,53
260	0,44	0,45	0,46	0,47	0,48	0,50	0,52
265	0,43	0,44	0,45	0,46	0,48	0,49	0,51
270	0,42	0,43	0,44	0,45	0,47	0,48	0,50
275	0,42	0,43	0,44	0,45	0,46	0,47	0,49
280	0,41	0,42	0,43	0,44	0,45	0,46	0,48
285	0,40	0,41	0,42	0,43	0,44	0,46	0,47
290	0,40	0,40	0,41	0,42	0,44	0,45	0,46
295	0,39	0,40	0,41	0,42	0,43	0,44	0,46
300	0,38	0,39	0,40	0,41	0,42	0,43	0,45
310	0,37	0,38	0,39	0,40	0,41	0,42	0,44
320	0,36	0,37	0,38	0,39	0,40	0,41	0,42
330	0,35	0,36	0,37	0,38	0,39	0,40	0,41
340	0,34	0,35	0,36	0,37	0,38	0,39	0,40
350	0,33	0,34	0,35	0,35	0,36	0,38	0,39
360	0,32	0,33	0,34	0,34	0,35	0,37	0,38
370	0,31	0,32	0,33	0,34	0,34	0,36	0,37
380	0,30	0,31	0,32	0,33	0,34	0,35	0,36
390	0,30	0,30	0,31	0,32	0,33	0,34	0,35



Количество вытекшей воды, мл	Температура газа в аспираторе, °C						
	10	15	20	25	30	35	40
	содержание SO <sub>2</sub> в газе, %						
400	0,29	0,30	0,30	0,31	0,32	0,33	0,34
410	0,28	0,29	0,30	0,30	0,31	0,32	0,33
420	0,28	0,28	0,30	0,30	0,31	0,32	0,33
430	0,27	0,28	0,28	0,29	0,30	0,31	0,32
440	0,26	0,27	0,28	0,28	0,29	0,30	0,31
450	0,26	0,26	0,27	0,28	0,28	0,28	0,30
460	0,25	0,26	0,26	0,27	0,28	0,29	0,30
470	0,25	0,25	0,26	0,27	0,27	0,28	0,29
480	0,24	0,25	0,25	0,26	0,27	0,28	0,29
490	0,24	0,24	0,25	0,26	0,26	0,27	0,29
500	0,23	0,24	0,24	0,25	0,26	0,27	0,27
510	0,23	0,23	0,24	0,25	0,25	0,26	0,27
540	0,22	0,22	0,23	0,23	0,24	0,25	0,26
570	0,21	0,21	0,22	0,22	0,23	0,23	0,24
600	0,20	0,20	0,21	0,21	0,22	0,22	0,23
630	0,19	0,19	0,20	0,20	0,21	0,21	0,22
650	0,18	0,18	0,19	0,19	0,20	0,20	0,21
700	0,17	0,17	0,18	0,18	0,19	0,19	0,20
750	0,16	0,16	0,16	0,17	0,17	0,18	0,19
800	0,15	0,15	0,16	0,16	0,16	0,17	0,17
850	0,14	0,14	0,15	0,15	0,15	0,16	0,16
900	0,13	0,13	0,14	0,14	0,14	0,15	0,15
950	0,12	0,13	0,13	0,13	0,14	0,14	0,15
1000	0,12	0,12	0,12	0,13	0,13	0,14	0,14

Примечание. Химический анализ газа на содержание сернистого ангидрида производят путем поглощения SO<sub>2</sub> раствором иода (см. рис. 94). Содержание SO<sub>2</sub> определяют по количеству воды, вытекающей из аспиратора при обесцвечивании 10 мл раствора иода. Для анализа концентрированного газа (до контактирования) применяют 0,1 н. раствор иода, для анализа слабого газа (после контактирования) — 0,1 н. раствор иода. Расчет производят по формуле

$$\% \text{SO}_2 = \frac{1095}{10,95 + V_0},$$

где  $V_0$  — объем газа, приведенного к нормальным условиям, мл.

Объем газа изменяется с изменением температуры и давления, поэтому необходимо учитывать температуру газа и разрежение в аспираторе. Для приведения объема газа к нормальным условиям пользуются формулой.

$$V_0 = \frac{V \cdot 273 (P - h - g)}{760 (273 + t)},$$

где  $V$  — объем воды, вытекающей из аспиратора, мл;

$P$  — барометрическое давление, мм рт. ст.;

$h$  — разрежение в аспираторе, мм рт. ст.;

$g$  — давление насыщенного водяного пара при температуре опыта, мм рт. ст.;

$t$  — температура газа в аспираторе, °C.

По этой формуле рассчитаны данные, приведенные в приложении VII (титрование 0,1 н и 0,01 н растворов иода).

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Стр.

