

А. Г. АМЕЛИН

**ТЕХНОЛОГИЯ
СЕРНОЙ
КИСЛОТЫ**

А. Г. АМЕЛИН

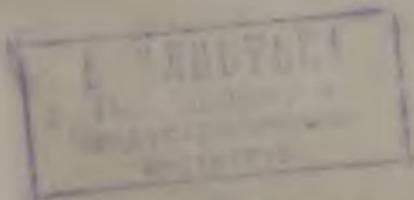
66
А61

ТЕХНОЛОГИЯ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

ИЗДАНИЕ ВТОРОЕ,
ПЕРЕРАБОТАННОЕ

*Допущено Министерством
высшего и среднего специального
образования СССР
в качестве учебного пособия
для студентов ВТУЗов, обучающихся
по специальности
«Технология неорганических веществ»*

42165



Учебное пособие
для студентов ВТУЗов
по специальности
«Технология неорганических веществ»
Издательство
Химия
Москва
1983
М 23966
Гос. издательство
Химия



МОСКВА, ХИМИЯ, 1983

Гос. издательство
Химия

6П7.2

А 615

УДК 661.25(075.8)

Амелин А. Г.

Технология серной кислоты. Учебное пособие для вузов. — 2-е изд., перераб. — М., Химия, 1983. — 360 с. ил.

Второе издание (1-е вышло в 1971 г.) дополнено современными методами производства серной кислоты.

Изложены теоретические основы производства серной кислоты. Описана основная аппаратура. Приведены необходимые справочные сведения, технологические режимы и расчеты. Показаны принципы автоматизированного контроля производства. Рассмотрены условия безопасной работы. Подробно освещены важнейшие процессы получения серной кислоты из серы и диоксида серы методом двойного контактирования.

Предназначена для студентов химико-технологических вузов; полезна инженерно-техническим работникам сернокислотной промышленности.

360 с., 66 табл., 183 рис., список рекомендуемой литературы 52 библиографических ссылки.

Рецензент: Н. Ф. ХРИПУНОВ (ВПО «Минудобрения»)

А $\frac{2802010000-60}{050(01)-83}$ 60.83

© Издательство «Химия», 1983 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	6
Введение	7
 ЧАСТЬ ПЕРВАЯ	
Глава 1. Общие сведения	13
Свойства серной кислоты и олеума	13
Свойства диоксида серы	22
Свойства триоксида серы	23
Сорта серной кислоты	24
Хранение и перевозка серной кислоты	25
Конструкционные материалы для аппаратуры	28
Металлы и сплавы	29
Химически стойкие неорганические материалы	34
Химически стойкие органические материалы	37
 Глава 2. Сырье для производства серной кислоты	 38
Серный колчедан	40
Газы цветной металлургии	44
Сера	45
Получение серы из самородных руд	47
Получение газовой серы	49
Агломерационные газы	52
Топочные и горючие газы	52
Различное серосодержащее сырье	53
Хранение и подготовка сырья к обжигу	55
 ЧАСТЬ ВТОРАЯ	
Глава 3. Обжиг серосодержащего сырья	58
Физико-химические основы обжига серосодержащего сырья	58
Печи для обжига колчедана	71
Печи КС	71
Подача колчедана к печам и удаление огарка	79
Использование огарка	79
Печи для сжигания серы	81
Печи для сжигания сероводорода	83
Агломерационные машины	84
Материальный и тепловой баланс печного отделения при сжигании колчедана	85
Материальный баланс печи КС при сжигании колчедана	85
Расчет основных показателей печи КС	88
 Глава 4. Очистка обжигового газа от пыли, брызг и тумана	 90
Механическая очистка	94
Электрическая очистка	99
 ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ	
Глава 5. Специальная очистка обжигового газа	106
Физико-химические основы процесса очистки	108
Выделение туманообразных примесей	110
Осушка газа	112
Образование тумана в сушильной башне	115
Очистка обжигового газа без образования тумана	116
Очистное отделение современного контактного завода	119
Схема очистки	119
Аппаратура очистного отделения	121

Расчет сушильной башни	133
Технологический режим очистки газа	135
Извлечение селена из обжигового газа	136
Глава 6. Окисление диоксида серы	139
Физико-химические основы процесса каталитического окисления SO_2	139
Равновесная степень превращения	141
Скорость реакции окисления SO_2 в SO_3	143
Ванадиевая контактная масса	144
Условия окисления SO_2 в SO_3 на ванадиевом катализаторе	151
Определение количества контактной массы	155
Оптимальные условия окисления SO_2 на ванадиевом катализаторе	157
Степень использования внутренней поверхности катализатора	161
Окисление SO_2 на катализаторе в кипящем слое	163
Двойное контактирование	164
Контактное отделение современного сернокислотного завода	165
Контактные аппараты	170
Теплообменная аппаратура	173
Технологический режим окисления SO_2	178
Расчет контактного аппарата	184
Глава 7. Абсорбция триоксида серы	187
Физико-химические основы процесса абсорбции SO_3 из газовой смеси	187
Абсорбция SO_3 серной кислотой	189
Баланс воды в контактной системе и выход олеума	193
Абсорбционное отделение современного контактного завода	198
Аппаратура абсорбционного отделения	200
Технологический режим абсорбции	203
Материальный баланс сушильно-абсорбционного отделения	204
Обезвреживание отходящих газов	207
Получение высококачественной серной кислоты	208
Получение 100%-ного и стабилизированного SO_3	212
Глава 8. Производство серной кислоты из серы и другого сырья	214
Получение серной кислоты из серы	214
Получение серной кислоты из сероводорода методом мокрого катализа	214
Получение серной кислоты из гипса и фосфогипса	231
Другие способы получения серной кислоты контактным методом	233
Получение серной кислоты из концентрированного SO_2 и отработанных кислот	235
Усовершенствование производства серной кислоты контактным методом	236
Глава 9. Производство серной кислоты нитрозным методом	243
Физико-химические основы нитрозного процесса	246
Аппаратура башенных систем	253
Технологический режим башенных систем	257
ЧАСТЬ ЧЕТВЕРТАЯ
Глава 10. Вспомогательное оборудование	265
Нагнетатели (газодувки)	266
Насосы	270
Холодильники кислоты	273
Циркуляционные сборники	283
Насадка башен	284
Глава 11. Контроль и автоматическое регулирование процессов производства серной кислоты	286
Контроль производства	287
Контроль основных параметров процесса	288

Автоматическое регулирование процесса	293
Автоматическое регулирование обжига колчедана в печах кипящего слоя	293
Автоматическое регулирование промывки обжигового газа	297
Автоматизация контактного отделения	299
Автоматизация сушильно-абсорбционного отделения	303
Комплексная автоматизация производства контактной серной кислоты	306
Создание цехов-автоматов	309
Принципы математического моделирования производства серной кислоты	312
Глава 12. Использование химической энергии в производстве серной кислоты	314
Глава 13. Организация труда и производства	318
Охрана труда и техника безопасности	318
Организация труда и управление производством	321
Основные элементы производства	323
Планирование производства	323
Глава 14. Техничко-экономические вопросы	324
Приложения	
I. Свойства серной кислоты	334
II. Свойства олеума	336
III. Общее давление насыщенных паров над серной кислотой и олеумом	338
IV. Температурные поправки к плотности серной кислоты и олеума	339
V. Давление насыщенных паров H_2SO_4 над растворами серной кислоты	340
VI. Удельная электропроводность растворов серной кислоты и олеума	341
VII. Тепловой эффект смешения жидкого SO_3 с водой	342
VIII. Дифференциальная теплота растворения в серной кислоте и олеуме	343
IX. Растворимость диоксида серы в растворах серной кислоты и олеума	344
X. Характеристика насадок	344
XI. Пересчет расхода условного колчедана (сухой, 45% S) для получения 1 т серной кислоты на степень использования серы	345
XII. Константа равновесия реакции $SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons SO_3 + Q$	345
XIII. Равновесная степень превращения для газовой смеси, полученной при сжигании колчедана и серы в воздухе	345
XIV. Состав газа на отдельных стадиях производства серной кислоты контактным методом	346
XV. Свойства газов	347
XVI. Давление p насыщенных паров воды	349
XVII. Предельно-допустимые концентрации (ПДК) газов, паров и пыли	350
<i>Литература</i>	350
<i>Предметный указатель</i>	352

ПРЕДИСЛОВИЕ

Второе издание учебного пособия для вузов «Технология серной кислоты» по сравнению с первым изданием (1971 г.) содержит ряд дополнений и изменений, в которых учтены достижения отечественной и зарубежной промышленности серной кислоты в последние годы. Большое внимание уделено процессам двойного контактирования, приведены данные о промышленных установках, работающих под давлением, рассмотрены схемы производства серной кислоты с применением кислорода, в частности циклическая схема.

Существенной переработке была подвергнута глава, посвященная автоматическому контролю и регулированию производства серной кислоты (в написании этой главы принимал участие В. С. Петровский), значительно переработаны главы, посвященные описанию вспомогательной аппаратуры, организации производства серной кислоты и охране труда.

Поскольку производство серной кислоты нитрозным способом не развивается в нашей стране и удельный вес этого производства невелик, значительно сокращены главы, посвященные нитрозному способу.

Расчетные формулы представлены в пособии в общем виде, что облегчает применение вычислительной техники и дает наглядное представление о влиянии различных факторов на показатели технологического процесса. При отсутствии надежных данных для выполнения расчетов приведены приближенные формулы и ориентировочные значения отдельных показателей.

В процессе подготовки настоящего учебного пособия автор учел замечания и пожелания читателей.

При описании новых процессов и аппаратов, внедренных в промышленность, но еще недостаточно полно изученных в различных условиях эксплуатации, автор встретил ряд трудностей, что, несомненно, отразилось на полноте излагаемого материала.

Замечания читателей о недостатках книги будут приняты автором с благодарностью. Автор выражает также глубокую благодарность Н. Ф. Хрилунову за ценные советы и замечания, сделанные им при рецензировании рукописи.

ВВЕДЕНИЕ

Серная кислота является одним из основных продуктов химической промышленности и применяется в различных отраслях народного хозяйства. Существенное достоинство серной кислоты состоит в том, что она не дымит, не имеет цвета и запаха, при комнатной температуре находится в жидком состоянии и в концентрированном виде не действует на черные металлы. Основная же особенность серной кислоты состоит в том, что она принадлежит к числу сильных кислот и является самой дешевой кислотой (она примерно в 2 раза дешевле азотной и соляной). Свыше 1500 промышленных установок во всем мире вырабатывают этот ценнейший продукт химической промышленности. Мировое производство серной кислоты достигает примерно 150 млн. т. в год.

Серная кислота находит разнообразное применение в нефтяной, металлургической и других отраслях промышленности, она широко используется в производстве различных солей и кислот, всевозможных органических продуктов, красителей, дымообразующих и взрывчатых веществ и др., применяется в качестве водоотнимающего и осушающего средства, используется в процессах нейтрализации, травления и многих других (рис. 1).

Особенно большое количество серной кислоты — свыше 40% всей вырабатываемой продукции — используется в производстве минеральных удобрений. На получение 1 т P_2O_5 в концентрированных фосфорных удобрениях расходуется 2,2—2,5 т, а на получение 1 т сульфата аммония — 0,75 т серной кислоты. Поскольку производство минеральных удобрений в СССР растет с каждым годом, соответственно увеличивается и объем выработки серной кислоты.

В табл. 1 приведены данные о потреблении серной кислоты в различных отраслях промышленности некоторых стран.

В капиталистических странах объем производства серной кислоты является в известной степени общим показателем состояния промышленности. Поскольку области применения серной кислоты чрезвычайно разнообразны, а возможности ее хранения на складах ограничены, то перебои и спады в капитали-

*Таблица 1. Применение серной кислоты в различных отраслях
(в % от общего потребления)*

Области	СССР 1975 г.	США 1974 г.	Англия 1976 г.	Япония 1975 г.
Производство удобрений	45	59	31	33
Производство химических волокон	3	4	10	15
Металлургия	3	2	2	3
Производство красителей	2	6	16	—
Прочие потребители	47	29	41	49

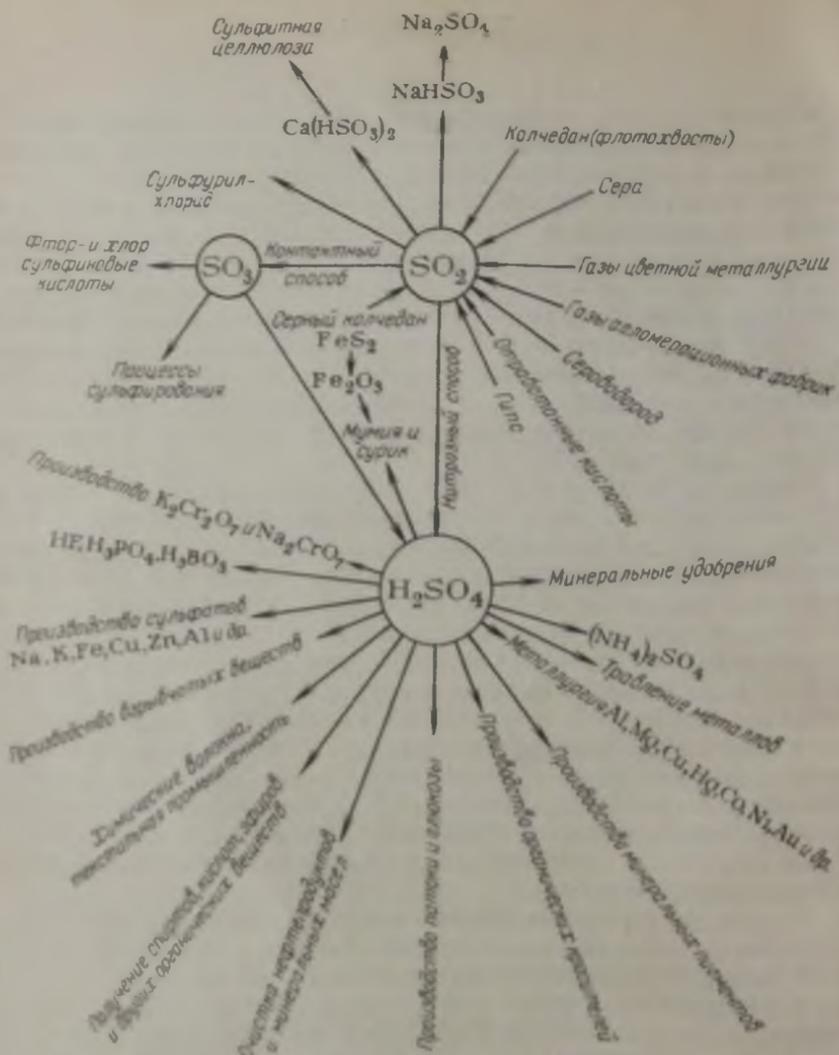


Рис. 1. Области применения серной кислоты.

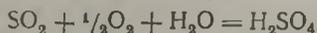
стической экономике сразу же сказываются на потреблении серной кислоты и объем ее выработки может резко снизиться.

Масштабы производства серной кислоты (в млн. т.) во всех странах мира непрерывно увеличиваются:

	1960 г.	1970 г.	1980 г.
Мировое производство	50	100	~ 150
США	16,2	26,4	39,2
СССР	5,4	12,1	23,0
Япония	4,5	6,9	6,8
ФРГ	2,6	4,4	4,8

	1960 г.	1970 г.	1980 г.		1960 г.	1970 г.	1980 г.
Италия	2,3	3,3	3,0	ПНР	0,7	1,9	3,0
Англия	2,8	3,3	3,4	ГДР	0,7	1,1	1,0
Франция	2,8	3,7	4,9				

Исходным веществом для производства серной кислоты является диоксид серы SO_2 , который образуется в результате сжигания серы или другого серосодержащего сырья. Переработка SO_2 в серную кислоту включает его окисление и последующее присоединение воды к триоксиду серы



Скорость взаимодействия диоксида серы с кислородом в обычных условиях очень мала, поэтому в промышленности эту реакцию проводят на катализаторе (контактный метод производства серной кислоты) или с применением передатчиков кислорода (нитрозный метод производства серной кислоты). При этом обжиг сырья и получение обжигового газа в обоих случаях одинаковы.

В настоящее время контактными методами получают концентрированную серную кислоту, олеум и 100%-ный серный ангидрид; доля контактной кислоты (в %) в общем объеме производства серной кислоты непрерывно увеличивается:

	1960 г.	1980 г.		1960 г.	1980 г.
СССР	58	95	Япония	67	98 (1976)
США	89	100	Франция	66	—
Англия	83	95	Италия	53	—

Краткие исторические сведения. Серная кислота известна очень давно. Упоминание о ней найдено в сочинениях персидского алхимика Абу-Бекр-Аль-расеса (940 г. н. э.).

Вначале серную кислоту получали сухой перегонкой железного купороса (поэтому концентрированную серную кислоту долгое время называли купоросным маслом). Этим способом уже в 1526 г. вырабатывали небольшие количества дымящей серной кислоты. Во второй половине XV в. серную кислоту стали получать для медицинских нужд сжиганием серы и селитры в сосудах большого объема, стенки которых смачивались водой.

На первом сернокислотном заводе, построенном в Англии в 1740 г., серную кислоту получали нагреванием смеси серы и селитры в металлических сосудах; образующиеся при этом газы поглощались водой в стеклянных аппаратах. В 1746 г. для этой цели были применены свинцовые камеры, после чего данный способ производства серной кислоты получил название камерного способа. Сернистый ангидрид и оксиды азота, образующиеся в процессе горения исходной смеси, растворялись в воде, налитой на дно камер, с образованием серной кислоты. После удаления остатка газов в камере сжигали новые порции смеси вплоть до получения кислоты нужной концентрации. В дальнейшем было предложено вводить в камеры водяной пар и вести процесс непрерывно.

В начале XIX в. серу стали сжигать в печах, а оксиды азота получать разложением селитры серной кислотой.

Существенным усовершенствованием сернокислотного процесса явилась установка после ряда камер специальной башни для улавливания оксидов азота, содержащихся в отходящих газах, а перед камерами — башни для выделения оксидов азота, растворенных в серной кислоте. С введением этих башен в сернокислотные системы увеличилась интенсивность процесса и значительно

снизилась стоимость серной кислоты, особенно после замены в 1837 г. исходной серы серным колчеданом.

В начале XX столетия вместо свинцовых камер были установлены башни, заполненные насадкой, и процесс производства серной кислоты с применением оксидов азота получил название башенного процесса. При этом интенсивность его стала еще выше.

Советские ученые тщательно исследовали основные стадии нитрозного процесса и разработали общую его теорию; на основе ее в СССР была достигнута наиболее высокая в мире интенсивность сернокислотных башенных систем.

Контактный метод производства серной кислоты возник в 1831 г., когда П. Филипс (Англия) предложил окислять SO_2 непосредственно кислородом воздуха при пропускании газовой смеси через накаливаемый платиновый катализатор. Позднее было установлено, что катализаторами реакции окисления могут служить и оксиды некоторых металлов (например, железа, меди, хрома и др.), а также фарфор, керамика, глины и многие другие вещества.

Внедрение контактного метода в промышленность задерживалось вследствие того, что в течение долгого времени не удавалось точно установить причины отравления платинового катализатора. Отсутствие стимула к решению этих проблем объяснялось малым спросом на олеум, потребность в котором увеличилась лишь в 70-х годах XIX столетия, когда начала развиваться промышленность синтетических красителей, и стала особенно значительной в начале XX в. в связи с развитием производства взрывчатых веществ.

В начале текущего столетия Р. Книтч (Германия) установил причины понижения активности катализатора в промышленных условиях и разработал методы очистки диоксида серы от вредных примесей. Для получения серной кислоты было предложено несколько различных контактных систем, отличавшихся устройством отдельных аппаратов и оформлением контактного сернокислотного завода в целом. Наиболее рациональной системой в начальный период промышленного производства контактной серной кислоты считалась русская система тентелевского химического завода*. Аппаратура контактной тентелевской системы была оригинальной и весьма совершенной для своего времени. Некоторые аппараты и узлы еще и теперь применяются в сернокислотной промышленности. Эти контактные системы получили широкое распространение в России и за рубежом. К началу 1917 г. уже работали 64 тентелевские системы, в том числе 20 в России, 18 во Франции, 8 в Англии, 3 в США, 2 в Японии.

Важным этапом в развитии производства серной кислоты контактным методом была замена платинового катализатора ванадиевой контактной массой — более дешевой и менее чувствительной к промышленным ядам. При этом были проведены глубокие исследования процесса окисления SO_2 на катализаторах. Особенно большой вклад в эту область сделан советскими учеными; ими также разработаны методы расчета контактных аппаратов и приемы ведения процесса окисления во взвешенном слое катализатора.

С появлением в 1930 г. печей кипящего слоя (КС) в значительной мере улучшились условия труда в печных отделениях, снизилось содержание серы в огарках, увеличилась производительность отдельных печей (до 500 т/сут), повысилась степень использования тепла с получением пара и др.

В 1931 г. советскими учеными были опубликованы результаты исследований по окислению SO_2 на катализаторе при высоком содержании паров воды в газе. Этот процесс, названный мокрым катализом, получил широкое промышленное применение вначале в Германии, а затем во многих других странах. В СССР методом мокрого катализа впервые была получена 93—95%-ная серная кислота.

В последние годы введены существенные усовершенствования в производство серной кислоты, при этом во всем мире около 95% серной кислоты получают по контактному методу, и эта цифра продолжает увеличиваться, так как новые установки по нитрозному методу практически не строятся.

Изменился баланс серосодержащего сырья, применяемого для производст-

* Ныне завод «Красный химик» в Ленинграде.

ва серной кислоты; резко увеличилась доля элементарной серы. Так, уже сейчас свыше 70% всей серной кислоты получают из серы. Технологическая схема производства серной кислоты из серы значительно проще, выше и культура производства.

Исключительное значение приобрела проблема более полного использования серы, содержащейся в природных и горючих газах, а также в отходах различных производств: газах цветной металлургии, нефтяных газах, отходящих газах ТЭЦ, в отработанной серной кислоте и т. д.

С внедрением печей КС для обжига флотационного колчедана и циклонных печей для сжигания элементарной серы, с одной стороны, увеличилась интенсивность процесса получения SO_2 , а с другой, — возросла степень использования сырья и тепла в этом процессе.

На основе контактного метода в настоящее время строятся мощные сернокислотные установки (производительность одной системы до 2000 т/сут H_2SO_4), оснащенные современной аппаратурой и приборами автоматического контроля и регулирования технологического процесса.

В качестве катализаторов контактного процесса применяется термически стойкая ванадиевая контактная масса (в виде гранул и колец) с пониженной температурой зажигания. На основании результатов теоретических и экспериментальных исследований процесса окисления SO_2 на ванадиевом катализаторе внесены существенные улучшения в методику расчета контактных аппаратов. Важным усовершенствованием является освоение метода двойного контактирования, при котором обеспечивается высокая степень окисления диоксида серы на катализаторе (до 99,8%) и исключается необходимость в дополнительной санитарной очистке отходящих газов.

Широкие возможности для интенсификации открываются в связи с освоением производства серной кислоты под давлением, так как это позволит резко уменьшить размеры аппаратов. Ведутся также исследования по оформлению процесса производства H_2SO_4 по циклической схеме с применением кислорода.

Одновременно с общим увеличением объема производства серной кислоты расширяется ассортимент продукции сернокислотных заводов, организуется выпуск особо чистой кислоты, 100%-ного триоксида серы, а также увеличивается производство новых продуктов на основе SO_3 . Кроме олеума, концентрированной серной кислоты и аккумуляторной кислоты отечественные сернокислотные заводы выпускают также контактную кислоту улучшенного качества (для производства искусственного волокна, титановых белил и др.), чистый олеум (для производства капролактама), химически чистую и реактивную серную кислоту.

Увеличение потребности в концентрированной кислоте вызвано интенсификацией многих химических процессов, в которых можно использовать более активную серную кислоту повышенной концентрации. Кроме того, возрастание потребности в концентрированной серной кислоте и 100%-ном SO_3 обусловлено быстрым развитием производства химических волокон и ряда отраслей органического синтеза, использующих серную кислоту в качестве сульфлирующего, водоотнимающего и конденсирующего агента.

На сернокислотных заводах большую роль играют автоматические контроль и регулирование процессов. Как известно, автоматизация производства является одним из основных условий технического прогресса; при полной автоматизации технологических процессов значительно повышается производительность

труда и оборудования, увеличивается выпуск продукции, улучшается ее качество. Накопленный в промышленности опыт автоматического регулирования отдельных узлов и аппаратов сернокислотных систем подтверждает возможность и целесообразность комплексной автоматизации сернокислотных цехов и создание цехов-автоматов.

В заключение необходимо отметить, что в течение более 70 лет с начала промышленного внедрения контактного метода производства серной кислоты его сущность не подвергалась коренным изменениям. Развитие этого метода шло по пути увеличения производительности контактных систем, усовершенствования отдельных стадий процесса, улучшения конструкций аппаратов, внедрения автоматических методов контроля и регулирования процессов и т. д. Важнейшая задача работников сернокислотной промышленности заключается в дальнейшем усовершенствовании производства путем использования передового опыта, внедрения прогрессивных приемов и методов работы, а также в разработке принципиально новых способов производства серной кислоты на основе последних достижений науки и техники.

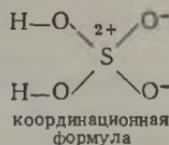
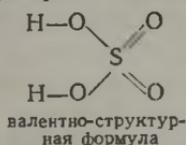
ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

Глава 1

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

СВОЙСТВА СЕРНОЙ КИСЛОТЫ И ОЛЕУМА

Химический состав серной кислоты выражается формулой H_2SO_4 (молекулярная масса 98,08).



Серную кислоту следует рассматривать как соединение одной молекулы триоксида серы SO_3 (ангидрид серной кислоты) с одной молекулой воды; следовательно, безводная серная кислота содержит 81,63% SO_3 и 18,37% H_2O .

В технике под серной кислотой подразумевают любые смеси триоксида серы с водой. Если на 1 моль SO_3 приходится более 1 моль H_2O , смеси являются водными растворами серной кислоты, если менее 1 моль воды, то это растворы серного ангидрида в серной кислоте, которые называют олеумом, или дымящей серной кислотой.

Состав водных растворов серной кислоты характеризуется содержанием H_2SO_4 или SO_3 (в %), состав олеума — содержанием общего или свободного серного ангидрида, а также количеством H_2SO_4 , которое можно получить при добавлении к олеуму воды.

Для определения соотношения между указанными выражениями концентрации серной кислоты, пользуясь уравнениями:

$$A = 0,8163B \quad (1-1)$$

$$B = 1,225A \quad (1-2)$$

$$A = 81,63 + 0,1837B \quad (1-3)$$

$$B = 5,4438(A - 81,63) \quad (1-4)$$

где A — общее содержание SO_3 в водном растворе серной кислоты или в олеуме, %; B — содержание H_2SO_4 в водном растворе серной кислоты или олеуме, %; B — содержание свободного SO_3 в олеуме, %.

Серная кислота — одна из самых активных неорганических кислот. Она реагирует почти со всеми металлами и их оксидами, вступает в реакции обменного разложения, энергично соединяется с водой, обладает окислительными и другими важными химическими свойствами. Высокая химическая активность

Таблица 1-1. Температура кристаллизации (Т. кр.) серной кислоты и ее соединений с водой и триоксидом серы

Соединение	Содержание, %			Т кр., °С
	H ₂ SO ₄	SO ₃ (общ)	SO ₃ (своб)	
H ₂ SO ₄ ·4H ₂ O	57,6	46,9	—	—28,36
H ₂ SO ₄ ·2H ₂ O	73,2	59,8	—	—39,6
H ₂ SO ₄ ·H ₂ O	84,5	69,0	—	8,48
H ₂ SO ₄	100,0	81,6	—	10,37
H ₂ SO ₄ ·SO ₃	110,1	89,9	44,95	38,15
H ₂ SO ₄ ·2SO ₃	113,9	93,0	62,0	1,2

серной кислоты обусловила ее широкое применение в различных отраслях промышленности.

Безводная серная кислота представляет собой при 20°С бесцветную маслянистую жидкость, кристаллизующуюся при 10,37°С. При 296,2°С и 0,98·10⁵ Па безводная серная кислота начинает кипеть с разложением до образования азеотропной смеси, содержащей 98,3% H₂SO₄ и 1,7% H₂O и кипящей при 336,5°С.

С водой и триоксидом серы серная кислота смешивается в любых соотношениях. При этом образуется ряд соединений с различными температурами кристаллизации (табл. 1-1) и некоторыми другими характерными свойствами.

Температура кристаллизации. Водные растворы серной кислоты и олеум являются смесями соединений, приведенных в табл. 1-1. Например, 80%-ная серная кислота — это смесь соединений H₂SO₄·2H₂O и H₂SO₄·H₂O; обычный товарный олеум, содержащий 20% SO₃ (своб), представляет собой смесь соединений H₂SO₄ и H₂SO₄·SO₃.

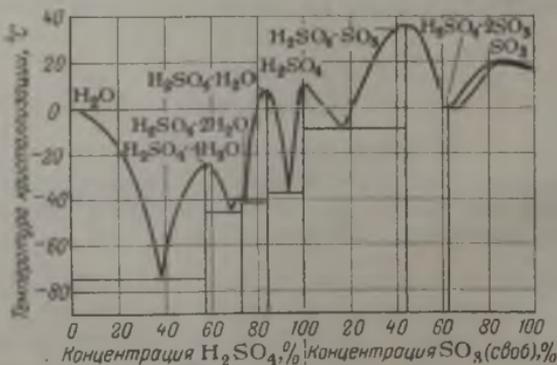


Рис. 1-1. Температура кристаллизации серной кислоты.

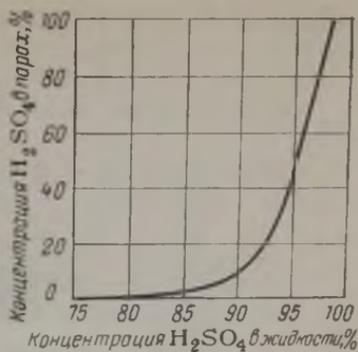
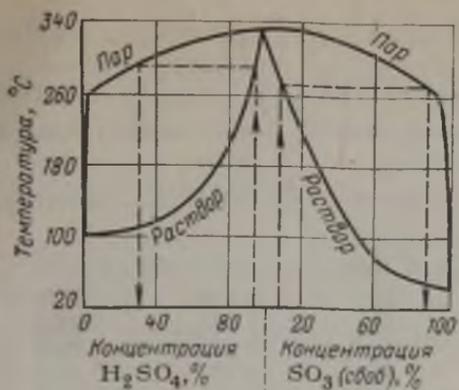


Рис. 1-2. Температура кипения серной кислоты при $0,98 \cdot 10^5$ Па.

Рис. 1-3. Состав пара над серной кислотой при температуре кипения.

Известно, что температура кристаллизации смесей двух веществ ниже температуры кристаллизации каждого из них (если не образуются смешанные кристаллы). Поэтому кривая, выражающая зависимость температуры кристаллизации серной кислоты от ее концентрации (рис. 1-1), имеет максимумы, соответствующие составу соединений, приведенных в табл. 1-1, а также минимумы, соответствующие системам со следующим содержанием H_2SO_4 и SO_3 :

Т кр., °С	% H_2SO_4	Т кр., °С	% SO_3 (своб)
-72,2	38,0	-2,8	18,0
-44,6	68,3	+1,9	61,8
-29,5	75,0	-0,7	64,35
-27,0	93,3		

Температуры кристаллизации серной кислоты и олеума приведены также в Приложениях I и II.

Температура кипения и давление пара. С повышением концентрации водных растворов серной кислоты температура их кипения увеличивается, достигает максимума ($336,5^\circ\text{C}$) при 98,3% H_2SO_4 , а затем понижается. Температура кипения олеума с увеличением содержания свободного SO_3 снижается с $296,2$ при 0% SO_3 до $44,7^\circ\text{C}$ при 100% SO_3 , т. е. температуры кипения серного ангидрида. На рис. 1-2 приведена зависимость температуры кипения серной кислоты от ее концентрации (см. также Приложения I и II).

При увеличении концентрации водных растворов серной кислоты общее давление паров над растворами понижается и при 98,3% H_2SO_4 достигает минимума. При увеличении концентрации олеума общее давление паров над ним повышается.

Давление паров над водными растворами серной кислоты и олеума при различной температуре может быть вычислено по

формуле

$$\lg p = A - B/T + 2,126 \quad (1-5)$$

где p — давление паров, Па; A , B — коэффициенты; T — абсолютная температура, К.

Коэффициенты A и B в уравнении (1-5) имеют следующие значения:

% H ₂ SO ₄	A	B	% H ₂ 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	98,5	9,780	4211
60	8,841	2458	100	9,805	3914

Данные различных исследователей о значении общего давления паров над олеумом расходятся. По результатам более поздних измерений, коэффициенты A и B имеют следующие значения:

% SO ₂ (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	2935	2977	2510	2230

Пары над растворами серной кислоты состоят из смеси паров воды, H₂SO₄ и SO₂; при этом состав паров отличается от состава жидкости. Только над 98,3%-ной серной кислотой состав паров одинаков с составом жидкой фазы. Над растворами серной кислоты, содержащей менее 98,3% H₂SO₄, в парах содержится больше H₂O, чем H₂SO₄, и практически отсутствует SO₂. При концентрации серной кислоты, превышающей 98,3%, пары содержат больше H₂SO₄; пары над олеумом состоят главным образом из SO₂.

Верхняя кривая на рис. 1-2 (пар) позволяет определить содержание H₂SO₄ в парах, т. е. концентрацию кислоты, образующейся при конденсации всех паров над растворами серной кислоты и олеума различной концентрации при температуре кипения. Так, для 94%-ной кислоты содержание серной кислоты в парах соответствует концентрации 30% H₂SO₄.

Аналогичные данные приведены на рис. 1-3 для водных растворов 75—95%-ной серной кислоты. Из рис. 1-2 и 1-3 видно, что с понижением концентрации серной кислоты содержание H₂SO₄ в парах сильно уменьшается (например, над 80%-ной кислотой концентрация H₂SO₄ составляет менее 1%).

Приблизительно зависимость между концентрациями серной кислоты в жидкой $C_{ж}$ (в %) и в газовой фазах $C_{г}$ (в %) для 90—98,3%-ной серной кислоты при 100—250 °С выражается следующим эмпирическим уравнением

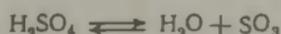
$$\lg C_{г} = 0,13(C_{ж} - 83)$$

Парциальное давление серной кислоты в парах над ее водными растворами при различной температуре можно определить также по уравнению (1-5), но при других значениях коэффициентов A и B :

	% H ₂ SO ₄	85	90	93	95	98
A	.	7,751	7,897	8,170	8,316	8,47
B	.	3742	3685	3656	3637	3593

Эти коэффициенты были определены без учета разложения паров H₂SO₄ (см. ниже), поэтому их можно использовать в технических расчетах давления паров H₂SO₄ при температуре ниже 250 °С.

Состав паров над растворами серной кислоты зависит не только от ее концентрации, но и от температуры. Это обусловлено тем, что с повышением температуры усиливается разложение H₂SO₄



Степень разложения парообразной серной кислоты определяется значением константы равновесия

$$K_p = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{SO}_3}}{p_{\text{H}_2\text{SO}_4}} \quad (1-6)$$

Если $p_{\text{H}_2\text{O}}$ и $p_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ выражены в мм рт. ст., то зависимость константы равновесия от температуры можно представить в виде следующего уравнения:

$$\lg K_p = 5,881 - 5000/T + 1,751 \lg T - 5,7 \cdot 10^{-4} T \quad (1-7)$$

Ниже приведены значения K_p при различных температурах:

$t, ^\circ\text{C}$.	100	200	300	400	500
K_p	.	$5,77 \cdot 10^{-4}$	0,528	45,4	1043	10648

Если давление паров выражено в Па, то числовой коэффициент в уравнении (1-7) для K_p должен быть равен 8,006 (вместо 5,881), а значения K_p при данных температурах следует умножить на 133,32.

Данные о давлении паров над серной кислотой и олеумом приведены также в Приложениях III и V.

Плотность. С увеличением содержания H₂SO₄ плотность водных растворов серной кислоты повышается и достигает максимума при 98,3% H₂SO₄, затем несколько уменьшается и при 20 °С для 100%-ной H₂SO₄ достигает 1,8305 г/см³. Плотность олеума возрастает с увеличением содержания SO₃ до максимума при 62% SO₃ (своб), а затем уменьшается. С повышением температуры плотность серной кислоты снижается. Плотность (в г/см³) безводной (100%-ной) серной кислоты можно определить по уравнению

$$\rho_t = 1,8517 - 1,1 \cdot 10^{-3} t + 2 \cdot 10^{-6} t^2 \quad (a)$$

где t — температура, °С.

Плотность водных растворов серной кислоты и олеума приведена в Приложениях I и II и графически представлена на

43/165 № 23966

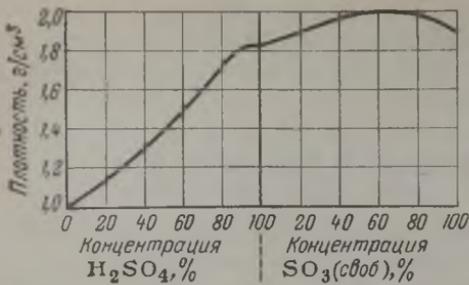


Рис. 1-4. Плотность серной кислоты и олеума при 20°C.

рис. 1-4 (при 20°C). Для вычисления плотности серной кислоты при температуре выше или ниже 20°C можно воспользоваться поправками, приведенными в Приложении IV.

Концентрация серной кислоты с точностью, достаточной для технических расчетов, определяется по ее плотности. Если в серной кислоте присутствует большое количество примесей (например, солей и др.), соответствие между ее плотностью и концентрацией нарушается. В таких случаях концентрацию серной кислоты можно точно определить путем титрования. Плотность 95—100%-ной серной кислоты незначительно меняется при изменении концентрации, поэтому содержание H_2SO_4 в такой кислоте следует определять аналитическим путем.

Теплоемкость. С повышением концентрации растворов серной кислоты их теплоемкость уменьшается и достигает минимума для безводной серной кислоты 1,42 Дж/(г·К), или 0,388 кал/(г·°C); теплоемкость олеума с повышением содержания SO_3 (своб) увеличивается (см. Приложение I и II и рис. 1-5). С ростом температуры теплоемкость водных растворов серной кислоты и олеума несколько увеличивается.

При расчетах обычно пользуются данными о количестве тепла, которое необходимо для нагревания 1 кг серной кислоты от 0°C до требуемой температуры.

Теплопроводность. При повышении концентрации и понижении температуры теплопроводность серной кислоты уменьшается. Приблизительно она может быть определена по эмпирическому уравнению [в Вт/(м·ч·°C)]

$$\lambda = 0,518 + 0,0016t - (0,25 + t/1293)(C/100) \quad (6)$$

где t — температура кислоты, °C; C — концентрация серной кислоты, %.

Вязкость оказывает существенное влияние на гидравлическое сопротивление при движении серной кислоты по трубам и желобам, на скорость процессов теплопередачи при нагревании и охлаждении серной кислоты, на скорость растворения в серной кислоте солей, металлов и других веществ, поэтому ее необходимо

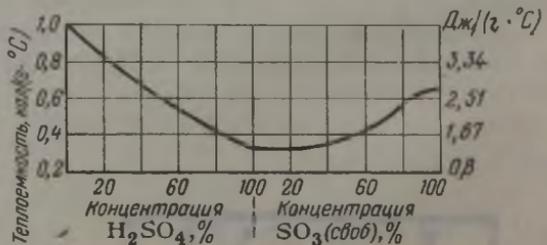


Рис. 1-5. Теплоемкость серной кислоты и олеума при 20°C.

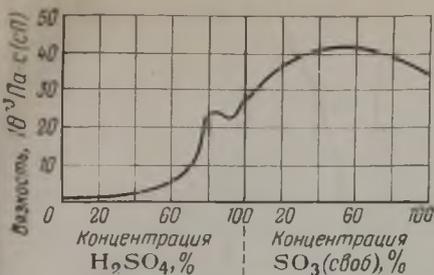


Рис. 1-6. Вязкость серной кислоты и олеума при 20 °С.

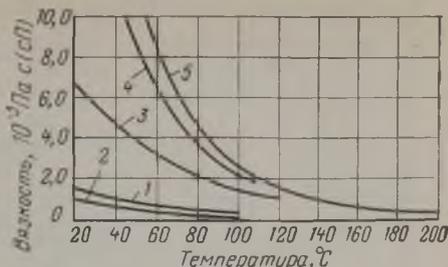


Рис. 1-7. Вязкость водных растворов серной кислоты:

1 — 0% H₂SO₄ (вода); 2 — при 20% H₂SO₄; 3 — при 60% H₂SO₄; 4 — при 90% H₂SO₄; 5 — при 98% H₂SO₄.

учитывать во многих технических расчетах.

На рис. 1-6 приведены значения вязкости водных растворов серной кислоты и олеума при 20 °С. Из рисунка видно, что максимум вязкости соответствует 84,5%-ной и 100%-ной серной кислоте и олеуму, содержащему 50—55% SO₃ (своб), т. е. соединениям состава H₂SO₄·H₂O, H₂SO₄ и олеуму примерного состава H₂SO₄·SO₃.

С повышением температуры вязкость серной кислоты уменьшается. Так, при повышении температуры от 20 до 80 °С вязкость 60%-ной серной кислоты снижается в три раза (рис. 1-7).

Поверхностное натяжение. С увеличением концентрации серной кислоты ее поверхностное натяжение вначале возрастает и достигает максимального значения при концентрации 40% H₂SO₄, а затем снижается (рис. 1-8). С повышением температуры поверхностное натяжение серной кислоты уменьшается.

В приближенных расчетах для серной кислоты концентрацией 95—100% H₂SO₄ в интервале 100—200 °С поверхностное натяжение (в 10⁻⁵ Н/см) может быть рассчитано по уравнению

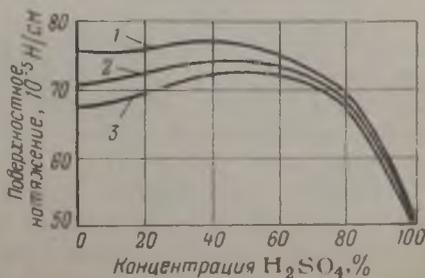
$$\sigma_{t,C} = 155,5 - 0,04t - C \quad (в)$$

где σ — поверхностное натяжение; t — температура, °С; C — концентрация серной кислоты, %.

Электропроводность. На рис. 1-9 и в Приложении VI приведены значения удельной электропроводности водных растворов серной кислоты и олеума. Кривая электропроводности на рис. 1-9 имеет максимумы для кислот концентрацией 30 и 92% H₂SO₄ и минимумы для 84 и 99,8% H₂SO₄. Электропроводность олеума имеет мак-

Рис. 1-8. Поверхностное натяжение серной кислоты:

1 — при 0 °С; 2 — при 30 °С; 3 — при 50 °С.



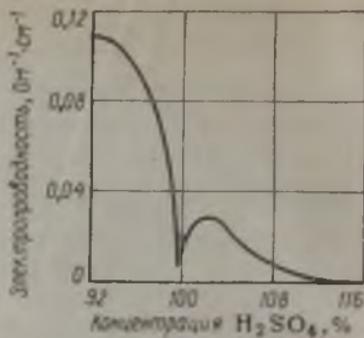


Рис. 1-9. Удельная электропроводность серной кислоты и олеума при 18°C.

Рис. 1-10. Удельная электропроводность концентрированной серной кислоты и олеума при 18°C.

симальное значение при содержании 10% SO_3 (своб). На рис. 1-10 показана удельная электропроводность серной кислоты и олеума при концентрациях, характерных для сушильного и абсорбционного отделений производства контактной H_2SO_4 .

С повышением температуры электропроводность серной кислоты увеличивается. Эта зависимость может быть выражена уравнением

$$\kappa_t = \kappa_{18} [1 + \alpha (t - 18) + \beta (t - 18)^2] \quad (1-8)$$

где κ_{18} , κ_t — электропроводность серной кислоты при 18°C и другой температуре; α , β — температурные коэффициенты (см. Приложение VI).

Теплота образования. Тепловые эффекты реакций получения серной кислоты и промежуточных соединений при 298 К (25°C) имеют следующие значения:

	кДж/моль	ккал/моль
$\text{S (газ)} \rightarrow (\text{ромб})$	64,987	15,51
$\text{S (ромб)} + \text{O}_2 (\text{газ}) \rightarrow \text{SO}_2 (\text{газ})$	297,322	70,96
$\text{SO}_2 (\text{газ}) + \frac{1}{2}\text{O}_2 (\text{газ}) \rightarrow \text{SO}_3 (\text{газ})$	96,114	22,94
$\text{SO}_3 (\text{газ}) \rightarrow \text{SO}_3 (\text{жидк})$	39,805	9,50
$\text{SO}_3 (\text{газ}) + \text{H}_2\text{O (газ)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{газ})$	124,988	29,83
$\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{газ}) \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{жидк})$	50,196	11,98
$\text{H}_2\text{O (газ)} \rightarrow \text{H}_2\text{O (жидк)}$	44,079	10,52
$\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O (жидк)} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{жидк})$	131,1	31,29

Для определения тепловых эффектов перечисленных реакций при температуре, отличающейся от 298 К, требуется рассчитать количество тепла, необходимого для нагревания (или охлаждения) исходных веществ и продуктов реакции от 298 К до соответствующей температуры.

Теплоту образования серной кислоты различной концентрации из 1 кг SO_3 , т. е. количество тепла, выделяющееся при добавлении к 1 кг SO_3 воды с образованием серной кислоты заданной концентрации, приблизительно определяют по эмпириче-

ским уравнениям

$$\left. \begin{aligned} Q &= \frac{2113M}{M+0,2013} + \frac{2,99M(t-15)}{M+0,062} \text{ (в кДж/кг SO}_3\text{)} \\ Q &= \frac{504,2M}{M+0,2013} + \frac{0,714(t-15)}{M+0,062} \text{ (в ккал/кг SO}_3\text{)} \end{aligned} \right\} \quad (1-9)$$

где Q — теплота образования серной кислоты, кДж/кг (ккал/кг); M — масса воды в серной кислоте, кг/кг SO_3 ; t — температура, °С.

Для серной кислоты заданной концентрации

$$M = \frac{100 - C}{C} \quad (1-10)$$

где C — концентрация SO_3 в серной кислоте, %.

Для пересчета значения теплоты образования SO_3 на теплоту образования H_2SO_4 необходимо результат, полученный по уравнению (1-9), разделить на 1,225 [уравнение (1-2)].

Теплота разбавления и смешения. При добавлении воды к серной кислоте выделяется теплота разбавления Q_p , которая выражается в кДж на 1 кг 100%-ной H_2SO_4 и может быть вычислена несколькими способами. Например, ее определяют как разность теплот образования серной кислоты Q_2 и Q_1 (конечная концентрация C_2 и начальная концентрация C_1). Значения Q_1 и Q_2 находят по уравнению (1-9).

Теплоту разбавления можно определить также по уравнению

$$Q_p = (Q_{\text{инт}2} - Q_{\text{инт}1}) C_1 \quad (1-11)$$

где $Q_{\text{инт}1}$ и $Q_{\text{инт}2}$ — интегральные теплоты растворения для кислот при начальной концентрации C_1 и конечной C_2 (в долях единицы).