Введение	3
Глава 1. Общие сведения о серной кислоте	5
§ 1. Применение серной кислоты	5
§ 2. Способы производства серной кислоты	6
§ 3. Свойства серной кислоты и олеума	8
§ 4. Свойства сернистого и серного ангидрида	15
§ 5. Стандарты на серную кислоту и олеум	17
§ 6. Конструкционные материалы для аппаратуры	18
Глава 2. Сырье для производства серной кислоты	23
§ 7. Общие сведения	23
§ 8. Серный колчедан	24
§ 9. Газы цветной металлургии	24
§ 10. Сера	25
§ 11. Сероводород	28
§ 12. Прочие виды сырья	29
Глава 3. Склад сырья и подготовка серного колчедана к обжигу	31
§ 13. Требования, предъявляемые к складу сырья. Разгрузка на складе, хранение и учет сырья	31
§ 14. Сушка флотационного колчедана	32
Глава 4. Получение сернистого газа	35
§ 15. Обжиг серного колчедана	35
§ 16. Состав и количество обжигового сернистого газа	36
§ 17. Выход огарка	38
§ 18. Теплота горения серного колчедана	39
§ 19. Скорость горения серосодержащего сырья	40
§ 20. Получение сернистого газа сжиганием серы, сероводорода и других видов сырья	41
Глава 5. Печи для получения сернистого газа	44
§ 21. Печи для обжига серного колчедана	44
§ 22. Печи для сжигания серы	64
§ 23. Печи для сжигания сероводорода	66
§ 24. Использование тепла обжигового газа	67
Глава 6. Очистка сернистого газа от пыли и получение концентрированного сернистого ангидрида	70
§ 25. Механические способы очистки газа от пыли	70
§ 26. Электрический способ осаждения пыли	72
§ 27. Получение концентрированного сернистого ангидрида	75
Глава 7. Производство серной кислоты контактным способом из колчедана	81
§ 28. Технологическая схема производства контактной серной кислоты из колчедана	81
§ 29. Очистка обжигового газа	85
§ 30. Извлечение селена из обжигового газа	104
§ 31. Окисление сернистого ангидрида до серного ангидрида	107
§ 32. Абсорбция серного ангидрида	122
§ 33. Получение высококачественной серной кислоты	131
Глава 8. Схемы контактных систем, работающих на других видах сырья	134
§ 34. Получение серной кислоты из элементной серы	134
§ 35. Получение серной кислоты из сероводорода	135

§ 36. Получение серной кислоты из отработанной кислоты и концентрированного сернистого ангидрида, гипса и фосфогипса . . . . .	137
Глава 9. Усовершенствование производства контактной серной кислоты и особенности некоторых зарубежных систем . . . . .	139
Глава 10. Физико-химические основы производства серной кислоты нитрозным способом . . . . .	143
§ 37. Окислы азота и их свойства . . . . .	143
§ 38. Реакция окисления окиси азота до двуокиси азота . . . . .	145
§ 39. Реакция окисления сернистого ангидрида двуокисью азота . . . . .	145
§ 40. Состав и свойства нитрозы . . . . .	146
§ 41. Химизм процесса образования серной кислоты при помощи окислов азота . . . . .	150
Глава 11. Производство серной кислоты нитрозным способом в башенных системах . . . . .	152
§ 42. Краткие исторические сведения . . . . .	152
§ 43. Принципиальная схема производства серной кислоты в башенных системах . . . . .	152
§ 44. Технологический режим работы башенной системы . . . . .	154
§ 45. Аппараты башенной системы . . . . .	157
§ 46. Извлечение селена из башенной кислоты . . . . .	159
§ 47. Усовершенствование производства башенной кислоты . . . . .	160
Глава 12. Концентрирование серной кислоты . . . . .	161
§ 48. Способы концентрирования . . . . .	161
§ 49. Физико-химические основы процесса концентрирования . . . . .	162
§ 50. Концентрирование при непосредственном соприкосновении горячих газов с кислотой . . . . .	164
§ 51. Концентрирование с внешним обогревом . . . . .	168
Глава 13. Перемещение газа и кислоты. Хранение, перевозка, разбавление и смешивание кислоты и олеума . . . . .	170
§ 52. Перемещение газа и серной кислоты . . . . .	170
§ 53. Склад и условия хранения и разлива серной кислоты и олеума . . . . .	175
§ 54. Перевозка серной кислоты и олеума . . . . .	177
§ 55. Разбавление и смешивание серной кислоты . . . . .	178
Глава 14. Организация труда и производства . . . . .	181
§ 56. Охрана труда и техника безопасности . . . . .	181
§ 57. Производственный инструктаж и организация рабочего места. Управление предприятием и цехом . . . . .	184
§ 58. Основные элементы производства и их использование . . . . .	186
§ 59. Планирование производства . . . . .	187
Глава 15. Техничко-экономические показатели сернокислотного производства . . . . .	189
Глава 16. Контроль и автоматизация производства . . . . .	195
§ 60. Общие сведения . . . . .	195
§ 61. Контроль производства . . . . .	196
§ 62. Автоматизация производства . . . . .	200
Литература . . . . .	206
Приложения . . . . .	207