Под интегральной теплотой растворения подразумевают количество тепла, выделяющегося при растворении n кг H_2SO_4 в n кг H_2O с образованием $(n+1)$ кг раствора концентрации C .

Интегральные теплоты растворения, приводимые в справочной литературе, выражаются в кДж на 1 кг 100%-ной H_2SO_4 .

Теплоту разбавления кислот можно также рассчитать как разность между теплотами бесконечного разбавления кислот соответствующих концентраций

$$Q_p = \Delta Q_{6,p} = Q_{16,p} - Q_{26,p} \quad (1-12)$$

где $Q_{16,p}$ и $Q_{26,p}$ — теплоты бесконечного разбавления кислот начальной C_1 и конечной C_2 концентраций.

Теплотой бесконечного разбавления (или теплотой растворения) называют количество тепла, выделяющегося при растворении 1 кг вещества в таком количестве растворителя, которое при дальнейшем прибавлении к веществу не приводит к выделению тепла.

На рис. 1-11 приведена зависимость теплоты бесконечного разбавления от исходной концентрации кислоты при 20 °С. Теплота бесконечного разбавления 100%-ной серной кислоты составляет 938 кДж/кг H_2SO_4 .

При смешении кислот различной концентрации выделяется теплота смешения $Q_{см}$, которую рассчитывают по уравнению

$$Q_{см} = Q_3(n_1 + n_2) - Q_1n_1 - Q_2n_2 \quad (1-13)$$

где Q_1, Q_2, Q_3 — теплоты разбавления 100%-ной H_2SO_4 до концентрации исходных кислот и конечной концентрации, кДж/кг H_2SO_4 ; n_1, n_2 — массы серной кислоты, взятые для смешения, кг 100%-ной H_2SO_4 .

При получении олеума путем смешения серного ангидрида с водой выделяется теплота смешения, которую определяют по уравнению

$$Q_{см} = Q_{100} - Q_0 \quad (1-14)$$

где Q_{100} — теплота бесконечного разбавления 100%-ного серного ангидрида, кДж/моль SO_3 (ккал/моль SO_3); Q_0 — теплота бесконечного разбавления олеума данной концентрации, кДж/моль (ккал/моль SO_3).

Теплоту разбавления олеума можно определить, пользуясь данными рис. 1-5. В этом случае концентрацию олеума следует выразить в % H_2SO_4 . Теплота бесконечного разбавления 100%-ного серного ангидрида (122,5%-ная H_2SO_4) соответствует 1846 кДж/кг H_2SO_4 (440,8 ккал/кг). Теплоту смешения олеума можно найти по уравнению, аналогичному уравнению (1-13).

Дифференциальной теплотой разбавления (см. приложение VIII) называют тепло, выделяющееся при добавлении к серной кислоте (или олеуму) таких небольших количеств серного ангидрида или воды, при которых концентрация кислоты изменяется незначительно. Эти данные используются для расчета количества тепла, выделяющегося при абсорбции серного ангидрида в олеумном и моногидратном абсорберах и при поглощении паров воды из газа в сушильной башне.

Диффузия. Зависимость коэффициента диффузии D паров серной кислоты в воздухе от температуры выражается формулами

$$D = 6,02 \cdot 10^{-6} T^{3/2} \quad (\text{в м}^2/\text{ч}) \quad (1-15)$$

$$D = 1,67 \cdot 10^{-5} T^{3/2} \quad (\text{в см}^2/\text{с})$$

где T — абсолютная температура, К.

СВОЙСТВА ДИОКСИДА СЕРЫ

Диоксид серы SO_2 , или сернистый ангидрид (молекулярная масса 64,066) при обычной температуре представляет собой бесцветный газ с характерным резким запахом, сильно раздражающим слизистые оболочки глаз и дыхательных органов. Он легко превращается в жидкость при атмосферном давлении и охлаждении до $-10,1^\circ\text{C}$. Давление паров SO_2 над жидкой фазой составляет 0,32 МПа при 20°C и 0,83 МПа при 50°C .

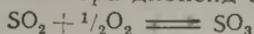
В одном объеме воды при 20°C растворяется около 40 объемов SO_2 ; при этом выделяется 34,4 кДж/моль тепла.

Растворимость SO_2 в воде уменьшается при повышении тем-

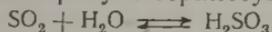
Рис. 1-11. Теплота бесконечного разбавления серной кислоты при 20 °С.

пературы. Данные, приведенные в Приложении IX, позволяют рассчитать растворимость SO_2 в воде в зависимости от температуры и содержания диоксида серы в газовой фазе. Растворимость SO_2 в серной кислоте меньше, чем в воде. С повышением концентрации серной кислоты растворимость SO_2 вначале уменьшается, достигает минимума в 85%-ной H_2SO_4 , а затем вновь увеличивается (см. Приложение IX).

В присутствии катализатора диоксид серы окисляется

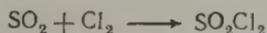


Соединяясь с водой, он образует сернистую кислоту



которая может существовать только в растворе.

При взаимодействии диоксида серы с хлором образуется сульфурилхлорид



В химических реакциях SO_2 может быть как окислителем, так и восстановителем.

СВОЙСТВА ТРИОКСИДА СЕРЫ

Триоксид серы SO_3 , или серный ангидрид (молекулярная масса 80,056) в обычных условиях представляет собой бесцветный газ, который на воздухе мгновенно взаимодействует с парами воды с образованием тумана — взвешенных в воздухе капель серной кислоты. Газообразный SO_3 сжижается при 44,75 °С с образованием бесцветной жидкости.

Твердый SO_3 может существовать в нескольких формах — α , β и γ , температуры плавления которых соответственно равны 16,8; 31,5 и 62,2 °С. Исследования показали, что α -форма соответствует по составу SO_3 ; другие формы представляют собой продукты полимеризации триоксида серы. По-видимому, существуют и другие высокомолекулярные соединения SO_3 .

Формы SO_3 отличаются друг от друга строением кристаллической решетки, значением давления паров, химической активностью и другими свойствами.

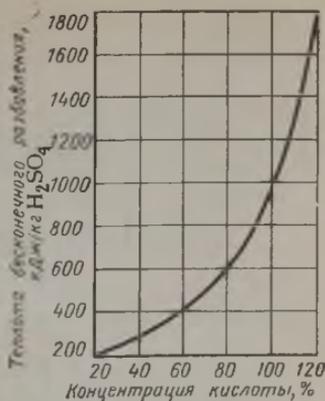
Давление паров p триоксида серы (в Па) можно определить по следующим уравнениям

$$\lg p = 8,7820 - 154,9/T - 331650/T \quad (\text{жидкая } \alpha\text{-форма})$$

$$\lg p = 14,3595 - 2916/T \quad (\text{твердая } \alpha\text{-форма})$$

$$\lg p = 14,6865 - 3040/T \quad (\text{твердая } \beta\text{-форма})$$

(1-16)



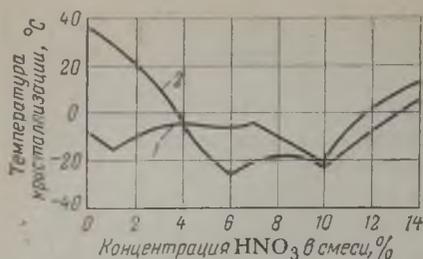


Рис. 1-12. Температура кристаллизации смесей олеума и 93%-ной азотной кислоты:

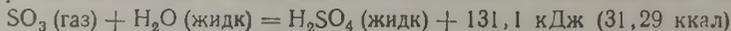
1 — смесь 20%-ного олеума и HNO₃; 2 — смесь 40%-ного олеума и HNO₃.

При кристаллизации серного ангидрида и его полимеризации (при 25 °С) выделяется различное количество тепла:

	кДж/моль	ккал/моль
SO ₃ (жидк) → α-SO ₃ (тв)	7,081	1,69
α-SO ₃ (тв) → β-SO ₃ (тв)	3,478	0,83
α-SO ₃ (тв) → γ-SO ₃ (тв)	14,33	3,42

Твердые полимерные формы триоксида серы при нагревании диссоциируют.

С водой SO₃ реагирует чрезвычайно энергично с образованием серной кислоты и выделением большого количества тепла



На этом основано водоотнимающее действие SO₃; триоксид серы является сильным окислителем, вызывая обугливание растительных и животных тканей. Окисляя серу, фосфор, углеводороды и некоторые другие вещества, SO₃ восстанавливается до SO₂. Высокополимерные формы триоксида серы химически инертны; они менее энергично реагируют с водой, слабо дымят на воздухе и их обугливающее действие проявляется в незначительной степени.

Жидкий серный ангидрид смешивается с SO₂ во всех соотношениях, твердый серный ангидрид растворяется в жидком SO₂, не образуя с ним химических соединений. С азотной кислотой жидкий SO₃ смешивается в любых соотношениях. При этом образуется устойчивое соединение типа (SO₃)₂HNO₃ (т. пл. 106,5 °С) растворенное в избытке одного из компонентов смеси. На рис. 1-12 показана температура затвердевания смесей олеума и азотной кислоты.

Триоксид серы взаимодействует также с оксидами азота (NO, N₂O₃, NO₂, N₂O₅), с мышьяковистым ангидридом, энергично реагирует с основными оксидами и основаниями.

Газообразный SO₃ реагирует с хлористым водородом, образуя хлорсульфоновую кислоту SO₂(OH)Cl; при взаимодействии SO₃ с аммиаком получается амидосульфат аммония NH₂SO₂ONH₄, из которого готовят сульфамат аммония NH₂SO₂CNH₄ — эффективный гербицид.

СОРТА СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Промышленность выпускает несколько сортов серной кислоты, различающихся содержанием H₂SO₄ или SO₃ (своб), а также содержанием примесей. Нитрозным методом получают срав-

нительно низкоконцентрированную кислоту, содержащую 75% H_2SO_4 . Контактным методом может быть получена серная кислота практически любой концентрации.

Состав и содержание примесей также зависят от метода производства серной кислоты. Например, при получении башенной серной кислоты в нее попадают частицы пыли, остающиеся в обжиговом газе даже после его очистки в сухих электрофильтрах. Кроме того, башенная кислота содержит растворенные оксиды азота. Серная кислота может быть также загрязнена продуктами коррозии аппаратуры, растворимыми в H_2SO_4 . Если кислота подвергается концентрированию, в ней могут находиться примеси, присутствовавшие в топочных греющих газах.

Техническая серная кислота иногда окрашена в темный цвет вследствие обугливания органических веществ, переходящих в кислоту в процессе ее производства, при хранении и перевозках.

При производстве серной кислоты контактными методами обжиговый газ после удаления из него пыли подвергается тщательной специальной очистке. Поэтому контактная серная кислота содержит только растворимые продукты коррозии. Применяя аппаратуру, изготовленную из достаточно коррозионно-стойких материалов, можно получить контактную серную кислоту высокой чистоты.

Требования к качеству различных сортов серной кислоты регламентируются стандартами и систематически пересматриваются в соответствии с изменениями техники производства кислоты и нужд ее потребителей.

Чтобы уменьшить возможность кристаллизации серной кислоты при перевозке и хранении, установлены стандарты на товарные сорта серной кислоты, концентрации которых соответствуют наиболее низким температурам ее кристаллизации (см. рис. 1-1):

	% H_2SO_4	% SO_2 (своб)	Т. кр., °C
Башенная кислота . . .	75	—	—29,5
Контактная кислота . . .	92,5	—	—22,0
Олеум	104,5	20	+2
Высокопроцентный олеум	114,6	65	—0,35

Температура кристаллизации технических сортов серной кислоты несколько ниже температуры кристаллизации чистой серной кислоты; с увеличением содержания примесей эта разница возрастает.

Характеристика различных сортов серной кислоты, выпускаемой в СССР, приведена в табл. 1-2.

ХРАНЕНИЕ И ПЕРЕВОЗКА СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Хранение и разлив серной кислоты. Производство серной кислоты является непрерывным, поэтому готовая продукция — кислота — также непрерывно поступает на хранение. Отгрузка серной кислоты потребителям производится периодически, по-

Таблица 1-2. Требования к качеству товарной серной кислоты*

Сорт	Концентрация, %, не менее		Содержание примесей, %, не более					
	H ₂ SO ₄	NO ₂	оксиды азота N ₂ O ₅	железо Fe	мышьяк As	хлориды (Cl)	прокален- ный остаток	свинец Pb
Контактная (ГОСТ 2184—77) Улучшенная сорт высший сорт 1-й	92,5—94	—	5·10 ⁻⁶	0,007	8·10 ⁻⁶	1·10 ⁻⁴	0,02	1·10 ⁻³
		—	1·10 ⁻⁴	0,015	1·10 ⁻⁴	5·10 ⁻⁴	0,03	1·10 ⁻²
Техническая сорт 1-й сорт 2-й	Не менее 92,5	—	—	0,02	—	—	0,05	—
		—	—	—	—	—	—	—
Олеум улучшенный сорт высший сорт 1-й	—	24	2·10 ⁻⁴	0,007	8·10 ⁻⁶	—	0,02	1·10 ⁻⁴
		19	5·10 ⁻⁴	0,01	1·10 ⁻⁴	—	0,03	—
Олеум технический Башенная Регенерационная** Аккумуляторная (ГОСТ 667—73): со Знаком качества сорт 1-й сорт 2-й	75 91	—	—	0,05	—	—	0,3	—
		—	—	0,01	0,2	—	—	0,4
	92—94	—	3·10 ⁻⁶	0,005	5·10 ⁻⁵	2·10 ⁻⁴	0,02	0,01
		—	5·10 ⁻³	0,006	5·10 ⁻⁵	3·10 ⁻⁴	0,03	0,01
		—	1·10 ⁻⁴	0,012	1·10 ⁻⁴	5·10 ⁻⁴	0,04	0,01

* Прочерки в таблице означают, что показатель не нормируется.

** Нитросодержащий не более 0,2%.

этому на каждом сернокислотном заводе имеется склад готовой продукции. Серная кислота может храниться в баках, размещенных в закрытом складе, или под навесом, предохраняющим от воздействия атмосферных осадков верхнюю часть баков, где располагаются люки, распределительные вентили, сифоны и т. д.

Баки для хранения готовой кислоты представляют собой горизонтальные или вертикальные цилиндрические резервуары емкостью до 5000 м³, изготовленные из листовой стали. Общая емкость баков на складе рассчитана на хранение кислоты, количество которой составляет не менее десятисуточной продукции цеха. Обычно устанавливают несколько баков, чтобы при их чистке и ремонте можно было бы не останавливать завод. Вдоль резервуаров прокладывается железнодорожный путь и оборудуется площадка, на которой устанавливают цистерны для налива кислоты.

Концентрированную серную кислоту (контактную, башенную) и олеум хранят в стальных нефутерованных баках. Стальные баки для хранения особо чистой, а также низкоконцентрированной серной кислоты футеруют кислотоупорной керамикой.

В северных районах СССР, где температура в зимнее время может быть значительно ниже температуры кристаллизации серной кислоты, все баки для хранения готовой продукции размещают в утепленном помещении. Чтобы предотвратить замерзание олеума в цистернах во время его перевозки, перед наливом в цистерны его подогревают. Предварительно подогретый олеум медленно остывает в цистерне и даже при длительном пребывании в пути зимой поступает к потребителю в жидком виде. Для подогрева олеума на складах устанавливают специальный подогреватель.

На складах также часто размещают смесители для приготовления кислоты требуемых концентраций и аккумуляторной кислоты, а также приспособления для разлива аккумуляторной кислоты в бутылки и упаковки бутылей, заполненных кислотой.

Перевозка серной кислоты. В соответствии с запросами потребителей серную кислоту разливают в тару различной емкости. На дальние расстояния серную кислоту чаще всего перевозят в железнодорожных цистернах вместимостью 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 также разливают в стеклянные бутылки до 1 л.

Железнодорожная цистерна представляет собой сварной цилиндрический резервуар, укрепленный на раме вагона. В случае возможного увеличения объема кислоты (при повышении температуры) в верхней части цистерны имеется купол. Там же находится лаз для осмотра, промывки и ремонта цистерны. Цистерна снабжена соответствующими устройствами для подачи в нее воздуха и кислоты, а также слива кислоты. Цистерны

разгружают с помощью сифона или сжатого воздуха. В последнем случае верхний штуцер цистерны соединяют с источником сжатого воздуха; кислота выливается из цистерны по трубе, доходящей до дна резервуара.

Загрязненные цистерны перед наливом кислоты промывают водой, остатки которой должны быть удалены. Резервуары из-под нефтепродуктов перед наливом в них серной кислоты подвергаются специальной очистке и продувке воздухом. При попадании в цистерну влаги серная кислота разбавляется и становится коррозионноактивной. Поэтому все люки и краны на цистернах должны быть герметично закрыты. Металл для изготовления цистерн должен быть возможно более однородным во избежание возможности образования гальванических пар и увеличения коррозии.

В обычных стальных железнодорожных цистернах перевозят олеум, концентрированную контактную кислоту и башенную кислоту. Для аккумуляторной кислоты и серной кислоты улучшенных сортов применяют цистерны из кислотостойкой стали; менее концентрированную серную кислоту перевозят в стальных цистернах, оцинкованных или футерованных изнутри кислотупорными материалами (винипластом и др.). Цистерны для перевозки олеума снаружи покрывают теплоизоляцией.

Стеклянные бутылки с серной кислотой перед отправкой потребителям помещают в корзины или обрешетки. Промежутки между бутылкой и стенками корзины или перекладинами обрешетки заполняют соломой или древесной стружкой.

На каждую отправляемую цистерну с серной кислотой составляется паспорт, в котором указывают сорт серной кислоты, основные данные ее анализа, дату отгрузки и отгружаемое количество. Бочки, бутылки и другую более мелкую тару снабжают ярлыком (биркой) с характеристикой и обозначением количества залитой серной кислоты.

КОНСТРУКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ АППАРАТУРЫ

Рациональный выбор материалов для изготовления аппаратуры имеет большое практическое значение и в значительной степени определяет экономические показатели химического производства. Материал должен быть прежде всего достаточно стойким к воздействию серной кислоты.

Коррозионная активность серной кислоты по отношению к материалам зависит главным образом от ее концентрации, температуры и наличия примесей. Например, присутствие оксидов азота в серной кислоте снижает ее коррозионное действие на углеродистую сталь, а наличие SO_2 , наоборот, увеличивает коррозионную активность H_2SO_4 .

В производстве серной кислоты, а также при ее концентрировании содержание H_2SO_4 в растворах кислот на различных стадиях технологического процесса изменяется в широких пределах: например, в производстве серной кислоты контактным

методом от 0—10% в увлажнительной башне до 104,5% H_2SO_4 или 20% SO_3 (своб) в абсорбционном отделении. Температура серной кислоты в процессе ее производства также изменяется в широких пределах: около 1000°C в печах КС, свыше 500°C в контактном отделении и около 50°C в очистном и абсорбционном отделениях.

При выборе материалов для изготовления химической аппаратуры учитывается не только их стойкость к коррозии, но и прочность, устойчивость при высокой температуре, возможность обработки и сварки материала, его доступность и стоимость. Если черные металлы достаточно стойки к коррозии в условиях работы данного аппарата или технологического узла, то эти материалы используются в первую очередь, так как они весьма прочны, доступны и достаточно дешевы. Часто применяются также легированные черные металлы (содержащие легирующие добавки) или специальные сплавы, обладающие повышенной коррозионной стойкостью. Однако специальные сплавы обычно дороги и в условиях, слишком жестких для длительной службы черных металлов, часто используют неметаллические химически стойкие материалы.

В сернокислотной промышленности неметаллические материалы применяются особенно широко, так как многие из них весьма стойки к действию серной кислоты в широком диапазоне ее концентраций и температур.

Почти все важнейшие аппараты в производстве серной кислоты изготовляют из стали и чугуна, в большинстве случаев изнутри их футеруют или покрывают кислотостойкими материалами — керамикой, природными кислотопорами, каменным литьем, кислотопорным бетоном, органическими кислотостойкими покрытиями. В абсорбционных, промывных, сушильных и денитрационных башнях в качестве насадок используют керамические и фарфоровые кольца. Для защиты внутренней поверхности мокрых электрофильтров и аппаратов промывного отделения контактных систем применяют полиизобутилен, весьма стойкий в среде разбавленной серной кислоты.

Металлы и сплавы

Коррозионная стойкость металлов определяется классом стойкости по десятибалльной шкале (ГОСТ 5272—50):

Класс стойкости	Характеристика класса стойкости	Скорость коррозии, мм/год	Балл
I	Совершенно стойкий	0,001	1
II	Весьма стойкий	0,001—0,003	2
		0,005—0,01	3
III	Стойкий	0,01—0,05	4
		0,05—0,1	5
IV	Пониженной стойкости	0,1—0,5	6
		0,5—1	7
V	Малостойкий	1—5	8
		5—10	9
VI	Нестойкий	10	10

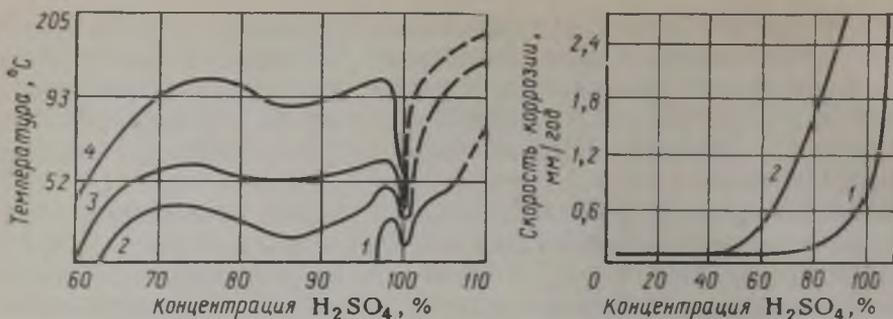


Рис. 1-13. Коррозионная стойкость углеродистой стали в серной кислоте: 1 — потери 5 мм/год; 2 — потери 20 мм/год; 3 — потери 50 мм/год; 4 — потери 200 мм/год.

Рис. 1-14. Коррозия свинца в серной кислоте:

1 — при 50 °С; 2 — при температуре кипения.

В производстве серной кислоты аппараты из черных металлов без защитных покрытий применяются только в тех случаях, когда на поверхности стали и чугуна в результате воздействия серной кислоты образуется прочная защитная пленка сульфатов или оксидов железа, плохо растворимая в серной кислоте и предотвращающая дальнейшее разрушение металла.

Сталь. Сульфаты железа, образующиеся при действии серной кислоты на сталь, растворимы в серной кислоте, поэтому коррозионная стойкость стали в серной кислоте невелика (рис. 1-13). Сульфаты железа плохо растворимы в олеуме, поэтому сталь устойчива в среде олеума концентрацией выше 15% SO₃ (изб). Из нее изготавливают олеумные абсорберы, сборники, холодильники, а также кислотопроводы и ряд вспомогательных деталей олеумного абсорбера.

Устойчивость стали к действию сравнительно низкоконтрированной башенной кислоты обусловлена тем, что оксиды азота, содержащиеся в кислоте, пассивируют поверхность стали, на которой образуется защитная окисная пленка. Благодаря этому из стали можно изготавливать производственные и абсорбционные башни, холодильники кислоты, газоходы и другие аппараты. Кроме того, из стали выполняются все газоходы от сушильных башен контактных систем, сборники для хранения концентрированной серной кислоты на складе готовой продукции, цистерны для перевозки технических сортов концентрированной серной кислоты и т. д.

Чугун более устойчив в среде серной кислоты, чем сталь, поэтому чугунные трубы широко применяются для монтажа кислотопроводов и изготовления кислотных холодильников, из чугуна часто выполняют также арматуру и запорную аппаратуру (краны, задвижки, вентили). Широкое применение чугуна обусловлено также его дешевизной, легкостью отливки и обработки и т. д. Стойкость чугуна значительно повышается при введении в него небольших добавок хрома, марганца и др. Чугун стоек к

Рис. 1-15. Коррозия алюминия в серной кислоте (в течение 24 ч):

1 — при 20 °С; 2 — при 50 °С.

действию олеума, но при длительном пребывании в среде олеума растрескивается, поэтому для изготовления аппаратов, подвергающихся воздействию олеума и SO_3 , чугун не меняется.

Свинец устойчив в серной кислоте низкой концентрации (рис. 1-14), так как образующийся на его поверхности защитный слой сульфата свинца, не растворимого в такой кислоте, предохраняет металл от дальнейшего разрушения. В концентрированной серной кислоте сульфат свинца хорошо растворяется, поэтому коррозия свинца значительно возрастает в этой среде (см. рис. 1-14).

В настоящее время свинец стремятся заменить другими, более стойкими и дешевыми материалами.

Алюминий достаточно устойчив в серной кислоте различной концентрации (рис. 1-15), а также в олеуме и серном ангидриде. Алюминий, содержащий добавки (общее содержание 0,2—0,5%), достаточно стоек в кислоте концентрацией до 20% при обычной температуре.

Коррозионное действие серной кислоты на металлы значительно усиливается с повышением температуры, поэтому необходимо строго следить за тем, чтобы температура процесса не превышала пределов, установленных технологическим регламентом. При точном поддержании оптимального технологического режима работы сернокислотных систем аппарата длительное время не нуждается в ремонте.

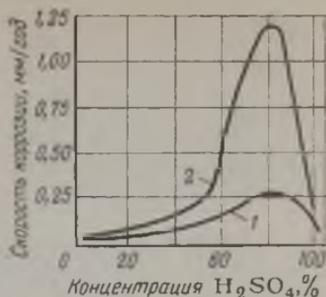
Интенсивность коррозии значительно возрастает также при увеличении скорости движения кислоты в аппаратах, холодильниках, кислотопроводах, что объясняется разрушением защитной пленки на поверхности металлов движущейся средой.

Сплавы. В производстве серной кислоты и при ее концентрировании часто применяют такие сплавы, как ферросилид и нержавеющей стали, содержащие хром, молибден, никель и другие легирующие добавки.

Ферросилид имеет следующий примерный состав (в %):

Fe	80—85	Ni	2,5
Si	13—17	C	1,3
Mn	2—5		

Он очень устойчив к действию серной кислоты различной концентрации, но в среде олеума растрескивается так же, как обычный чугун. Ферросилид очень тверд и хрупок и трудно поддается обработке; кроме того, он легко растрескивается при резких изменениях температуры. Эти недостатки ферросилида ограничивают области его применения. Из ферросилида изготов-



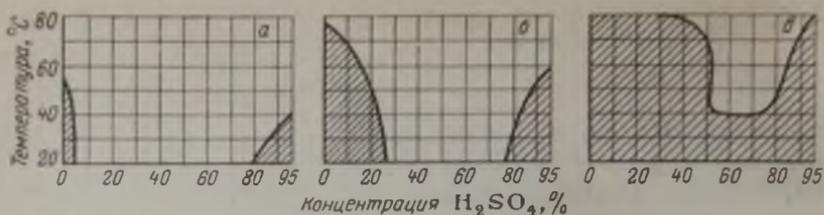


Рис. 1-16. Коррозионная стойкость хромоникелевых сталей различных марок в серной кислоте (заштрихованная площадь соответствует скорости коррозии менее 0,1 мм/год):

а — сталь марки X18N9; б — сталь марки X18N12M2; в — сталь марки X18N18M2D2.

ляют трубы, насосы, фасонные детали, краны, детали различных аппаратов.

Достаточно стоек в концентрированной серной кислоте при повышенной температуре *хромистый чугун* марки X28Л (28% Cr; Л — литейный чугун). Из хромистого чугуна изготавливают насосы для сушильной кислоты, моногидрата и олеума.

Нержавеющие стали. В производстве серной кислоты широкое применение получили различные нержавеющие хромоникелевые стали, состав некоторых из них (в %) приведен ниже:

Марки	Cr	Ni	Mo	Ti
X17H13M2T	17—19	11—13	1,8—2,5	0,3—0,6
X18H10T	17—19	8—10	—	0,3—0,6
X17	17	—	—	—

Буквы в названиях марок стали обозначают начальные буквы легирующих металлов: X — хром, H — никель, M — молиб-

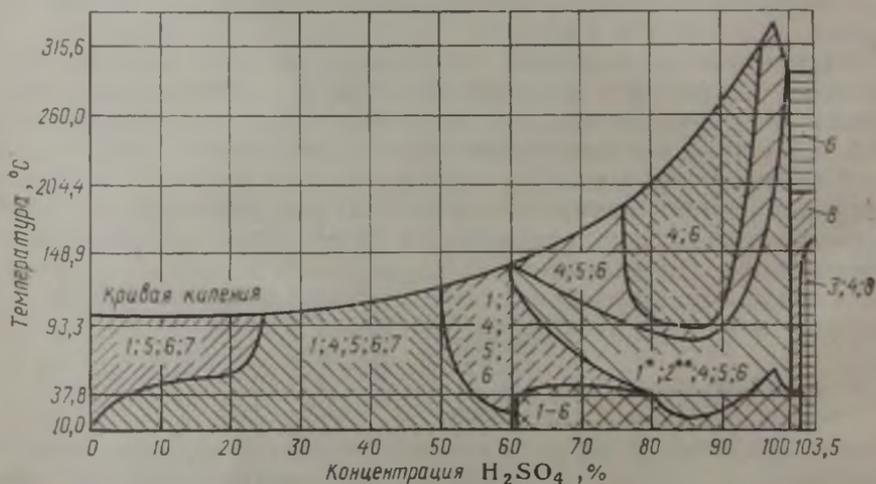
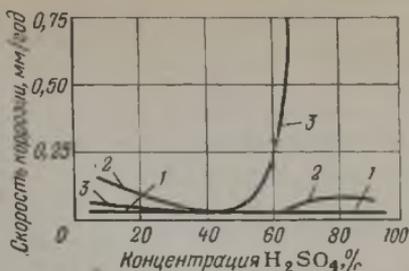


Рис. 1-17. Коррозионная стойкость некоторых материалов в чистой серной кислоте (скорость коррозии менее 0,5 мм/год):

1 — свинец; 1' — то же, до 80 °С; 2 — чугун; 2' — то же, при комнатной температуре; 3 — сталь; 4 — ферросилид; 5 — сплавы Хастеллой; 6 — стекло; 7 — резина; 8 — хромоникелевая сталь (18% Cr+8% Ni).

Рис. 1-18. Коррозия никельмолибденового сплава Хастеллой В (Х15Н55М16В) в серной кислоте:

1 — при 20 °С; 2 — при 75 °С; 3 — при температуре кипения.



ден, Т — титан, Д — медь, С — кремний, Б — ниобий, А — азот, Г — марганец, Ю — алюминий, В — вольфрам, Ф — ванадий; цифры соответствуют среднему процентному содержанию легирующей добавки в стали (более 1%).

При уменьшении в этих сталях содержания никеля в 2 раза с одновременным повышением содержания хрома до 21% кислотостойкость сплава сохраняется.

Благодаря высокой стойкости нержавеющих хромоникелевых сталей (рис. 1-16) в концентрированной серной кислоте даже при повышенной температуре (но не выше 70 °С) и наличии растворенного SO₂ они применяются для монтажа кислотопроводов, для изготовления холодильников кислоты, некоторых внутренних деталей (распределительных устройств) сушильных башен и моногидратных абсорберов контактных систем. Наиболее стойкой к действию серной кислоты (но и более дорогой) является сталь марки ОХ23Н28МЗДЗТ, из нее делают насосы для кислоты низкой концентрации (из промывных башен), самовсасывающие насосы для олеума и др.

С уменьшением содержания SO₂ в кислоте химическая стойкость нержавеющих сталей несколько повышается.

На рис. 1-17 представлена диаграмма, показывающая, в пределах каких концентраций чистой серной кислоты и ее температур скорость коррозии различных материалов не превышает 0,5 мм/год (т. е. по десятибалльной шкале стойкость их оценивается в 5 баллов и менее).

Весьма стойки в серной кислоте сплавы Хастеллой (рис. 1-18), содержащие хром, молибден, марганец, никель, а иногда вольфрам и кремний. Примерный состав одного из таких сплавов (в %):

Ni	40—53	Si	1
Mo	26—30	Mn	1
Fe	4—7	C	0,12

В табл. 1-3 указана коррозионная стойкость некоторых сплавов в серной кислоте.

В сухом диоксиде серы углеродистая сталь марки Ст.3 достаточно устойчива, но при более высоких температурах SO₂ заметно разрушает углеродистую сталь. Стойкость хромистых и хромоникелевых сталей в аналогичных условиях в 6—8 раз выше. Так, хромистый чугун марки Х34 в среде влажного SO₂

Таблица 1-3. Коррозионная стойкость некоторых сплавов в серной кислоте

Сплавы	Концентрация кислоты, %	Температура, °С	Скорость коррозии, мм/год
Серый чугун СЧ 15—32	93,5	60	2,6
	98,8	60	1,9
Серый чугун СЧ 24—44	5,0	20	1,05
	40,0	20	0,36
Кремнистый чугун С—15	5,0	20	0,04
	95,0	20	0,002
Хромистый чугун Х—34	5,0	20	6,7
	20,0	20	55,0
	95,0	50	0,01
Сталь Ст3	95,0	100	6,8
	50,0	90	2,04
	98,0	80	5,5
Сталь 10	98,0	150	24,0
	100,0	20	0,01
	Нержавеющая сталь Х1849Т	5,0	20
Х17Н13М2Т (ЭИ 448)	5—10	50	1,0
	96,0	30	0,01
	98,0	100	0,23
Х17Н13М3Т (ЭИ 432)	10,0—20,0	50	0,3
	96,0	70	3,0
ОХ23Н28М3Д3Т (ЭИ 943)	10,0	95	0,02
	93,0	95	0,4
	98,0	80	0,05
Хастеллой В (Н70М27)	10,0	Кипение	0,06
	25,0		0,045

при 20 °С разрушается на 1—3 мм/год, а в сухом газе при 700—900 °С лишь 0,1 мм/год. Сероводород в присутствии паров воды действует на стали так же агрессивно, как и SO₂.

Химически стойкие неорганические материалы

Такие материалы известны уже давно. Вначале к ним относили главным образом природные минералы и горные породы, такие как гранит, андезит, бештаунит, кварцит, асбест, пиррофиллит и др.

Природные кислотоупоры обычно состоят из нескольких минералов и представляют собой различные соли кремневых и поликремневых кислот, алюмосиликаты или же кремнезем с примесью различных оксидов. Химическая стойкость природных кислотоупоров зависит от содержания в них кремнезема и плотности образующей их горной породы.

Природные кислотоупоры применяются в виде штучных изделий (камней для футеровки башен, резервуаров, аппаратов и их деталей). Футеровочные камни скрепляются между собой кислотоупорным цементом или замазкой, иногда — с помощью механических приспособлений. При футеровке аппаратов кис-

литоупорами очень важно правильно выбрать материал (связующее) для скрепления камней между собой и с футеруемой поверхностью. Из большого числа связующих составов, применяемых при футеровке аппаратов, наиболее распространены **силикатные кислотоупорные цементы**. Их получают смешением жидкого стекла (водный раствор силиката натрия), тонко измельченного инертного кислотоупора — наполнителя (андезит, диабаз, кварцит и др.) и ускорителя процесса схватывания и затвердевания цемента (кремнефторид натрия).

Для изготовления аппаратуры и футеровки поверхности в настоящее время широко применяется также **кислотоупорный бетон**, в состав которого входит кислотоупорный пылевидный и крупноизмельченный наполнитель, жидкое стекло и ускоритель затвердевания. В некоторых случаях кислотоупорный бетон армируют таким же образом, как и обычные железобетонные конструкции. В последнее время установлена возможность применения кислотоупорного бетона в условиях рабочей температуры (порядка 800—1000 °С), что позволяет упростить печи для обжига колчеданов и удлинить срок их службы.

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

Большой интерес в качестве футеровочного материала представляет **каменное литье** в виде плиток, кирпича, фасонных изделий, получаемых из расплава природных диабаза или базальта.

Таблица 1-4. Химическая стойкость антикоррозионных материалов, применяемых в производстве серной кислоты

Материалы	Плотность, т/м ³	Границы стойкости	
		концентрация, % H ₂ SO ₄	температура, °С
Андезит	2,5	96	До 230
Бештаунит	2,5		
Кислотоупорные керамические плитки и кирпичи	2,2	96	Т. кип.
Диабазовая плитка	3,0	96	То же
Кислотоупорный бетон	2,3		Стойкий
Кислотоупорная силикатная замазка	—		Стойкий
Фаолит	1,6	70	70
		50	120
Винипласт	1,4	40	60
Полиизобутилен	1,4	96	20
		80	60
Антегмит (АТМ-1)	1,8	70	70
		60	120
Фторопласт-4	2,3	Любая	250
Полиэтилен	1,3	50	60

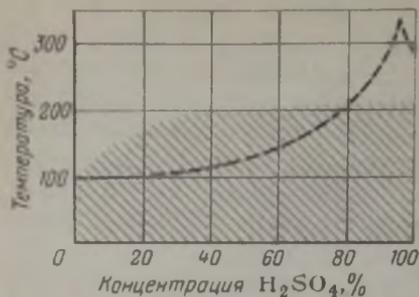


Рис. 1-19. Коррозионная стойкость покрытия марки Пфаудлерэмаль 59 в серной кислоте (заштрихованная область химической стойкости; пунктир — критическая температура кипения серной кислоты).

Данные о химической стойкости некоторых антикоррозионных материалов, применяемых в производстве серной кислоты, приведены в табл. 1-4.

В последние годы все более широкое применение в химической промышленности находит стеклянное и эмалированное оборудование.

Эмалевые покрытия устойчивы к действию серной кислоты любой концентрации при различной температуре (даже при температуре кипения кислоты), агрессивные газы практически не разрушают эмалевые покрытия.

Химическая стойкость эмалевых покрытий в среде серной кислоты при температуре ее кипения характеризуется следующими данными:

Концентрация H_2SO_4 , %	5	20	40
Скорость коррозии, мм/год	0,02	0,008	0,004

Применяемые в ФРГ эмалевые покрытия марки Пфаудлерэмаль 59 стойки в серной кислоте низкой концентрации до температуры ее кипения (рис. 1-19), а в кислоте повышенной концентрации — до 230°C. В диапазоне концентраций 60—96% H_2SO_4 эта эмаль полностью устойчива. Допустимая разность температур между стенками аппарата, покрытого эмалью, и содержащейся в нем кислотой приведена ниже:

Температура стенки, °C	100	150	200	250
Допустимая разность температур, °C	155	125	96	77

Химическая стойкость силикатных материалов (бетон, керамика, диабаз и др.) различна: в среде серной кислоты масса материалов может как уменьшаться, так и увеличиваться, поэтому их состояние обычно определяется визуально (осмотр). Силикатный материал считается химически стойким в данной среде, если образец его при испытании теряет или увеличивает свою массу на определенную величину, не разрушаясь при этом. Для большинства силикатных материалов допустимый предел уменьшения или увеличения массы после продолжительного испытания составляет 4—6%, а понижение прочности — не более 25%.

Химически стойкие органические материалы

В большинстве случаев химически стойкие органические материалы представляют собой синтетические полимерные вещества. Концентрированная серная и азотная кислоты, как правило, разрушают их, однако в разбавленной серной кислоте эти материалы весьма стойки.

Органические химически стойкие материалы имеют ряд преимуществ по сравнению с неорганическими. Многие из них легко подвергаются обработке на станках, прессованию, сварке, штамповке, формованию, склеиванию и т. д. Кроме того, они дешевле и легче неорганических антикоррозионных материалов и отличаются длительным сроком службы. Эти свойства позволяют конструировать из органических полимерных материалов различную химическую аппаратуру, изготовление которой из неорганических материалов очень сложно, а иногда и совершенно невозможно (трубы, запорные устройства, теплообменники и др.). Однако в некоторых случаях область применения органических химически стойких полимерных материалов ограничена их невысокой теплостойкостью (температура, при которой могут применяться многие из них, не превышает 100 °С).

Из большого числа химически стойких органических материалов в сернокислотной промышленности используются главным образом пластические массы на основе синтетических полимеров, а также резина (гуммирование). В настоящее время широкое применение нашли фаолит, винипласт, полиизобутилен, антегмит, фторопласт и др. (см. табл. 1-4).

Фаолит представляет собой кислотоупорную пластмассу на основе феноло-формальдегидной смолы, содержащую в качестве наполнителя асбест, графит, горный или речной песок и др. От характера наполнителя зависят многие свойства материала. Из фаолита изготавливают сборники кислоты, центробежные насосы, запорные краны, трубы, фасонные части и др. Стойкость фаолита в среде серной кислоты зависит от ее температуры и концентрации. Температурный предел применения фаолита 150—170 °С.

Винипласт получают из поливинилхлорида: он устойчив к действию серной кислоты концентрацией до 80% при температуре до 60 °С. Из винипласта изготавливают плиты, трубы, фасонные детали, вентили и другие изделия. Поливинилхлорид и перхлорвиниловую смолу (продукт хлорирования поливинилхлорида) применяют также в качестве основы лаков (для защитных покрытий) и синтетических клеев.

Полиизобутилен — каучукоподобный полимер. В качестве антикоррозионного покрытия применяется главным образом полимерный материал с молекулярной массой 200000. При 100 °С полиизобутилен приобретает пластичность, при 180—200 °С он легко формуется, а при 350—400 °С разлагается. К недостаткам полиизобутилена относится его способность к текучести при ком-

натной температуре и деформируемость при длительной нагрузке.

Полиизобутилен устойчив к действию 96%-ной серной кислоты при температуре до 20°C, к 90%-ной — при 40°C и к 80%-ной — при 60°C. Из полиизобутилена изготавливают листы, используемые для защиты аппаратов от коррозии, шланги для антикоррозионного покрытия труб и прокладочные пластины для уплотнения фланцевых соединений в трубопроводах для сильно агрессивных продуктов.

В последние годы значительное применение в сернокислотной промышленности получили **полиэтиленовые** трубы для транспортирования кислоты концентрацией до 50% H_2SO_4 и при температуре до 60°C.

Исключительно высокой стойкостью к действию серной кислоты и других агрессивных сред (хлорсульфоновая кислота, олеум, «царская водка») в условиях высоких и низких температур (от -250 до $+250$ °C) отличается **фторопласт** (политетрафторэтилен). Он широко применяется для изготовления труб, гибких шлангов, клапанов, вентилях, прокладочных колец, уплотнительных набивок в сальниках и т. д. К его недостаткам относятся ползучесть при комнатной температуре (хладотекучесть) и сравнительно невысокая механическая прочность.

Широкое использование находят также антикоррозионные и теплопроводные материалы на основе **искусственных углей и графита**. В химической промышленности широко применяется антегмит марки АТМ-1 (антикоррозионный теплопроводный материал), выпускаемый в виде труб и плиток. Плотность антегмита 1,8 г/см³, коэффициент теплопроводности 120—150 кДж/(м·ч·К). Этот материал хорошо поддается механической обработке и устойчив в серной кислоте (до 70% H_2SO_4), содержащей SO_2 , при температуре до 120°C.

Хорошая теплопроводность и высокая химическая стойкость антегмита позволяет успешно применять его для изготовления холодильников промывных кислот, используемых в производстве серной кислоты контактным методом.

Глава 2

СЫРЬЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Сырьем для производства серной кислоты служат элементарная сера или содержащие серу вещества, из которых может быть выделена элементарная сера или получен диоксид серы. Природные залежи самородной серы сравнительно невелики. Чаще всего сера встречается в природе в виде соединений с железом, цинком, свинцом, медью и другими металлами. В некоторых минералах сера содержится в виде соединений с двумя металлами, например, медный колчедан (халькопирит) является соединением серы с железом и медью. Сера встречается в

природе также в виде сульфатов, например, в виде гипса (сульфат кальция), мирабилита (сульфат натрия), глауберита (сульфат натрия и кальция) и др. Общее содержание серы в земной коре составляет 0,1%. Сера содержится также в нефти, каменном угле, попутном и природном газе.

При коксовании каменного угля содержащаяся в нем сера превращается в сероводород, входящий в состав коксового газа. Сероводород может присутствовать также в генераторных газах, газах нефтепереработки, попутных нефтяных газах и в природном газе ряда месторождений, и, как правило, является нежелательной примесью. Значительные количества диоксида серы содержатся в отходящих газах металлургических печей.

При сжигании угля в топках ТЭЦ, электростанций и в котельных установках сера в виде SO_2 удаляется с топочными газами. Сероводород, выделяемый из горючих газов при их очистке, и диоксид серы в отходящих и топочных газах все шире используются для переработки в серную кислоту.

При добыче угля попутно добывается и углистый колчедан, состоящий из железного (серного) колчедана, прослоек угля и породы, отбираемой при обогащении углей. Углистый колчедан также может служить сырьем для производства серной кислоты. Для этой цели возможно использование и отходов некоторых производств, применяющих серную кислоту. К ним относятся, например, кислые гудроны, травильные растворы, фосфогипс и др.

Соотношение между различными видами сырья, применяемого для производства серной кислоты, неодинаково в разных странах. Большинство стран в качестве основного сырья использует серу и серный колчедан. Ниже приведена структура потребления серосодержащего сырья для производства серной кислоты в некоторых странах (в %):

	Мировое потребление (1978 г.)	СССР (1980 г.)	США (1978 г.)	ФРГ (1979 г.)	Япония (1979 г.)
Сера	60,7	49,0	82,6	41,3	24,2
Колчедан	19,0	32,0	2,3	27,1	14,4
Отходящие газы	18,1	15,0	8,6	25,5	57,3
Сероводород и дру- гое сырье	2,2	4,0	6,5	6,1	4,1

В СССР доля серного колчедана в балансе серосодержащего сырья с каждым годом уменьшается, а серы увеличивается (рис. 2-1).

Снижается доля серной кислоты, получаемой из отходящих газов, с 23% в 1970 г. до 15% в 1980 г. В то же время на многих предприятиях цветной металлургии отходящие газы не используются, так как в них не обеспечивается достаточно высокая концентрация диоксида серы, при которой возможно поддержание автотермического режима производства серной кисло-

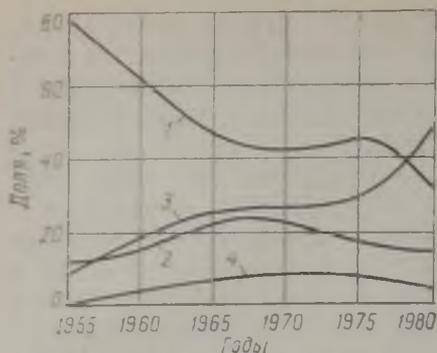


Рис. 2-1. Соотношение различных видов сырья для производства серной кислоты:

1 — колчедан; 2 — отходящие газы; 3 — сера; 4 — сероводород и другие виды сырья.

ты. В этом отношении показательным является опыт Японии, где более половины всей серной кислоты (57,3%) получают из отходящих газов.

Учитывая ограниченные запасы природной серы, важнейшей задачей ближайших лет является использование серы, содержащейся в природном газе, нефти, твердом топливе, а также в рудах, служащих сырьем для черной и цветной металлургии.

СЕРНЫЙ КОЛЧЕДАН

Главной составной частью серного колчедана является сульфид железа FeS_2 (53,44% S и 46,56% Fe), который встречается в виде минерала пирита и реже марказита (минералы имеют одинаковый состав, но отличаются формой кристаллов). Кроме FeS_2 природный серный колчедан содержит примеси соединений меди, цинка, свинца, мышьяка, никеля, кобальта, селена, висмута, теллура, кадмия, карбонаты и сульфаты кальция и магния, небольшие количества золота и серебра и др. Медь находится в колчедане в виде CuFeS_2 (медный колчедан), Cu_2S (медный блеск) и CuS ; цинк главным образом в виде ZnS (цинковая обманка), мышьяк в виде FeAsS (мышьяковый колчедан) и т. д. Руды, в состав которых наряду с пиритом входят значительные количества соединений цветных металлов, называют полиметаллическими.