*Анатолий Гаврилович Амелин  
Елена Владимировна Яшке*

**Производство серной кислоты**

Науч. редактор *Л. Н. Овсянникова*  
Редактор *Е. А. Ляхович*  
Художник *А. Е. Коленков*  
Художественный редактор *В. П. Бабикова*  
Технический редактор *Т. Д. Гарина*  
Корректор *Г. Н. Буханова*

Т-07354 Сдано в наб. 25/XII-73 г.  
Подп. к печ. 30/IV-74 г. Формат 60×90/16.  
Бум. тип. № 3. Объем 14 печ. л.  
15,65 уч.-изд. л. Изд. № ППМ-1134 Тираж 7000 экз.  
Цена 60 коп. Капказ 35

Подп. к печ. 30/IV-74 г.

Бум. тип. № 3.

Бум. тип. № 3. Объем 14 печ. л.  
15,66 уч.-изд. л. Изд. № ППМ-1134 Тираж 7000 экз.  
Цена 60 коп. Заказ 35

Цена 60 коп. Заказ 35

План выпуска литературы издательства  
«Высшая школа» (профтехобразование) на 1974 г.

«Высшая школа» (профтехобразование) на 1974 г.

Позиция № 100

Москва, К-51, Неглинная ул., д. 29/14,  
Издательство «Высшая школа»

Издательство «Высшая школа»

Великолукская городская типография управления  
издательств, полиграфии и книжной торговли  
Псковского облисполкома, г. Великие Луки,  
Половская, 13

издательств, полиграфии и книжной торговли

Псковского облисполкома, г. Великие Луки,

Половская, 13

**Издательство «Высшая школа»** выпустит в свет в 1975 году для работников и учащихся системы профессионально-технического образования следующие книги по профессиональной педагогике:

**Андреев С. А. Совершенное ими бессмертно.** Профпедагогика. 20 л., 79 к.

В книге впервые собраны и обобщены материалы о Героях Советского Союза — воспитанниках системы профтехобразования (документы, биографические сведения, описание подвигов, совершенных Героями, и Указы о присвоении им этого высокого звания).

В конце книги приведены списки Героев и училищ, которым присвоено их имя.

Книга предназначена для учащихся и работников профтехобразования, комсомольских активистов и всех, кто занимается воспитательной работой с молодежью.

**Котляр Э. С. Государственные трудовые резервы СССР в Великую Отечественную войну.** Профпедагогика. 18 л., 74 к.

В книге рассматриваются вопросы состояния сети учебных заведений в военное время, их развития и восстановления на освобожденных от врага территориях, в ней показаны процессы постепенного упорядочения и совершенствования учебного процесса в ремесленных, железнодорожных училищах и школах ФЗО, рассмотрены вопросы становления учебно-методической работы, освещены на различных этапах военной истории роль и социальные функции трудовых резервов в деле защиты подростков от бедствий войны, а также подробно описана производственная деятельность училищ и школ для фронта и тыла.

Особая глава посвящена специфике военно-физкультурной и воспитательной работы, проводимой с юношами и девушками в военное время в учебных заведениях трудовых резервов. Книга насыщена примерами коллективного и личного трудового и военного героизма учащихся и работников училищ и школ.

Книга предназначена для работников и учащихся учебных заведений системы профессионально-технического образования, она будет также полезна для лиц, интересующихся вопросами подготовки рабочих в годы Великой Отечественной войны.

**Опыт творческого использования педагогической системы А. С. Макаренко в профтехучилищах.** Сб. статей. Профпедагогика. 10 л. 52 к.

В сборнике обобщаются многолетняя практика профтехучилищ по воспитанию молодежи на основе творческого использования педаго-

гических идей и опыта А. С. Макаренко. Авторы статей (педагоги-практики, мастера производственного обучения, методисты и научные работники) рассказывают о поисках рациональных форм и методов работы с учащимися, о преодолении встречающихся трудностей и результатах своей работы.

Сборник предназначен для работников системы профессионально-технического образования, но может быть полезен как работникам других учебных заведений, так и всем, кого интересуют вопросы коммунистического воспитания молодежи.

*Уважаемые читатели!*

Издательство «Высшая школа» выпускает для вас учебники, учебные и методические пособия, плакаты.

Подробнее познакомиться с нашей учебной литературой вам поможет аннотированный план издательства на 1975 год (профтехобразование), который имеется в книжных магазинах.

Предварительный заказ на книги и плакаты можно оформить в магазинах книготорга или потребительской кооперации.