Серный колчедан — минерал желтоватого или желтовато-серого цвета, плотность его около 5000 кг/м^3 . В зависимости от размера кусков и сорта колчедана его насыпная плотность составляет от 2200 до 2400 кг/м^3 .

Залежи колчедана имеются в СССР (главным образом на Урале и Кавказе), в Испании, Японии, Канаде, Португалии, Италии, Норвегии и других странах. Добываемый в рудниках колчедан в виде кусков размером 50 — 400 мм называют обыкновенным, или рядовым колчеданом.

Для извлечения цветных металлов колчедан подвергают флотации. Процесс флотации основан на том, что некоторые минералы, входящие в состав руд, хорошо смачиваются водой, другие — плохо или совсем не смачиваются. При добавлении к воде различных химических веществ (флотореагентов) смачиваемость меняется. Это свойство используют для разделения минералов. Через водяную взвесь тонко измельченной руды

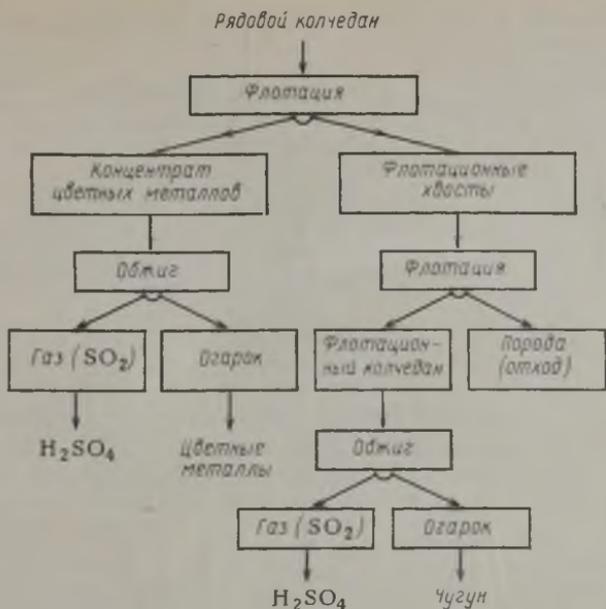


Рис. 2-2. Схема переработки рядового колчедана.

(пульпу), содержащую соответствующие флотореагенты, продувают воздух. При этом не смачиваемые водой (гидрофобные) частицы руды прилипают к пузырькам воздуха и всплывают на поверхность, а частицы, смоченные водой (гидрофильные), осаждаются на дно аппарата в виде флотационного колчедана с пониженным содержанием цветных металлов. Пену, образующуюся из воздушных пузырьков, вместе с частицами минералов, содержащих цветные металлы, снимают с поверхности жидкости и направляют в отстойник, где пена разрушается, а частицы образуют соответствующий концентрат (медный, цинковый и др.) с повышенным содержанием цветных металлов. Последовательно подбирая соответствующие флотореагенты, выделяют все представляющие интерес составные части руды. Из 100 т колчедана получают 80—85 т флотационного колчедана и 15—20 т концентрата. Общая схема обогащения сульфидного сырья показана на рис. 2-2.

Состав медных и цинковых руд различных месторождений изменяется в значительных пределах (табл. 2-1).

Степень извлечения редких и рассеянных элементов из руд при флотации составляет:

	Степень извлечения, % не более
Ga	10
Se, Te, Tl, Ge	40
In, Cd, Bi, Sb	85

Флотационный колчедан, получаемый при флотации медных

Таблица 2-1. Состав медных и цинковых руд и концентратов

Элементы	Медные руды	Цинковые руды	Цинковые концентраты*
<i>Содержание, %</i>			
Железо	12—35	8—25	7,6
Сера	10—40	7—30	31,7
Цинк	До 4	1—8	48,9
Медь	0,7—3,5	До 2	0,8
Свинец	До 0,4	1—4,5	1,7
<i>Содержание, г/т**</i>			
Молибден	До 1000	До 80	—
Сурьма	100—200 (реже до 1000)	50—750	150
Кадмий	10—200	40—500	2600
Висмут	10—50	10—150	—
Серебро	10—30	5—100	88,5
Селен	5—130	2—50	—
Галлий	5—30	10—20	—
Теллур	2—50	2—10	—
Таллий	2—6	1—20	—
Индий	1—10 (иногда до 70)	1—10 (иногда до 80)	88
Золото	0,5—3	0,2—3	0,8
Рений	До 10	—	—
Фтор	—	50—4000	100
Мышьяк	—	До 400	1100

* Усредненные данные одного завода.

** Для перевода г/т в % величину, выражающую число граммов примесей в 1 т материала, надо умножить на 10^{-4} .

и цинковых руд, содержит те же примеси, что и руды, но в других соотношениях (см. табл. 2-1).

Содержание серы во флотационном колчедане колеблется от 32 до 40%. После вторичной флотации этого колчедана и отделения пустой породы получают пиритный концентрат, содержащий 45—50% S. В настоящее время практически весь добываемый колчедан подвергается флотации.

Флотационный колчедан с высокой влажностью смерзается при транспортировании и хранении на складах сернокислотных заводов, что сильно затрудняет его выгрузку из вагонов и дальнейшую подачу в печь обжига. Кроме того, при обжиге смерзшихся комков колчедана во взвешенном состоянии (в печах КС) нарушается процесс горения. Поэтому перед отправкой потребителям флотационный колчедан сушат в барабанных сушилках, обогреваемых топочными газами. Согласно ГОСТ, влажность отгружаемого флотационного колчедана в осенне-зимний период не должна превышать 3,8%. Склады для сухого колчедана делают закрытыми, чтобы исключить возможность его соприкосновения с атмосферной влагой.

Таблица 2-2. Химический состав флотационного колчедана и огарка
(средние данные по сернокислотным заводам)

Компоненты	Содержание, %		Компоненты	Содержание, г/т	
	в колчедане	в огарке		в колчедане	в огарке
Сера	40—45	0,5—1,5	Золото	0,7—1,5	1—2
Железо	35—39	47—55	Серебро	10—25	15—35
Медь	0,3—0,5	0,4—0,6	Кадмий	5,5—8,1	7—10
Свинец	0,01—0,2	0—0,2	Кобальт	50—200	70—250
Цинк	0,5—0,6	0,7—0,8	Селен	30—60	20—30
Мышьяк	0,07—0,09	0,08—0,1	Теллур	25—40	20—30
SiO ₂	14—18	18—24			
H ₂ O	4—6	—			

Средний состав некоторых сортов колчедана, применяемых в СССР для производства серной кислоты, приведен в табл. 2-2.

Кроме перечисленных в табл. 2-2 компонентов, колчеданы, как указывалось ранее, содержат многие другие примеси. Так, содержание селена в различных колчеданах колеблется в широких пределах — от следов до 220 г/т, содержание золота составляет 4 г/т, серебра до 40 г/т. В ряде случаев эти ценные примеси извлекают из огарка, образующегося при обжиге колчедана.

В колчедане содержится также мышьяк (от следов до 0,4%) и около 0,02% фтора. Эти вещества переходят в обжиговый газ и значительно усложняют процесс его переработки в серную кислоту (стр. 108).

Магнитный колчедан, или пирротин, представляет собой соединение железа с серой более сложного состава, соответствующего формуле Fe_nS_{n+1} (от Fe_6S_7 до $Fe_{11}S_{12}$). Чаще всего примесью пирротина являются медь, никель и кобальт. В СССР пирротины встречаются в значительных количествах на Кавка-

Таблица 2-3. Гранулометрический состав флотационного колчедана и огарка (в %)

Размер частиц, мм	Колчедан		Огарок	
	данная фракция	суммарное от нуля до данной фракции	данная фракция	суммарное от нуля до данной фракции
+1	1	1	1	1
0,5	2	3	1,5	2,5
0,35	4,1	7,1	1,5	4,0
0,3	4,1	11,2	2,0	6,5
0,25	3,6	15,0	2,2	8,7
0,18	7,3	22,3	10,3	19,0
0,12	13,2	35,5	10,4	29,4
0,104	14,8	50,3	12,8	42,2
0,074	2,2	52,5	6,6	48,8
0,05	17,5	70,0	15,9	64,7
0	30	100,0	35,3	100,0

зе, Урале, Сибири и других местах; за рубежом — в Канаде, Норвегии и других странах.

Углистый колчедан. Каменные угли некоторых месторождений содержат много серного колчедана — нежелательной примеси, обычно отделяемой от угля (например, около 3% серного колчедана в донецких углях). Грохочением из угля можно выделить до 80% колчедана. Он содержит до 18% углерода, и поэтому называется углистым колчеданом.

Чтобы уменьшить содержание углерода, углистый колчедан обогащают; после дробления его подают на специальные промывные столы, где более легкий уголь отмывается водой. Обогащенный углистый колчедан содержит не более 3—6% С.

При обжиге углистого колчедана одновременно с SO_2 образуются небольшие количества сероводорода, сероуглерода, сероокиси углерода и элементной серы. Такие примеси не оказывают существенного влияния на контактный и башенный процессы получения серной кислоты.

В печах для обжига в кипящем слое (печи КС) сжигание углистого колчедана не вызывает затруднений, поэтому требования к степени его обогащения могут быть значительно снижены.

ГАЗЫ ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

В процессе обжига медных, цинковых, свинцовых руд и концентратов, а также руд, содержащих другие цветные металлы, образуются отходящие газы и твердый остаток — огарок, поступающий на переработку для извлечения цветных металлов. Отходящие газы содержат диоксид серы и являются ценным сырьем для производства серной кислоты.

Использование отходящих газов цветной металлургии имеет большое народнохозяйственное значение, так как позволяет, например, на каждую тонну меди получить свыше 10 т серной кислоты без специальных затрат на обжиг серосодержащего сырья. Кроме того, благодаря извлечению диоксида серы из отходящих газов значительно оздоравливаются условия жизни в районах расположения металлургических заводов.

Обжиг руд в цветной металлургии производится в обжиговых, ватержакетных, конверторных, отражательных печах, в печах кипящего слоя (КС). Образующиеся здесь газы называют соответственно обжиговыми, ватержакетными, конверторными и т. д. газами. Обжиговые газы и газы печей КС по составу незначительно отличаются от газов, образующихся при обжиге серного колчедана, поэтому они могут быть непосредственно использованы для производства серной кислоты. Состав газов других печей во многом зависит от качества сырья, устройства и состояния печей и другой аппаратуры, а также от условий обжига. В связи с этим содержание SO_2 в таких газах колеблется в широких пределах (табл. 2-4).

Таблица 2-4. Примерный состав отходящих газов
медеплавильных заводов (в %)

Отходящие газы	SO ₂	SO ₃	O ₂	CO ₂	CO
Обжиговые	7—10	0,3—0,5	8—11	—	—
Ватержетные	4—8	—	9—15	0,8—2	—
Конверторные	До 8	До 0,5	До 10	—	—
Газы отражательных печей	1—2,5	—	0,3—1,2	14—18	До 0,8

Для интенсификации процесса обжига сырья и улучшения качества получаемого полупродукта — огарка — в цветной металлургии применяют кислород, добавляя его к воздуху, подаваемому в печь, до содержания в дутье 30—35% O₂, или ведут процесс обжига в среде технологического кислорода (95% O₂). Во всех случаях при применении кислорода концентрация SO₂ в отходящих газах обжига увеличивается. Например, промышленные испытания процесса сжигания цинковых концентратов в печи КС при подаче в нее воздуха, содержащего 30% O₂ (вместо 21% O₂ в воздухе), показали, что концентрация SO₂ в газах под сводом печи повысилась с 8 до 14%, производительность печи увеличилась на 70%, содержание сульфидной серы в огарке снизилось в 3 раза.

СЕРА

Элементную серу получают из самородных руд, а также из газов, содержащих диоксид серы или сероводород (газовая сера). Элементарная сера — один из лучших видов сырья для производства серной кислоты. При ее сжигании образуется газ с большим содержанием SO₂ и кислорода, не остается огарка, удаление которого связано с большими затратами. В самородной сере присутствует лишь незначительное количество мышьяка, что существенно упрощает схему контактных серноокислотных систем, поскольку отпадает необходимость специальной очистки газов от мышьяка.

В последние годы особенно возрос объем производства серы из некоторых природных газов, содержащих большое количество сероводорода. Так, во Франции одно из месторождений природного газа содержит свыше 15% H₂S, до 70% CH₄, более 9% CO₂ и др. Месторождение газа, богатого сероводородом, открыто также в Канаде. В СССР природный газ многих месторождений также содержит сероводород, особенно его много в газе Куйбышевского, Оренбургского и некоторых других месторождений.

Свойства серы. Атомная масса 32,064. При обычной температуре сера находится в твердом состоянии. Такая сера существует в двух кристаллических аллотропных формах — ромбиче-

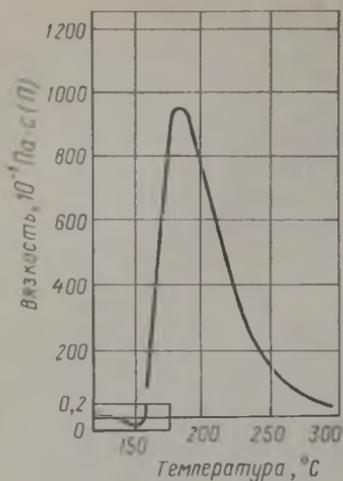


Рис. 2-3. Вязкость серы при различной температуре.

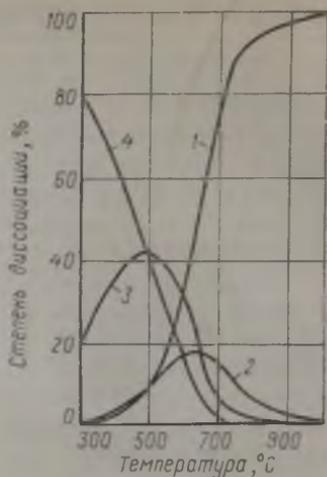


Рис. 2-4. Зависимость степени диссоциации паров серы от температуры:

1 — S₂; 2 — S₄; 3 — S₆; 4 — S₈.

ской и моноклинной, свойства которых приведены ниже:

	Ромбическая сера	Моноклинная сера
Плотность, кг/м ³	2070	2060
Пределы устойчивости, °C	Ниже 95,4	95,5—119,0
Температура, °C		
плавления	112,8	118,9
кипения	444,6	444,6
Теплота плавления, Дж/г	32000	38600

Сера отличается малой теплопроводностью, очень плохо проводит электрический ток, практически нерастворима в воде. Плавление серы сопровождается увеличением ее объема (примерно на 15%). При 120°C расплавленная сера представляет собой желтую легкоподвижную жидкость, вязкость которой изменяется с повышением температуры, достигая минимального значения при 155°C (рис. 2-3). При температуре выше 160°C сера темнеет и при 190°C превращается в темно-коричневую вязкую массу. При дальнейшем повышении температуры вязкость массы вновь уменьшается и около 300°C расплав серы становится легкоподвижным.

Давление насыщенного пара над твердой и жидкой серой при различных температурах приведено ниже:

Температура, °C	50	100	200	300	400	444,6
Давление пара, Па	$2,7 \cdot 10^{-2}$	1,1	$3,1 \cdot 10^2$	$6,5 \cdot 10^3$	$5,1 \cdot 10^4$	10^5
Содержание серы в парах, г/м ³	0,003	0,12	32,4	653	4900	9500

Свойства серы при нагревании меняются вследствие изменения строения ее молекулы. При обычных условиях молекула серы состоит из восьми атомов (S_8), замкнутых в кольцо. При 160°C кольца начинают размыкаться с образованием линейных цепей, что приводит к увеличению вязкости расплава, а при дальнейшем его нагревании средняя длина цепей уменьшается (деструкция), вследствие чего вязкость расплавленной серы вновь понижается.

В парах серы находятся молекулы S_8 , S_6 , S_4 и S_2 (рис. 2-4), с повышением температуры число молекул S_2 возрастает, при этом цвет паров изменяется. Вблизи температуры кипения пары серы имеют оранжево-желтую окраску, при более высокой температуре становятся красными, а затем начинают светлеть и при 650°C приобретают соломенно-желтую окраску. При температуре около 900°C пары практически состоят только из молекул S_2 ; заметный распад на атомы начинается примерно при 1600°C .

Получение серы из самородных руд

Месторождения самородных серных руд встречаются в виде залежей осадочного или вулканического происхождения и в шляпах соляных куполов. Примером осадочных месторождений серы являются месторождения в Италии (главным образом на о. Сицилия). В таких рудах содержится от 15 до 30% серы. Крупное месторождение серы вулканического характера имеется в Японии (на о. Хоккайдо). Залежи серных руд в шляпах соляных куполов, имеющиеся в США (штаты Техас и Луизиана), содержат в руде от 27 до 70% серы.

В СССР имеются мощные месторождения серных руд; по запасам серы наша страна занимает одно из первых мест в мире.

Многие самородные серные руды, содержащие 20% серы и более, можно непосредственно подвергать обжигу и получать SO_2 . Однако обычно серные руды не обжигают, а выплавляют из них серу в печах, в автоклавах или непосредственно в подземных залежах.

При добытии серы непосредственно из подземных залежей по методу Фраша серу расплавляют с помощью перегретой воды и выдавливают на поверхность сжатым воздухом (рис. 2-5). Для этого в скважину по одной трубе подают под давлением воду при $150\text{--}160^\circ\text{C}$, а по другой — сжатый воздух. При этом образуется аэрозоль, которая по кольцевому пространству между трубами поднимается на поверхность.

По методу Фраша получают сравнительно дешевую серу, но степень извлечения ее из месторождения составляет всего 30—60%. Большую часть серы перевозят в расплавленном виде на судах и в железнодорожных или автомобильных цистернах.

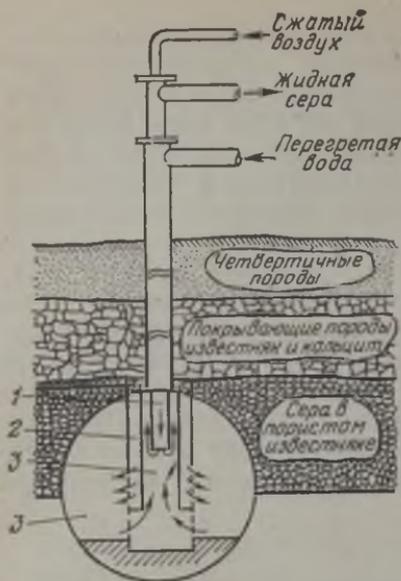


Рис. 2-5. Схема процесса добычи серы по методу Фраша:

1 — сжатый воздух; 2 — перегретая вода; 3 — жидкая сера.

Для извлечения серы из самородных серных руд богатейшего месторождения, расположенного в Западной Украине, применялся главным образом метод флотации с последующей выплавкой серы из концентрата в флотационных автоклавах.

Серная руда из карьеров поступает вначале на грубое дробление в щековые, а затем в молотковые дробилки и на окончательное измельчение в шаровые мельницы. Тонко измельченная руда направляется на флотацию.

В качестве флотореагентов применяют жидкое стекло, керосин и спирты C_7 — C_9 . Полученный концентрат, содержащий 70—75% элементной серы (в пересчете на сухие вещества), обезвоживают до 10—15%-ной влажности в сгустителях, а затем на барабанных фильтрах или центрифугах. Обезвоженный серный концентрат направляют в открытый плавильник 1 (рис. 2-6), представляющий собой стальной цилиндрический котел, в котором концентрически размещены паровые змеевики и вращается мешалка, служащая для пере-

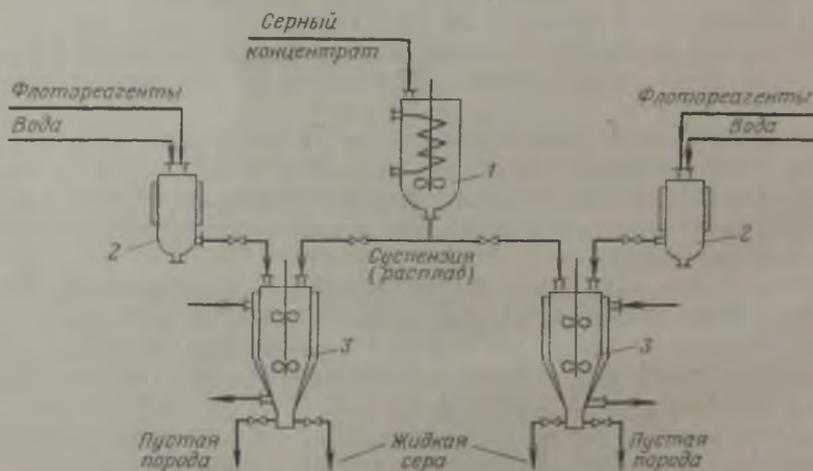


Рис. 2-6. Схема получения серы из серных концентратов флотацией в автоклавах:

1 — плавильник; 2 — сборники раствора флотореагентов; 3 — флотационные автоклавы.

мешивания серной суспензии и разрушения пены, образующейся при введении влажного серного концентрата в расплавленную массу.

Из непрерывно действующего плавильника 1 серная суспензия при 120—130 °С поступает в флотационный автоклав 3. Сюда же одновременно из сборника 2 вводят водный раствор флотореагентов, улучшающих отделение серы от породы.

При перемешивании массы в автоклаве вода дробится на мелкие капли; последние адсорбируются частицами породы и вместе с ними всплывают на поверхность, поэтому снизу из автоклава вначале сливают чистую жидкую серу, а затем выводят пустую породу (хвосты).

Производительность флотационного автоклава достигает 1600 кг/ч серы на 1 м³ емкости аппарата. Общая степень извлечения серы из концентрата 95—98%; общая продолжительность цикла 30 мин; расход жидкого стекла 8% (концентрация SiO₂ в растворе 3 г/л). Наличие двух сборников 2 и двух автоклавов 3 обеспечивает непрерывную работу установки.

Получение газовой серы

Газовую серу извлекают из отходящих газов цветной металлургии, газов нефтепереработки, попутных нефтяных и природного газов. В газовой сере, получаемой из газов цветной металлургии, содержится большое количество мышьяка и других вредных примесей, поэтому SO₂, образующийся при сжигании газовой серы, следует тщательно очищать перед подачей его на катализатор в производстве контактной серной кислоты (аналогично очистке газа после обжига колчедана).

Особенно много газовой серы содержится в отходящих газах при плавке медистого колчедана в ватержетных печах. Из нее в виде элементной серы можно извлечь до 80% S, содержащейся в колчедане. Главным компонентом медистого колчедана является пирит FeS₂ и до 7% CuS.

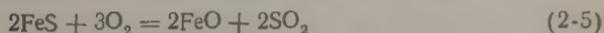
Шихта, состоящая из медистого колчедана, кокса, кварца и известняка (флюс), при обжиге в ватержетной печи постепенно проходит четыре зоны. В первой зоне (зона подсушки) шихта прогревается до 550 °С, в следующей зоне — до 800 °С. Во второй зоне при нагревании шихты протекает реакция



В третьей зоне выделяющийся в нижней части печи диоксид серы восстанавливается углеродом шихты до элементной серы



Наконец, в последней — нижней — зоне печи (зона окислительной плавки и шлакообразования) происходит сгорание FeS



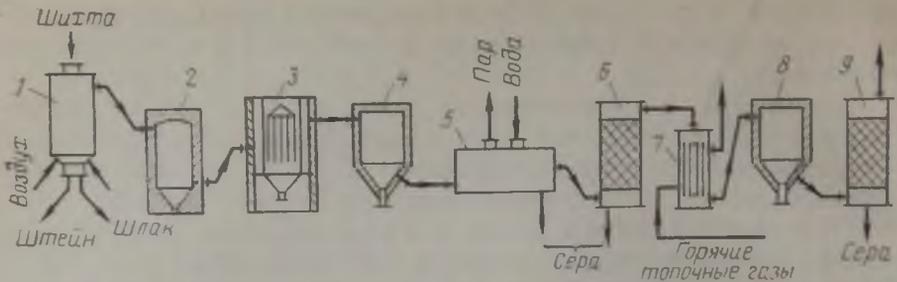
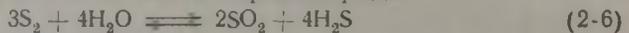


Рис. 2-7. Схема получения газовой среды из медистого колчедана:

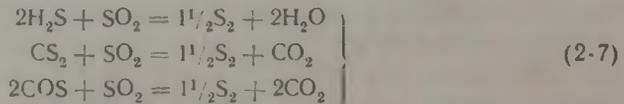
1 — ватержакетная герметизированная печь; 2 — пылеуловитель; 3 — электрофильтр; 4, 8 — реактивные камеры; 5 — паровой котел-утилизатор; 6, 9 — башни для осаждения серы из газа; 7 — подогреватель газа.

При этом оксид железа (II) сплавляется с компонентами шихты и переходит в шлак, а неокисленная часть FeS вместе с сульфидом меди образует штейн.

При восстановлении диоксида серы углем кроме элементарной серы получают различные серосодержащие соединения (сероуглерод, сероокись углерода и др.). Помимо этого, влага, содержащаяся в шихте и воздухе, взаимодействует с серой с образованием некоторого количества сероводорода

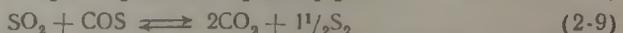
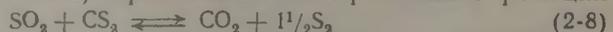


Соединения серы (CS_2 , COS , H_2S) разрушаются под действием SO_2 , образовавшегося в четвертой зоне печи, с выделением элементарной серы



На рис. 2-7 изображена схема получения элементарной серы при плавке медистого колчедана. Шихта поступает через двойной затвор в закрытую ватержакетную печь 1. Воздух подают в печь через нижние фурмы в таком количестве, чтобы газ, выходящий из печи, не содержал кислорода. Образующиеся в результате плавки шлак и штейн разделяются вследствие различной плотности. Медный штейн автоматически разливочными машинами подается на последующую переработку в черновую медь, шлак удаляют в отвал.

Газы из ватержакетных печей 1 направляют в пылеуловитель 2, где осаждается грубая пыль, а затем для полной очистки от пыли — в электрофильтр 3. Очищенный от пыли газ поступает в первую реакционную (контактную) камеру 4. Здесь на катализаторе (боксит) протекают экзотермические реакции



Температура газа в ходе реакций повышается до 450°C , поэтому выходящий из реакционной камеры газ охлаждается до

130°C в паровом котле-утилизаторе 5; здесь же конденсируется основная масса серы. Остальная сера улавливается в насадочной башне 6, заполненной стальными кольцами. Далее охлажденный газ через подогреватель 7 направляется во вторую реакционную камеру 8, где на таком же катализаторе (боксите) при 200—250°C диоксид серы реагирует с оставшимся в газе сероводородом



Выделяющийся газ последовательно поступает во второй котел-утилизатор (на рисунке не показан) и в башню 9 для выделения серы.

Большое количество газовой серы получают из сероводорода, удаляемого в процессах очистки горючих и технологических газов. Этот побочно получаемый сероводород используется для производства серной кислоты методом мокрого катализа (стр. 221) или перерабатывается в элементную серу. Если в районе образования отходящих сернистых газов и сероводорода отсутствует потребность в серной кислоте или она невелика, то SO_2 и сероводород целесообразно перерабатывать не в серную кислоту, а в серу. Перевозка серы дешевле, эквивалентное количество серы занимает в три раза меньший объем, чем H_2SO_4 , а технологическая схема производства серной кислоты из серы достаточно проста.

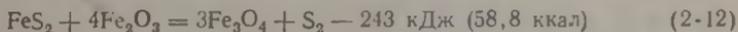
Процесс получения серы из сероводорода состоит в том, что $\frac{1}{3}$ общего количества H_2S сжигают в смеси с воздухом



К образующемуся при сжигании SO_2 добавляют остальное количество сероводорода и направляют газовую смесь в реактор, где на катализаторе происходит взаимодействие между SO_2 и H_2S [см. реакцию (2-10)]. Выделяющиеся пары серы конденсируются на холодной поверхности.

Большой практический интерес представляет также процесс получения элементной серы из колчедана (этот процесс описан более, чем в 400 патентах). Подобный интерес можно объяснить тем, что перевозка 1 т серы в колчедане более, чем в 2 раза, дороже перевозки элементной серы. Кроме того, капитальные затраты и эксплуатационные расходы при переработке серы в серную кислоту гораздо меньше, чем при получении ее из колчедана (см. табл. 14-1).

По одному из способов предложено выделять серу из колчедана в кипящем слое колчеданного огарка. Суммарная реакция процесса



Образующийся оксид железа Fe_3O_4 окисляется в кипящем слое кислородом воздуха и возвращается в процесс в виде Fe_2O_3



Таблица 2-5. Сорты серы (ГОСТ 127—76)

Содержание*, %	Природная сера				Газовая сера		
	9995	9990	9950	9920	9998	9985	9900
Серя, не менее	99,95	99,90	99,50	99,20	99,98	99,85	99,00
Зола, не более	0,03	0,05	0,2	0,2	0,02	0,1	0,4
Кислота (в пересчете на H_2SO_4), не более	0,002	0,004	0,01	0,02	0,003	0,005	0,02
Органические вещества, не более	0,03	0,06	0,3	0,5	Не нормируется		
Мышьяк, не более	0,000	0,000	0,000	0,003	0,0000	0,01	0,05
Влага, не более	0,1	0,2	1,0	1,0	0,02	0,2	0,5

* Кроме указанных компонентов нормируется также содержание селена, железа, марганца, меди. Содержание механических примесей не допускается.

Природная и газовая сера выпускаются в виде комовой, молотой и жидкой серы (табл. 2-5).

АГЛОМЕРАЦИОННЫЕ ГАЗЫ

На крупных предприятиях черной металлургии железная руда перед загрузкой в доменные печи подвергается агломерации, которая заключается в том, что через раскаленную руду, содержащую некоторые добавки, продувают воздух. При этом находящаяся в руде сера окисляется с выделением диоксида серы, который входит в состав агломерационных газов. При повышенном содержании серы в железной руде в состав агломерационных газов входит 0,5—1,5% SO_2 . На некоторых мощных агломерационных фабриках объем выделяющихся газов превышает 5 млн·м³/ч, а общая масса уходящей с ними серы достигает нескольких сотен тысяч тонн в год. Выброс в атмосферу такого количества серосодержащих газов недопустим как по санитарным, так и по экономическим соображениям.

Агломерации подвергаются также и некоторые руды цветных металлов.

На ряде предприятий черной металлургии намечается извлекать SO_2 из газов различными поглотителями с последующим выделением концентрированного диоксида серы. При агломерации железной руды для повышения концентрации SO_2 в агломерационных газах их многократно пропускают через руду и затем перерабатывают газ непосредственно в серную кислоту. Как показали промышленные испытания, при агломерирующем обжиге свинцовых концентратов с добавлением в дутье небольшого количества кислорода концентрация SO_2 в газе повышается с 1,5 до 8%, а производительность агломерационной машины для выжигания серы из сырья увеличивается в 1,3 раза.

ТОПОЧНЫЕ И ГОРЮЧИЕ ГАЗЫ

Топочные газы. При сжигании угля в топках содержащаяся в угле сера сгорает, образуя SO_2 , который вместе с топочными газами выбрасывается в атмосферу. По санитарным условиям

топочные газы крупных теплоэлектростанций, находящихся вблизи населенных пунктов, должны подвергаться очистке. При этом большую часть SO_2 можно извлекать из газов и использовать для производства серной кислоты. Однако выделение SO_2 из топочных газов существующими методами связано с большими затратами, поэтому пока лишь незначительная доля топочных газов подвергается очистке. Изыскание простых и дешевых способов извлечения SO_2 из газов позволит рационально использовать огромные количества серы и оздоровить воздушный бассейн над населенными пунктами.

Научные исследования с целью исключения выброса SO_2 с топочными газами ТЭЦ ведутся в следующих направлениях:

- 1) извлечение серы из топлива перед его сжиганием;
- 2) перевода топлива в газообразное состояние и выделение сероводорода из образующихся горючих газов;
- 3) извлечение SO_2 из газов циклическим абсорбционно-десорбционным методом с помощью избирательных растворителей или твердых сорбентов в кипящем слое;
- 4) окисление SO_2 топочных газов на катализаторе и выделение образующегося SO_3 с последующим получением серной кислоты.

Опыт работы показывает, что при содержании в топливе более 3% серы (концентрация SO_2 в топочных газах свыше 0,2%) становятся экономически выгодными методы, относящиеся к четвертой группе.

Большинство горючих газов (коксовый, генераторный, попутный, природные, газы нефтепереработки) содержат сероводород, который почти всегда является нежелательной примесью. Например, в мартеновских печах сероводород поглощается жидким металлом и остается в нем в виде серы, что значительно ухудшает качество стали. Газы нефтепереработки, попутные и природные газы используются главным образом для синтеза разнообразных продуктов, а также для бытовых нужд. В обоих случаях содержание H_2S в газах не должно превышать 20 мг/м³, поэтому горючие газы, содержащие заметное количество сероводорода, обычно подвергаются очистке путем промывки поглотельным раствором (моноэтаноламин, сода и др.). При нагревании такого раствора из него выделяется сероводородный газ высокой концентрации (до 90% H_2S), который далее можно использовать для производства серной кислоты или элементарной серы.

РАЗЛИЧНОЕ СЕРОСОДЕРЖАЩЕЕ СЫРЬЕ

Гипс и фосфогипс. Во многих странах имеются богатые залежи гипса — двуводного сульфата кальция $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, только в Европейской части СССР открыто свыше 500 месторождений гипса. Сульфат кальция встречается в природе и в виде безводной соли — ангидрита CaSO_4 , а также образуется в

виде отхода (фосфогипса) в производстве фосфорной кислоты и концентрированных фосфорных и сложных удобрений (двойной суперфосфат, нитрофос, нитрофоска и др.).

Для получения серной кислоты гипс (ангидрит, фосфогипс) обжигают в смеси с углем и глиной (стр. 231). При этом в результате восстановления сульфата кальция образуется SO_2 . Оставшийся огарок после измельчения можно использовать для получения цемента.

В настоящее время в СССР гипс и ангидрит не используются для производства серной кислоты, так как имеется большое количество другого сырья, из которого можно получать более дешевую серную кислоту. Однако проблема утилизации фосфогипса с каждым годом приобретает большое народнохозяйственное значение, так как на производство удобрений расходуется 45% всей получаемой серной кислоты (стр. 7), которая выводится в виде фосфогипса.

Фосфогипс частично используется для производства строительных материалов, в качестве добавки в производстве цемента и др., но его также рационально перерабатывать в серную кислоту. В этом случае кислота, расходуемая в производстве концентрированных удобрений, вновь возвращается в процесс (замкнутый производственный цикл) и количество добавляемой кислоты определяется лишь ее потерями.

Отработанные кислоты. После использования серной кислоты, для очистки нефтепродуктов, сульфирования органических веществ, в качестве водоотнимающего средства и для других целей образуются отходы, в которых содержится значительное количество H_2SO_4 . Наличие таких отходов создает большие затруднения, так как их нельзя непосредственно (без нейтрализации и очистки) сбрасывать в канализацию.

В большинстве случаев из отработанной кислоты вполне возможно и выгодно извлекать серную кислоту. В СССР в 1966 и 1967 гг. из отработанной кислоты было получено соответственно 688 и 732 тыс. т серной кислоты (вторичная кислота).

Способы переработки отработанных кислот зависят от их состава. Наиболее просто и экономично непосредственное использование этих кислот в таких производствах, где содержащиеся в них примеси не оказывают существенного влияния ни на процесс, ни на качество конечного продукта, например, в производстве минеральных удобрений, при травлении металлов и т. д. В случае невозможности прямого использования отработанных кислот из них следует удалять нежелательные примеси. Иногда для этой цели отработанную кислоту разбавляют водой, а затем снова концентрируют. При отсутствии экономичных способов выделения примесей из отработанной кислоты ее подвергают термическому разложению; получаемый при этом SO_2 вновь используют для производства серной кислоты.

Травильные растворы. При травлении металлов серной кислотой в качестве отхода получают так называемые травильные

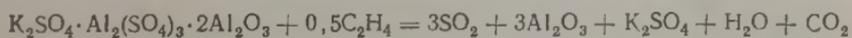
растворы, содержащие 2—4% свободной H_2SO_4 и до 25% $FeSO_4$. Из травильных растворов выделяют большую часть сульфата железа в виде $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, а остающийся маточный раствор после добавления к нему серной кислоты возвращают в травильные ванны. Выделяемый при регенерации травильных растворов железный купорос выпускается как товарный продукт. Если железный купорос далее используется для производства серной кислоты, его высушивают до $FeSO_4 \cdot H_2O$, а затем добавляют к флотационному колчедану в количестве от 50 до 100%.

На некоторых установках серную кислоту получают из травильных растворов без предварительного выделения железного купороса. При этом серную кислоту в травильном растворе нейтрализуют избытком огарка и восстанавливают эту смесь углем в печи. Образующийся SO_2 используется далее для производства серной кислоты.

Алуниты. Перспективным сырьем для производства серной кислоты являются алуниты. Химический состав чистого минерала алунита характеризуется формулой $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$. Содержание этого минерала в алунитовой руде достигает 50%. В качестве примесей в руде присутствуют также кремнезем, оксиды железа и титана и до 0,2% P_2O_5 .

При нагревании до $500^\circ C$ алунит теряет всю кристаллизационную воду, выше $650^\circ C$ начинается разложение минерала с отщеплением SO_3 .

Взаимодействие алунита с газообразными восстановителями приводит к образованию следующих продуктов



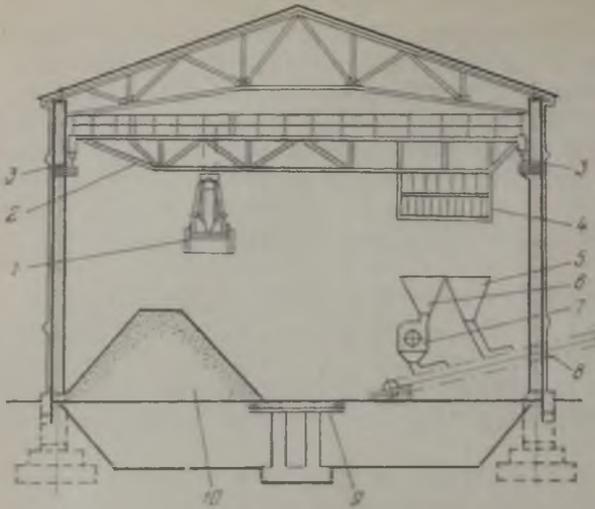
Содержание SO_2 в выделяющемся газе достигает 75 объемн.% (в пересчете на сухой газ). Газ разбавляют воздухом и используют для получения серной кислоты контактным методом. Глинозем (Al_2O_3) передают на производство алюминия, сульфат калия применяют как удобрение.

ХРАНЕНИЕ И ПОДГОТОВКА СЫРЬЯ К ОБЖИГУ

Для получения диоксида серы путем сжигания серосодержащего сырья, его следует соответствующим образом подготовить. Поступающее сырье хранится на складах. Размер склада зависит от производительности серноокислотной установки и удаленности завода от источников сырья. Обычно склад должен обеспечивать запас сырья для месячной работы установки.

Колчедан хранится в основном на открытой площадке, по длине этой площади прокладывают железную дорогу. При этом у склада и вдоль открытой площадки устраивается дамба, к которой вагоны подходят вплотную, образуя так называемый фронт разгрузки. Колчедан выгружается из вагона непосредственно на транспортное устройство. В последние годы все бо-

Рис. 2-8. Склад колчедана:



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

лее широкое распространение получают саморазгружающиеся вагоны, требующие незначительных затрат рабочего труда.

На рис. 2-8 показан современный закрытый склад колчедана, посредине его проложен железнодорожный путь 9. Саморазгружающийся вагон сыпает колчедан по обе стороны пути, далее колчедан переносится грейферным краном по всей площади склада или засыпается в бункер 5, из которого поступает на ленточный транспортер, подающий сырье в печное отделение.

Для увеличения емкости склада его углубляют. Перед подачей в печь флотационный колчедан и концентраты руд цветных металлов предварительно просеивают для удаления крупных частиц; элементарную серу плавят, а затем фильтруют.

Поступающая на производство сера обычно хранится на открытой бетонированной площадке, огражденной бортиком, исключаяющим попадание серы за пределы склада. Склад имеет разгрузочную эстакаду, на которую сера подается в полувагонах по железнодорожному пути по обеим сторонам эстакады и отгружается в бетонированные приемники глубиной 1,8 м.

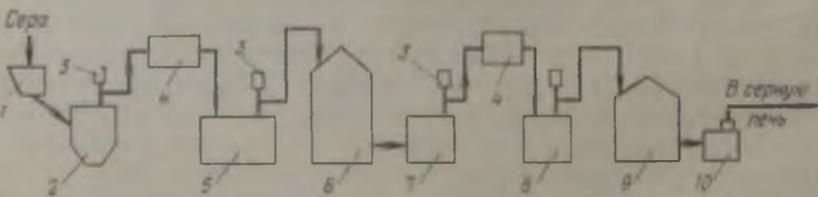


Рис. 2-9. Схема подготовки серы:

1 — плавилка; 2 — сборник плавленной серы; 3 — погружные насосы; 4 — фильтры; 5, 7 — сборники фильтрованной серы; 6 — хранилище жидкой серы; 8 — сборник чистой серы; 9 — хранилище чистой серы; 10 — винтовой насос.

Отбор серы из траншеи разгрузочной эстакады и складирование ее в штабель на складе производится козловым грейферным краном.

Подготовка серы к обжигу состоит в том, что ее расплавляют, а затем дважды фильтруют (рис. 2-9) для выделения твердых примесей (зола) и примесей органического происхождения. Такая тщательная очистка серы необходима потому, что при ее сжигании твердые частицы уносятся газом, а затем осаждаются в контактном аппарате, повышая его гидравлическое сопротивление. В результате сгорания органических примесей образуются пары воды, которые способствуют образованию тумана при абсорбции триоксида серы (стр. 189).

Из склада сера подается в плавилку 1, где она плавится и стекает в сборник плавленной серы 2; из него погружным насосом 3 она перекачивается в фильтр 4. Серу фильтруют через слой инфузорной земли, нанесенной на сетки фильтровальных листов. Чтобы создать такой фильтрующий слой вначале готовят суспензию жидкой серы и инфузорной земли в сборнике-смесителе (на рисунке не показан). Эту суспензию наносят на сетки фильтровальных листов с помощью насоса по схеме: сборник-смеситель — погружной насос — фильтр — сборник-смеситель. При достижении давления жидкой серы перед фильтром 0,05 МПа подача суспензии прекращается и фильтр переводится на основную фильтрацию серы.

Из фильтра 4 жидкая сера поступает в горизонтальный цилиндрический сборник 5, а из него погружным насосом направляется в хранилище 6, объем которого равен шестисуточному запасу серы. Из хранилища сера самотеком поступает в сборник 7, а затем погружным насосом направляется во второй фильтр. Дважды отфильтрованная (чистая) сера из фильтра поступает в сборник чистой серы 8, из него в хранилище 9 и, наконец, винтовым насосом 10 в серную печь.

Все перечисленные аппараты оборудованы обогревательными элементами, в которые подается пар под давлением 0,45—0,55 МПа. Количество этого пара регулируется автоматически таким образом, чтобы температура жидкой серы на всех участках процесса составляла 130—145 °С. Расход пара значительный, так как общая поверхность аппаратуры достаточно велика. Так, на установке производительностью 1500 т/сут расход пара составляет около 0,5 т/т H_2SO_4 .

В процессе фильтрации на сетках фильтра накапливается шлам (кек), содержащий извлеченные из серы примеси, инфузорную землю и около 50% S. Фильтр периодически останавливают для удаления шлама, который является отходом.

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

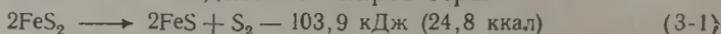
Глава 3

ОБЖИГ СЕРОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

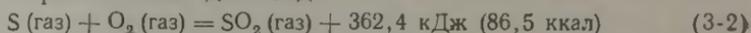
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОБЖИГА СЕРОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

В технике сернистым газом называют газовую смесь, содержащую диоксид серы; концентрация компонентов сернистого газа (SO_2 , O_2 , N_2 и др.) различна в зависимости от состава исходного сырья и методов его обжига.

Реакция горения серосодержащего сырья. При обжиге колчедана протекает несколько реакций. Вначале происходит термическое разложение дисульфида железа FeS_2 с образованием сульфида железа FeS и выделением паров серы



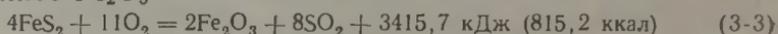
Выделение серы начинается при температуре около 500°C и ускоряется при дальнейшем ее повышении. Затем пары серы сгорают с образованием диоксида



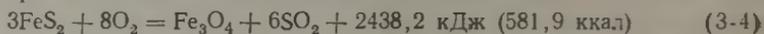
Такая реакция протекает и при сжигании элементной серы.

Сульфид железа FeS также сгорает, однако точный механизм этого процесса не установлен; предложено лишь несколько примерных схем. По одной из них первой стадией окисления FeS является образование сульфатов железа, далее разлагающихся до оксидов железа. По другим схемам FeS непосредственно окисляется до оксидов железа.

Суммарный процесс горения колчедана протекает с образованием либо Fe_2O_3



либо Fe_3O_4



Благоприятными условиями для образования Fe_3O_4 являются высокая температура, повышенное содержание SO_2 в газе и относительно большое количество несгоревшего колчедана. Присутствующие в колчедане сульфиды цветных металлов образуют оксиды или сульфаты в зависимости от условий обжига (температуры, содержания в газе кислорода и др.). При обжиге карбонатов металлов выделяется диоксид углерода и образуются оксиды соответствующих металлов, которые затем превращаются в сульфаты.

При обжиге углистого колчедана одновременно с серой сгорает содержащийся в нем углерод

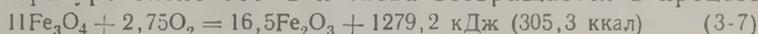


При этом уменьшается содержание кислорода в обжиговом газе, что понижает скорость дальнейшего процесса окисления SO_2 на катализаторе.

При окислении колчедана огарком (процесс проходит при температуре около $800^\circ C$) получают высококонцентрированный SO_2

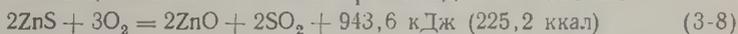


Образующийся оксид Fe_3O_4 окисляется кислородом воздуха при температуре около $900^\circ C$ и снова возвращается в процесс



Суммарный тепловой эффект реакций (3-6) и (3-7) составляет $828,4 \text{ кДж (197,7 ккал)}$, что обеспечивает автотермичность процесса получения SO_2 таким способом.

При обжиге цинковой обманки происходит окисление



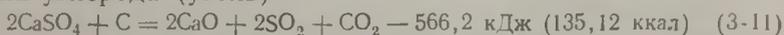
При сгорании сероводорода образуются SO_2 и пары воды



При нагревании гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ вначале выделяется кристаллизационная вода, а затем разлагается сульфат кальция (ангидрит)



Полное его разложение происходит при $1400-1500^\circ C$; температура разложения может быть значительно снижена в присутствии углерода (уголь)



Понизить температуру разложения $CaSO_4$ можно также путем добавления в шихту кремнезема, оксидов алюминия и железа.

Теплота горения серосодержащего сырья. Из уравнения реакции (3-3) обжига колчедана видно, что при сгорании 4 моль дисульфида железа (молекулярная масса 119,97) выделяется $3415,7 \text{ кДж}$ тепла. Следовательно, теплота горения химически чистого FeS_2 составляет

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

Количество тепла, выделяющегося при горении колчедана, зависит от степени выгорания серы и может быть найдено следующим образом

$$Q = \frac{7119 C_{S(\text{выг})}}{53,5} = 133,2 C_{S(\text{выг})} \text{ кДж/кг (31,8 } C_{S(\text{выг})} \text{ ккал/кг)} \quad (3-12)$$

где $C_{S(\text{выг})}$ — степень выгорания серы, %; 53,5 — содержание серы в FeS_2 , %.

Степень выгорания серы в свою очередь определяется по уравнению

$$C_{S(\text{выг})} = C_{S(\text{факт})} - \beta C_{S(\text{ог})} \quad (3-13)$$

где $C_{S(\text{факт})}$ — содержание серы в колчедане, %; β — количество образующегося огарка (стр. 70); $C_{S(\text{ог})}$ — содержание серы в огарке, %.

Аналогично можно вывести формулы для определения количества тепла, выделяющегося при обжиге различного сырья: при сгорании колчедана по реакции (3-4)

$$Q = 126,5C_{S(\text{выг})} \text{ кДж/кг} \quad (30,2C_{S(\text{выг})} \text{ ккал/кг}) \quad (3-14)$$

при сгорании серы

$$Q = 92,6C_{S(\text{выг})} \text{ кДж/кг} \quad (22,11C_{S(\text{выг})} \text{ ккал/кг}) \quad (3-15)$$

при обжиге цинковой обманки

$$Q = 146,7C_{S(\text{выг})} \text{ кДж/кг} \quad (35C_{S(\text{выг})} \text{ ккал/кг}) \quad (3-16)$$

Температура обжига серосодержащего сырья. Медленное окисление пирита с выделением SO_2 начинается уже при 170—260 °С, температура же воспламенения колчедана различных сортов колеблется от 290 до 420 °С. При этом, чем тоньше измельчен колчедан, тем ниже температура его воспламенения. Например, по некоторым данным, при размере зерен 0,00—0,05, 0,08—0,1 и 1—2 мм температура воспламенения соответственно равна 290, 405 и 428 °С. Примеси кремнезема к колчедану повышают температуру его воспламенения, а примеси органических продуктов понижают ее.

Следует отметить, что при увеличении содержания кислорода в газовой смеси температура воспламенения сырья несколько повышается. По-видимому, на поверхности частиц колчедана образуется защитная пленка сульфата железа тем более плотная, чем выше содержание кислорода в газе.

Теплота горения колчедана расходуется в основном на нагревание образующихся газов и огарка, поэтому температура горения колчедана и температура обжигового газа в общем случае (при температуре поступающего в печь газа 0 °С) может быть найдена по уравнению

$$t_1 = \frac{Q}{V_{\text{газ}}C_{\text{газ}} + G_{\text{ог}}C_{\text{ог}}} \quad (3-17)$$

где Q — теплота горения колчедана, кДж/кг (ккал/кг); $V_{\text{газ}}$ — объем обжигового газа, образующегося при сгорании 1 кг колчедана, м³; $C_{\text{газ}}$ — средняя теплоемкость обжигового газа в интервале от 0 °С до t , кДж/(м³·°С) [ккал/(м³·°С)]; $G_{\text{ог}}$ — масса огарка, образовавшегося при сгорании 1 кг колчедана, кг; $C_{\text{ог}}$ — теплоемкость огарка, кДж/(кг·°С) [ккал/(кг·°С)].

На рис. 3-1 показана приближенная зависимость между температурой и концентрацией SO_2 в обжиговом газе, образующемся при адиабатическом сжигании серы в различном объеме воздуха при его температуре 0 °С. В практических условиях возможности повышения температуры в печи и получения газа с высокой концентрацией SO_2 ограничены тем, что при температуре выше 1300 °С быстро разрушается футеровка печи и га-

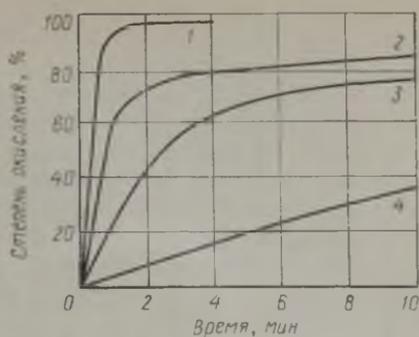


Рис. 3-1. Зависимость температуры обжигового газа от концентрации SO_2 при сжигании серы.

Рис. 3-2. Зависимость степени окисления сульфидов в кипящем слое при 700°C от продолжительности обжига:

1 — FeS_2 ; 2 — CuFeS_2 ; 3 — CuS ; 4 — ZnS .

зоходов. Поскольку размеры печей для сжигания серы сравнительно невелики, то и потери тепла в окружающую среду незначительны, поэтому графиком, приведенным на рис. 3-1, можно пользоваться для ориентировочных расчетов.

При существующих методах очистки горючих газов жидкими поглотителями (мокрые методы) получаемый сероводородный газ в большинстве случаев характеризуется высокой концентрацией H_2S . При сжигании такого газа даже в смеси с воздухом, содержащим большое количество балластного азота, развивается высокая температура, которая тем выше, чем больше концентрация сероводорода в сжигаемом газе и меньше избыток воздуха. Сжигание сероводорода при высокой температуре целесообразно, так как в этом случае увеличивается скорость горения и улучшаются условия использования тепла. Однако при температуре сжигания выше 1200°C возникают трудности, связанные с подбором материалов, из которых изготавливаются печи.

Смеси сероводорода с кислородом или воздухом при определенных соотношениях способны самовоспламеняться при нагревании. Температура воспламенения смеси сероводорода с кислородом составляет $220\text{--}235^\circ\text{C}$, смеси с воздухом $346\text{--}379^\circ\text{C}$ (по некоторым данным 290°C).

В приближенных расчетах (если не учитывать потери тепла в окружающую среду и принять одинаковыми теплоемкости сероводородного газа, воздуха и обжигового газа) температуру обжигового газа t_2 на выходе из печи можно определить по уравнению

$$t_2 = \frac{t_c + \delta t_a + 167a}{1 + \delta - a/200} \quad (3-18)$$

где t_c , t_a — температура сероводородного газа и воздуха, $^\circ\text{C}$; a — содержание H_2S в сероводородном газе, %; δ — коэффициент (стр. 65).

Скорость горения серосодержащего сырья. При горении колчедана протекают следующие процессы: 1) разложение FeS_2 по реакции (3-1); 2) подвод O_2 из газовой фазы к поверхности зерен колчедана; 3) окисление серы по реакции (3-2); 4) окисление FeS с образованием SO_2 и Fe_2O_3 ; 5) отвод тепла, выделяющегося при окислении, от зерен колчедана к газу; 6) отвод SO_2 из зоны реакции в газовую фазу.

В зависимости от условий обжига (температуры, размера зерен, скорости газового потока и др.) влияние этих процессов на общую скорость процесса различно. В большой степени скорость горения колчедана зависит от его химического и минералогического состава, а также от кристаллического строения. При низкой температуре скорость химических реакций (процессы 1, 3, 4) ниже скорости диффузионных процессов (2, 5 и 6), поэтому общая скорость процесса определяется протеканием реакций 1, 3 и 4, т. е. процесс проходит в кинетической области.

При обжиге колчедана в неподвижном слое наиболее медленными являются процессы 2, 5, и 6, т. е. процессы массо- и теплоотдачи (процесс протекает в диффузионном режиме).

Степень окисления колчедана существенно изменяется во времени (рис. 3-2), а также зависит от температуры и содержания кислорода. Так, при повышении температуры обжига в кипящем слое от 600 до 750 °С интенсивность окисления колчедана увеличивается в 1,8 раза, а халькоперита в 2,3 раза. С увеличением содержания кислорода в дутье скорость окисления колчедана в кипящем слое (в диффузионной области окисления) увеличивается прямолинейно (рис. 3-3).

При обжиге в производственных условиях большие затруднения вызывает спекание (шлакование) горящего материала. С повышением температуры спекание колчедана увеличивается, оно зависит также от состава (сорта) колчедана. Колчедан, содержащий около 35% S, спекается уже при 800 °С; большинство колчеданов спекается при 900 °С.

При сжигании колчедана в печах пылевидного обжига и кипящего слоя спекание колчедана недопустимо, так как образующиеся комки пека нарушают процесс горения колчедана во взвешенном состоянии. Вследствие того, что в кипящем слое находится огарок с незначительным содержанием серы, спекание материала в таких печах происходит при более высокой температуре, чем в механических печах и печах пылевидного обжига.

Во всех случаях для уменьшения возможности спекания колчедана снижают температуру обжига.

Состав обжигового газа. В процессе сжигания серосодержащего сырья кислород расходуется не только на образование SO_2 , но и на окисление других компонентов сырья (например, железа при обжиге колчедана, водорода при сжигании сероводорода). Поэтому состав обжигового газа зависит от вида об-

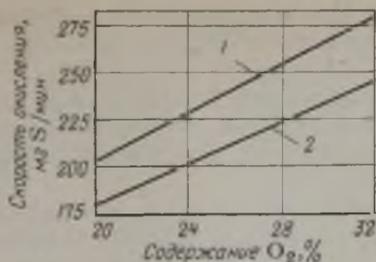


Рис. 3-3. Зависимость скорости окисления сульфидов в кипящем слое при 700°C от содержания кислорода в дутье:

1 — FeS₂; 2 — CuFeS₂.

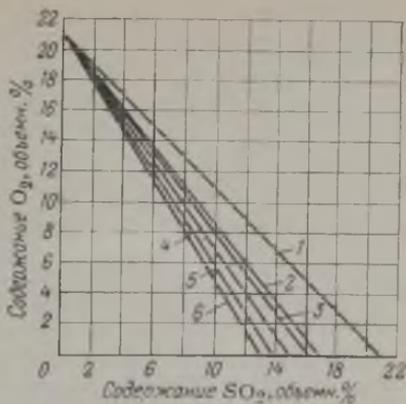


Рис. 3-4. Зависимость между содержанием SO₂ и O₂ в газе, полученном при горении различного сырья в воздухе:

1 — сера; 2 — колчедан [реакция (3-4)]; 3 — колчедан [реакция (3-3)]; 4 — цинковая обманка и сероводород; 5 — сульфид железа FeS; 6 — пирротин Fe_nS_{n+1} (n > 5).

жигаемого сырья и концентрации кислорода в газе, поступающем в печь.

Соотношение между диоксидом серы и кислородом в обжиговом газе выражается уравнением

$$C_{O_2} = n - \left[m - \frac{n(m-1)}{100} \right] C_{SO_2} - \left[m - 0,5 \frac{n(m-0,5)}{100} \right] C_{SO_3} \quad (3-19)$$

где C_{O_2} — содержание O₂ в обжиговом газе, объемн. %; C_{SO_2} — содержание SO₂ в обжиговом газе, объемн. %; C_{SO_3} — содержание SO₃ в обжиговом газе, объемн. %; n — содержание O₂ в воздухе (или другой азотокислородной смеси) объемн. %; m — отношение числа молей кислорода, вступающих в реакцию, к числу молей SO₂, образующихся в результате реакции.

Если не учитывать образования SO₃ в процессе обжига сырья, то уравнение (3-19) упрощается и принимает вид

$$C_{O_2} = n - \left[m - \frac{n(m-1)}{100} \right] C_{SO_2} \quad (3-20)$$

В табл. 3-1 приведены полученные по этому уравнению формулы для вычисления содержания кислорода в обжиговом газе из различного сырья. Если в уравнении, помещенном в табл. 3-1, приравнять C_{O_2} нулю (что соответствует отсутствию кислорода), можно определить теоретическое содержание SO₂ в обжиговом газе.

На рис. 3-4 показана зависимость между содержаниями SO₂ и кислорода в обжиговом газе, получаемом при горении различного серосодержащего сырья в воздухе.

Содержание сернистого ангидрида в обжиговом газе зависит от температуры обжига сырья, концентрации кислорода в обжиговом газе, конструкции печи и от некоторых других факторов, определяющих скорость процесса окисления диоксида серы и

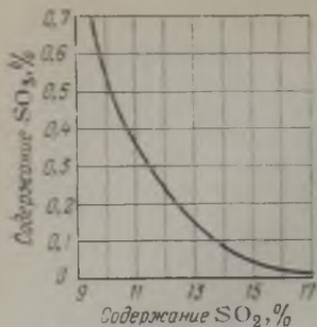


Рис. 3-5. Зависимость содержания SO₃ в обжиговом газе от содержания SO₂ (в печах КС).

продолжительность его контакта с огарком (например, от размера зерен колчедана и интенсивности его перемешивания).

При обжиге колчедана в механических печах содержание SO₃ составляет 5—10% от количества SO₂, в печах пылевидного обжига содержание SO₃ меньше (2—3% от количества SO₂).

Благодаря интенсивному перемешиванию колчедана с воздухом в печах КС обжиг сырья протекает с большой скоростью, поэтому в этих печах получают обжиговой газ с высоким содержанием диоксида серы (до 15% SO₂). Вследствие большой концентрации SO₂ (низкая концентрация кислорода) и высокой температуры обжига степень окисления SO₂ в SO₃ в печах КС незначительна; она тем меньше, чем выше концентрация SO₂ в обжиговом газе (рис. 3-5).

При сжигании сероводородного газа содержание основных компонентов в образующемся обжиговом газе выражается следующими уравнениями (если принять, что в сероводородном газе отсутствует O₂, и не учитывать расход кислорода на окисление примесей, содержащихся в газе)

$$C_{SO_2} = \frac{a}{1 + \delta - a/200} \quad (3-21)$$

$$C_{O_2} = \frac{21\delta(1 - d/100) - 1,5a}{1 + \delta - a/200} \quad (3-22)$$

$$C_{H_2O} = \frac{a + c + \delta d}{1 + \delta - a/200} \quad (3-23)$$

где C_{SO_2} , C_{O_2} , C_{H_2O} — содержание SO₂, O₂ и H₂O в обжиговом газе (после печи), объемн. %; a , c — содержание H₂O и H₂S в сероводородном газе, объемн. %; d — содержание H₂O в воздухе, объемн. %; δ — коэффициент, учитывающий объем воздуха (в м³), приходящегося на 1 м³ сероводородного газа (считая на объемы газов, приведенных к нормальным условиям).

Если принять $a=100\%$ и $c=d=0$, то исключив из приведенных уравнений δ и произведя перестановки и сокращения, получим

$$C_{O_2} = 21 - 1,605C_{SO_2} \quad (3-24)$$

или при пересчете на сухой газ

$$C_{O_2} = 21 - 1,395C_{SO_2} \quad (3-25)$$

Если в обжиговом газе отсутствует кислород ($C_{O_2}=0$), что соответствует максимально возможной концентрации SO₂ в обжиговом газе, то из уравнений (3-24) и (3-25) следует, что $C_{SO_2} = 13,08\%$, или в пересчете на сухой газ 15,05%.

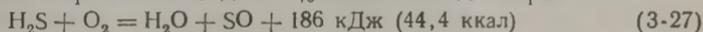
В теплотехнических расчетах избыток подаваемого воздуха

обозначают коэффициентом α ; он показывает, во сколько раз количество подаваемого воздуха больше теоретически требуемого [в данном случае при сжигании H_2S по реакции (3-9)].

Соотношение между коэффициентами α и δ выражается уравнением

$$\alpha = 0,14\delta \frac{100 - d}{a} \quad (3-26)$$

Окисление сероводорода по реакции (3-9) протекает через промежуточное образование до 20% монооксида серы



которая затем окисляется до SO_2 . При недостатке кислорода монооксид серы разлагается с образованием SO_2 и серы.

Содержащиеся в колчедане примеси мышьяка, селена, теллура и рения в процессе обжига окисляются кислородом до As_2O_3 , SeO_2 , TeO_2 и Re_2O_7 и при сжигании сырья в механических печах и печах пылевидного обжига в основном переходят в состав обжигового газа. Количество мышьяка и селена, оставшихся в огарке, колеблется в широких пределах и зависит от условий обжига колчедана: чем выше температура обжига, тем полнее они удаляются из огарка. Например, при температуре обжига в механических печах $590^\circ C$ в огарке найдено 85% мышьяка, а в пыли 0,5% от его содержания в колчедане. При температуре обжига $840^\circ C$ в огарке и в пыли было найдено соответственно только 1 и 46% мышьяка. Наибольшая часть рения (80—90%) переходит в состав отходящих газов при обжиге руд и концентратов в печах КС и в отражательных печах.

В кипящем слое печей КС находятся в основном не обжигаемые сульфидные руды (колчедан, цинковые концентрации и др.), а продукты их обжига — оксиды металлов (огарки), хорошо адсорбирующие As_2O_3 из газа, поэтому в обжиговый газ печей КС поступает значительно меньше мышьяка, чем в механических печах и печах пылевидного обжига. Установлено,

Таблица 3-1. Уравнения для расчета содержания (теоретического) кислорода в обжиговом газе (без учета образования SO_3)

Обжигаемое сырье	Реакция горения	m	n	Уравнение	Содержание SO_2 , %
Серя	$S + O_2 = SO_2$	1,0	21	$CO_2 = 21 - C_{SO_2}$	21,0
Колчедан в воздухе	$4FeS + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2$	1,375	21	$CO_2 = 21 - 1,296C_{SO_2}$	16,2
в смеси, содержащей 45% O_2	$3FeS_2 + 8O_2 = Fe_3O_4 + 6SO_2$	1,375	45	$CO_2 = 45 - 1,216C_{SO_2}$	37,0
Цинковая обманка	$2ZnS + 3O_2 = 2H_2S + 2SO_2$	1,5	21	$CO_2 = 21 - 1,395C_{SO_2}$	15,05
Сероводород	$2H_2S + 3O_2 = 2H_2O + 2SO_2$	1,5	21	$CO_2 = 21 - 1,605C_{SO_2}$	13,08

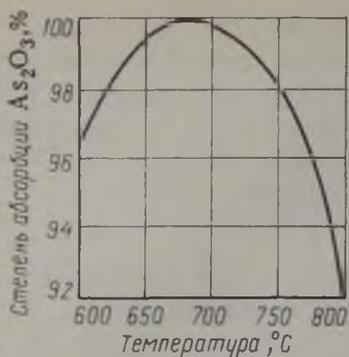


Рис. 3-6. Влияние температуры на степень адсорбции As_2O_3 из газа огарком (Fe_2O_3).

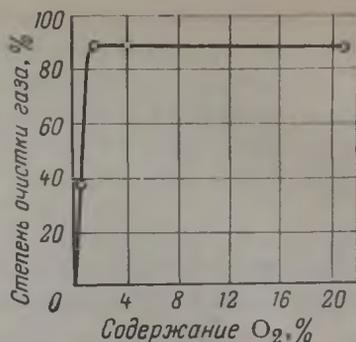


Рис. 3-7. Влияние концентрации кислорода на степень очистки газа от As_2O_3 огарком.

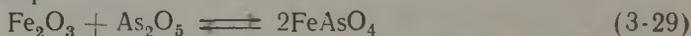
что при сжигании одних и тех же сортов колчедана и цинкового концентрата содержание мышьяка в обжиговом газе после механических печей составляет 30 мг/м^3 , а после печей КС только $0,1\text{—}1 \text{ мг/м}^3$.

Процесс поглощения мышьяка колчедановым огарком в КС состоит из трех стадий. Вначале происходит окисление мышьяка, содержащегося в сульфидных рудах, и выделение образующегося при этом As_2O_3 в газовую фазу. Во второй стадии газообразный As_2O_3 адсорбируется на поверхности огарка и окисляется до As_2O_5



Оксид металла в данном случае играет роль катализатора процесса окисления.

В третьей стадии оксид металла взаимодействует с As_2O_5 , образуя малолетучие арсенаты, например



Описанный механизм подтверждается результатами лабораторных исследований. Через слой таблетированного оксида железа пропускали газовую смесь, содержащую As_2O_3 , и определяли влияние различных факторов на степень адсорбции As_2O_3 оксидом железа. С повышением температуры степень адсорбции As_2O_3 вначале увеличивается, достигая максимального значения, а затем уменьшается (рис. 3-6). Подобную температурную зависимость можно объяснить тем, что с повышением температуры, с одной стороны, возрастают скорости окисления As_2O_3 по реакции (3-28) и образования арсенатов по реакции (3-29), а с другой стороны увеличивается степень диссоциации As_2O_5 на As_2O_3 и O_2 по реакции (3-28), что способствует разложению арсенатов.

С увеличением концентрации кислорода в газе возрастает степень поглощения As_2O_3 оксидом железа, так как в этом случае подавляется диссоциация As_2O_5 по реакции (3-28) и возрастает скорость реакции (3-29). В отсутствие кислорода поглощение As_2O_3 оксидом железа не происходит, так как при этом не образуются ни As_2O_5 , ни арсенаты.

При повышении концентрации SO_2 в газе степень поглощения As_2O_3 оксидом железа уменьшается. Это объясняется тем, что Fe_2O_3 является катализатором процесса окисления SO_2 в SO_3 , в ходе которого происходит сульфатизация железа, приводящая к уменьшению скорости образования арсенатов.

На рис. 3-7 показано, что влияние концентрации кислорода в газе на степень адсорбции мышьяка достаточно сильно до достижения концентрации O_2 около 2%, затем это влияние

Рис. 3-8. Расположение линий равных SO_2 (в %) по горизонтальному сечению печи КС.

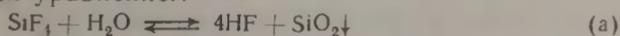
практически прекращается. При обжиге сульфидного сырья в воздухе с увеличением концентрации SO_2 в обжиговом газе соответственно уменьшается концентрация в нем кислорода, что, в свою очередь, снижает степень поглощения мышьяка (As_2O_3) огарком и приводит к увеличению содержания мышьяка в газе (см. рис. 3-7).

Содержание As_2O_3 в газе после печей КС зависит также от интенсивности печи, т. е. от скорости газа в ней; чем выше скорость газа, тем больше в нем мышьяка.

Весьма существенное влияние на содержание мышьяка в обжиговом газе оказывает способ загрузки сырья, так как воздух подается под решетку печи и равномерно распределяется по всему кипящему слою, а сырье поступает на решетку сверху и сосредоточено в одном или двух местах. В таких местах скопления сырья концентрация кислорода в газе снижается (в некоторых участках до нуля) и часть мышьяка переходит в состав обжигового газа.

Приведенные данные подтверждаются результатами обследования печи КС при обжиге в ней цинковых концентратов (рис. 3-8). В месте загрузки сырья концентрация SO_2 в газе составляет 14% (а кислорода около 1%), вдали от загрузки сырья концентрация SO_2 равна 3%. С целью снижения содержания мышьяка в обжиговом газе сырье желательно подавать равномерно непосредственно в кипящий слой либо вместе с воздухом в виде аэросмеси.

Фтор, содержащийся в сырье, в процессе обжига переходит в состав газа в виде HF или SiF_4 , при этом соотношение между ними выражается уравнением



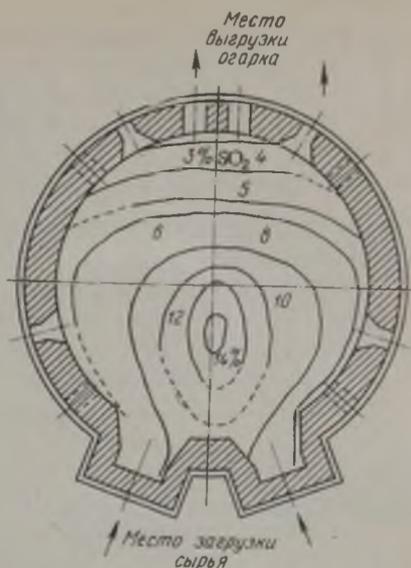
Константа равновесия этой реакции выражается уравнением

$$K_p = \frac{[\text{HF}]^4}{[\text{SiF}_4][\text{H}_2\text{O}]^2} \quad (\text{б})$$

а ее зависимость от температуры — уравнением

$$\lg K_p = 10,44 \cdot 10 - 6383/T \quad (\text{в})$$

где K_p — константа равновесия (давление выражено в Па); T — абсолютная температура, К.



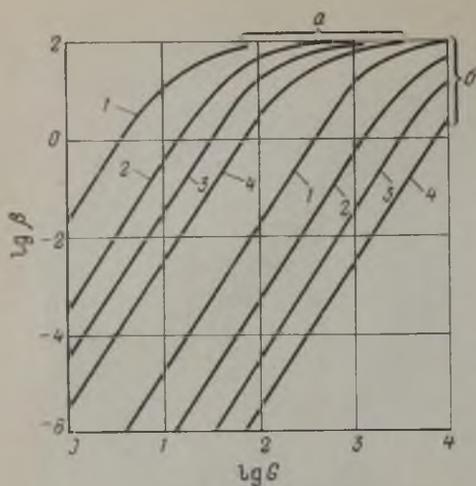


Рис. 3-9. Зависимость доли фтора β (в %), находящегося в газе в виде SiF_4 , от общего содержания фтора G (в мг/м^3) и паров воды в газе: a — содержание паров воды в газе 0,01%; b — то же, 10%; 1 — при 300 °C; 2 — при 400 °C; 3 — при 500 °C; 4 — при 600 °C.

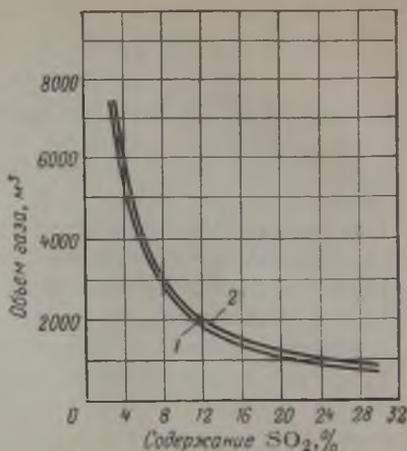


Рис. 3-10. Объем газа (при нормальных условиях), перерабатываемого в 1 т серной кислоты:

1 — использование серы в сернистом газе 100%; 2 — то же, 95%.

Из уравнения (б) следует, что при относительно небольшом содержании фтора в обжиговом газе на выходе его из печи КС (как это наблюдается при обжиге колчедана, см. табл. 3-5), высокой температуре газа ($t \approx 800^\circ\text{C}$) и наличии в газе около 5% паров воды (см. табл. 3-5) практически весь фтор находится в виде HF (рис. 3-9).

Данные, приведенные на рис. 3-9, позволяют установить влияние фтора на ванадиевую контактную массу в том случае, когда в процессе очистки обжигового газа не обеспечивается полное выделение фтора.

При наличии в газе, поступающем в контактный аппарат, HF и H_2O (немного), фтористый водород вступает во взаимодействие с SiO_2 контактной массы с образованием газообразного соединения SiF_4 , вследствие чего количество массы уменьшается и ее структура нарушается. Если же фтор находится в виде SiF_4 , то при высокой температуре и наличии значительного количества паров воды, направление реакции (а) сдвигается вправо и выделяющийся SiO_2 забивает поры катализатора.

В печах КС, благодаря тесному соприкосновению газа с огарком, в последнем остается значительная часть селена, чем при сжигании в механических печах. Например, по данным одного завода, оборудованного печами обоих типов, в огарке механических печей и в пыли из электрофильтров найдено 21% селена от его содержания во флотационном колчедане, а в огарке печей КС и в пыли (от котла-утилизатора, циклона и электрофильтра) — до 46%.

Объем V обжигового газа (в м^3), перерабатываемого для получения 1 т H_2SO_4 , выражается уравнением (считая на объем газов, приведенных к нормальным условиям)

$$V = \frac{2,285 \cdot 10^6}{a(100 - q_n)} \quad (3.30)$$

где a — концентрация SO_2 в газе, %; q_n — потери S при переработке SO_2 , %.

Из уравнения (3.30) видно, что объем газа не зависит от вида и качества исходного сырья, а определяется концентрацией SO_2 в газе и коэффициентом использования серы обжигового газа (рис. 3-10).

Содержание примесей в обжиговом газе определяют по уравнению (приведено к нормальным условиям)

$$Z = \frac{NM\sigma}{V} \cdot 10^3 \quad (3.31)$$

где Z — содержание примесей в обжиговом газе, $\text{мг}/\text{м}^3$; N — расход сырья, т/т серной кислоты; M — содержание примесей в сырье, %; σ — доля примеси, переходящей в состав обжигового газа; V — объем газа, подлежащего переработке для получения 1 т H_2SO_4 [уравнение (3-30)], м^3 .

Примерный состав обжигового газа, получаемого при сжигании колчедана в печи КС, приведен далее в табл. 3-5.

Количество и состав огарка. При сжигании колчедана и некоторых других серосодержащих руд образуется огарок, физико-химические свойства и количество которого зависят от химического состава сырья, полноты выгорания из него серы, размеров зерен колчедана, условий обжига и др. Например, при обжиге флотационного колчедана огарок представляет собой мелкие полидисперсные пористые частицы самой разнообразной формы, истинная плотность которых ρ_n (без учета пор) составляет 3600—4500 $\text{кг}/\text{м}^3$, а кажущаяся плотность (с учетом пор) несколько меньше $\rho_k = 3500$ —4000 $\text{кг}/\text{м}^3$. Насыпная плотность такого огарка составляет 1100—1250 $\text{кг}/\text{м}^3$, а в штабелях при длительном хранении — до 1800 $\text{кг}/\text{м}^3$.

Количество огарка, образующегося при обжиге колчедана, зависит от содержания серы в колчедане и огарке.

Для установления этой зависимости проведем следующий расчет. В 1 кг сухого колчедана содержится $[S_k]/53,44$ FeS_2 (в кг) $1 - \frac{[S_k]}{53,44}$ негоряемых примесей (в кг), где $[S_k]$ содержание серы в колчедане, %; 53,44 — содержание серы в FeS_2 , %.

Если содержание серы в огарке $[S_{ог}]$ %, то количество обожженного FeS_2 составляет $[S_{ог}]\beta/53,44$, а количество обожженного

$$\frac{[S_k]}{53,44} - \frac{[S_{ог}]\beta}{53,44} = \frac{[S_k] - [S_{ог}]\beta}{53,44}$$

где β — количество огарка, образующегося из 1 кг колчедана, кг.

В соответствии с реакцией (3-3) из 240 кг FeS получается 159,75 кг Fe_2O_3 ; следовательно, из обожженного FeS_2 образу-

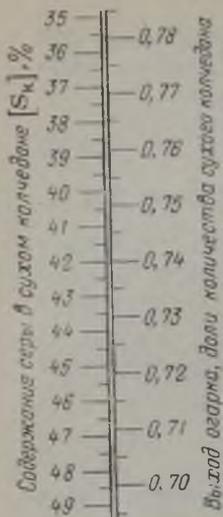


Рис. 3-11. Номограмма для определения выхода огарка из сухого колчедана.

ется Fe_2O_3 :

$$\frac{[S_K] - [S_{Or}] \beta}{53,44} \cdot \frac{159,75}{240}$$

Чтобы получить величину β , к рассчитанному количеству Fe_2O_3 необходимо прибавить количество несгораемых примесей колчедана и необожженного FeS_2

$$\beta = \frac{[S_K] - [S_{Or}] \beta}{53,44} \cdot \frac{159,75}{240} + \left\{ 1 - \frac{[S_K]}{53,44} + \frac{[S_{Or}] \beta}{53,44} \right\}$$

Откуда

$$\beta = \frac{159,75 - [S_K]}{159,75 - [S_{Or}]} \approx \frac{160 - [S_K]}{160 - [S_{Cr}]} \quad (3-32)$$

Приближенно при небольшом содержании серы в огарке (как это обычно наблюдается при обжиге сырья в печах КС) выход огарка при обжиге колчедана можно определить по рис. 3-11.

Выход огарка при обжиге цинковой обманки составляет

$$\beta = \frac{200 - [S_{ц.о}]}{200 - [S_{Or}]} \quad (3-33)$$

где $[S_{ц.о}]$ — содержание серы в сухой цинковой обманке, %; S_{Or} — содержание серы в огарке, %.

Выход огарка при обжиге углистого колчедана можно вычислить по формуле

$$\beta = \frac{160 - [S_{y,к}] - 1,6[C]}{160 - [S_{Or}]}$$

где $[C]$ — содержание углерода в сухом колчедане, %.

При определении выхода огарка следует учитывать не только количество его, удаляемого из печи, но и количество пыли, уносимой из печи обжиговым газом.

Потери серы с огарком (в % от количества серы, загруженной в печь) находят по формуле

$$\Pi = \frac{\beta [S_{Or}]}{[S_K]}$$

Сера в огарке и пыли содержится в виде ее соединений с железом (главным образом сульфида железа FeS) и медью, а также в виде сульфатов кальция, бария и др. Кроме этого, в огарке находятся силикаты и продукты окисления различных примесей, присутствующих в колчедане.

ПЕЧИ ДЛЯ ОБЖИГА КОЛЧЕДАНА

Для обжига колчедана применяются разнообразные печи. В механических (подовых) печах измельченный колчедан находится на нескольких подах и сгорает по мере перемещения его гребками с одного пода на другой. В печах пылевидного обжига частицы колчедана сгорают во время падения в полую камеру. В печах обжига с кипящим слоем колчедан поддерживается во взвешенном (псевдоожигенном) состоянии поступающим снизу воздухом и сгорает при интенсивном перемешивании. В циклонные печи колчедан поступает вместе с горячим воздухом с большой скоростью по касательной (тангенциально) и сгорает, вращаясь в печи вместе с воздухом; расплавленный огарок вытекает через специальное отверстие.

В новых сернокислотных установках предусматриваются только печи КС; механические печи и печи пылевидного обжига сохранились лишь на старых установках, а циклонные печи испытывались только на полупромышленных установках.

Печи КС

Интенсивность обжига серосодержащего сырья определяется с одной стороны, скоростью реакции разложения сырья (например, колчедана), скоростью окисления серы и другими факторами (стр. 58), а с другой стороны, скоростью диффузии кислорода из газового потока к поверхности сжигаемого сырья, продуктов обжига от поверхности сырья в газовый поток, а также скоростью отвода тепла от поверхности сырья к газовому потоку, т. е. процессами массо- и теплоотдачи. В печах КС эти процессы протекают с большой скоростью, поэтому в таких печах обеспечивается высокая интенсивность обжига, что и обусловило их широкое распространение.

При движении газа снизу вверх через слой зернистого твердого материала поведение твердых частиц изменяется с увеличением скорости газа. Когда скорость газового потока W ниже критической величины, частицы остаются неподвижными (рис. 3-12, а); высота слоя H_0 не изменяется. С увеличением скорости потока W гидравлическое сопротивление слоя ΔP возрастает. На рис. 3-13 эти условия характеризуются отрезком OA при изменении W от 0 до $W'_{кр}$.

Когда $W = W'_{кр}$, гидравлическое сопротивление слоя становится равным его силе тяжести (отнесенной к площади сечения решетки), частицы переходят как бы во взвешенное состояние. При этом высота слоя увеличивается с H_0 до H (см. рис. 3-12). Частицы приходят в движение, в слое наблюдается проскакивание газовых пузырей, а на его поверхности появляются волны и всплески. В этом состоянии (рис. 3-12, б) слой напоминает кипящую жидкость, благодаря чему он получил название кипящего, взвешенного или псевдоожигенного слоя.

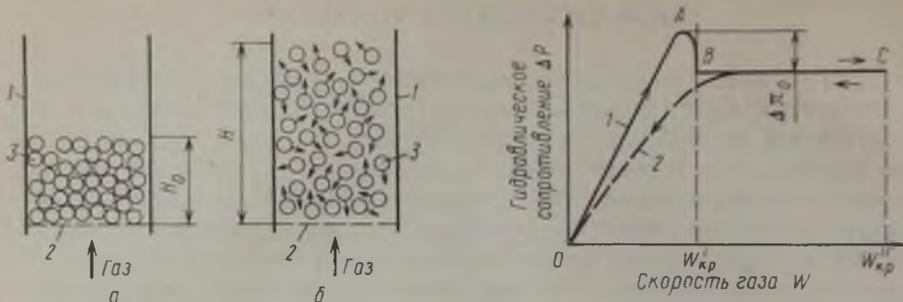


Рис. 3-12. Схема идеального кипящего слоя:

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

Рис. 3-13. Гидравлическое сопротивление реального кипящего слоя:

1 — при повышении скорости газа; 2 — при понижении скорости газа.

С повышением скорости газа (когда $W > W'_{кр}$) высота слоя продолжает увеличиваться, а интенсивность движения частиц в слое возрастает до тех пор, пока скорость газа не достигнет второй критической скорости $W''_{кр}$. Гидравлическое сопротивление слоя при изменении скорости газа от $W'_{кр}$ до $W''_{кр}$ остается постоянным (рис. 3-13, прямая *BC*). Когда $W > W''_{кр}$, сила трения газа о частицы превысит силу тяжести слоя и его частицы будут вынесены из слоя.

Наличие пика давления ΔP в момент перехода слоя к кипящему состоянию (см. рис. 3-13) вызвано тем, что для преодоления сил инерции частиц требуются дополнительные усилия. Кривая 2 на рис. 3-13 соответствует значениям ΔP при переходе от больших значений W к малым. В реальных условиях участок *BC* на рис. 3-13 часто не является строго горизонтальным.

Гидравлическое сопротивление кипящего слоя выражается уравнением

$$\Delta P = \rho H (1 - \varepsilon) \quad (3-34)$$

где ΔP — гидравлическое сопротивление кипящего слоя (потеря напора), Па; ρ — удельный вес огарка, Па/м; H — высота кипящего слоя, м; ε — порозность слоя (доля объема, приходящаяся на свободное пространство между частицами).

В аппаратах постоянного сечения при увеличении W (на участке *AB*, рис. 3-13) произведение $H(1 - \varepsilon)$ остается постоянным, поэтому уравнение (3-34) можно записать в виде

$$H(1 - \varepsilon) = H_0(1 - \varepsilon_0) \quad (3-35)$$

где H_0 — высота неподвижного слоя, м; ε_0 — порозность неподвижного слоя (до его псевдооживления).

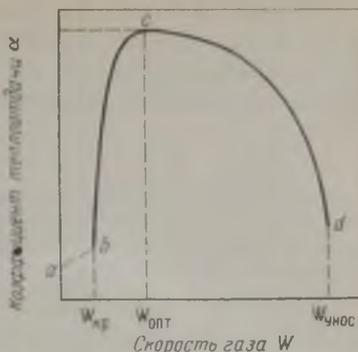
С учетом уравнения (3-35) уравнение (3-34) можно представить в следующем виде

$$\Delta P = \rho H_0 (1 - \varepsilon_0) \quad (3-36)$$

Высокая интенсивность процесса обжига сырья в печи КС объясняется тем, что скорость процессов массо- и теплоотдачи в кипящем слое значительно выше, чем в неподвижном слое.

Рис. 3-14. Зависимость коэффициента теплоотдачи от скорости газа в кипящем слое:
 ab — в фильтрующем слое; bcd — в кипящем слое.

На рис. 3-14 показана зависимость коэффициента теплоотдачи α от скорости газа в кипящем слое. Начиная с момента псевдооживления, когда $W = W_{кр}$, значение α резко увеличивается, затем этот рост замедляется. При некоторой оптимальной скорости газа $W_{опт}$ коэффициент теплоотдачи достигает максимального значения $\alpha_{макс}$, после чего с ростом W наблюдается медленное снижение величины α . С увеличением радиуса частиц r интенсивность их движения снижается и коэффициент теплоотдачи уменьшается. Однако с увеличением r может быть повышена скорость газа (без опасности уноса частиц) и соответственно увеличено значение α .



Характер зависимости коэффициента массоотдачи β от скорости потока W в кипящем слое [$\beta = \varphi(W)$] примерно такой же, как и для коэффициента теплоотдачи, поскольку при турбулентном движении, которое характерно для кипящего слоя, отношение коэффициента массоотдачи к коэффициенту теплоотдачи величина приблизительно постоянная ($\beta/\alpha = \text{const.}$)

Скорость пульсации движущихся частиц в кипящем слое обычно составляет примерно 10 см/с, а длина свободного пробега частиц между двумя соударениями измеряется миллиметрами или сантиметрами. При этом движение частиц в вертикальном направлении происходит более интенсивно, чем в горизонтальном.

На рис. 3-15 показан примерный характер движения твердых частиц (пунктирные линии) и газа (сплошные линии) в аппарате с кипящим слоем.

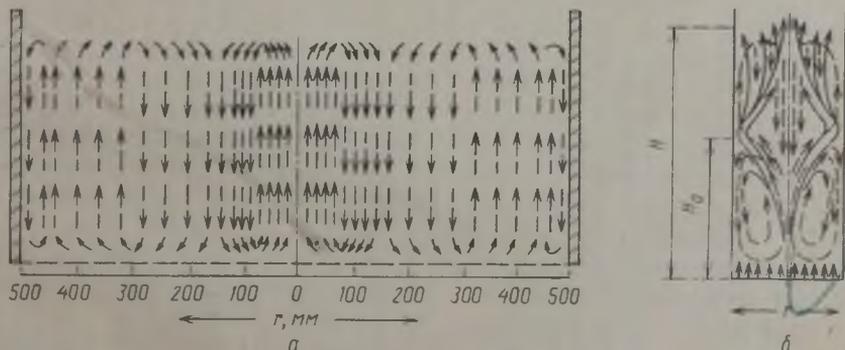


Рис. 3-15. Направление потоков в кипящем слое:

a — в аппаратах большого диаметра; b — в аппаратах малого диаметра (сплошная линия — линия тока газа, пунктирная — линия потока твердых частиц).

Время пребывания твердых частиц колчедана в кипящем слое печи (как и любого другого твердого материала при непрерывной подаче его в слой и выгрузке из слоя) может быть охарактеризовано величиной φ , определяемой по уравнению

$$-\ln \varphi = \frac{A\beta\tau}{O} \quad (3-37)$$

где φ — доля колчедана, пребывающего в печи КС в течение времени, большим чем τ ; A — количество колчедана, подаваемого в печь в единицу времени, кг/ч; β — выход огарка [см. уравнения (3-32) и (3-33)]; τ — время, ч; O — количество огарка, находящегося в печи, кг.

Печь КС для обжига колчедана представляет собой вертикальную цилиндрическую футерованную камеру, в нижнюю часть которой через решетку поступает воздух. Скорость подачи воздуха регулируют таким образом, чтобы поступающий в печь измельченный колчедан поддерживался во взвешенном состоянии и не проваливался через решетку. В печи колчедан очень интенсивно перемешивается с воздухом, что обеспечивает высокую скорость процесса обжига. Температура во всем объеме кипящего слоя почти одинакова (разница составляет лишь 5—10°C).

В печах КС можно обжигать не только флотационный, но и более крупный дробленый колчедан. Если в таком колчедане отсутствует мелочь, можно увеличить скорость газа и соответственно сжигать большое количество колчедана на единицу площади решетки. Так, при размере частиц колчедана 3—5 мм нагрузка печи может достигать 15—20 т сырья на 1 м² площади решетки в сутки; при сжигании флотационного колчедана нагрузка уменьшается примерно в 2 раза.

Количество пыли, уносимой обжиговым газом из печей КС, достигает 90% всего огарка. Эта пыль выделяется вначале в котле-утилизаторе, затем в циклоне и окончательная очистка происходит в сухом электрофилтре.

Благодаря высокой скорости процесса горения и интенсивному перемешиванию в кипящем слое практически находится не колчедан, а огарок. Содержание серы в огарке в различных точках кипящего слоя примерно одинаково. Высота кипящего слоя определяется высотой, на которой расположено отверстие для удаления огарка из печи. Продолжительность контакта воздуха с обжигаемым материалом зависит от высоты кипящего слоя: чем выше кипящий слой, тем полнее выгорает сера. Однако для поддержания большого слоя материала в кипящем состоянии следует повысить давление воздуха, подаваемого в печь, что приводит к увеличению расхода электроэнергии.

При обжиге колчедана температура в печах КС во избежание слипания частиц сырья не должна превышать 800°C. Потери тепла в окружающую среду в этих печах невелики (1—2% в зависимости от производительности печи), поэтому для поддержания в них требуемой температуры необходимо отводить из печи большое количество тепла. Для этого в зоне кипящего

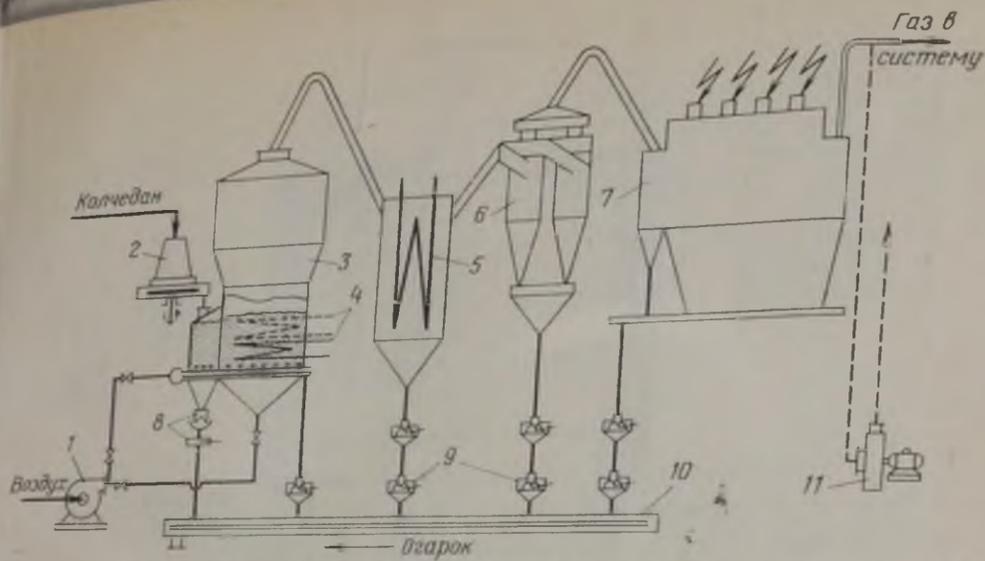


Рис. 3-16. Типовая схема печного агрегата:

1 — вентилятор; 2 — тарельчатый питатель; 3 — печь КС; 4 — охлаждающие элементы; 5 — котел-утилизатор; 6 — блок циклонов; 7 — электрофильтр; 8 — разгрузочное устройство; 9 — форкамеры (секторный и дроссельный затворы); 10 — скребковый конвейер; 11 — пусковой дымосос.

слоя располагают охлаждающие элементы — змеевики для подогрева воды или секции труб парового котла, что позволяет совместить в одном аппарате процессы сжигания колчедана и получения пара. Коэффициент теплоотдачи в кипящем слое составляет около $1000 \text{ кДж}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{К})$.

На рис. 3-16 изображена схема установки для сжигания колчедана в кипящем слое.

Дробленый (рядовой или флотационный) колчедан из бункера-питателя 2 равномерно поступает в слой кипящего материала печи, смешивается с ним и сгорает. Воздух, необходимый для горения колчедана, нагнетается в печь вентилятором 1 и приводит в состояние кипения находящуюся там смесь огарка и горящего колчедана. Для поддержания требуемой температуры кипящего слоя в нем располагают охлаждающие элементы 4 (змеевики). Из печи КС обжиговый газ поступает в котел-утилизатор 5, где охлаждается до $400\text{--}450^\circ\text{C}$.

В змеевиках 4 и в змеевиках котла-утилизатора 5 получают до 1,5 т пара на 1 т сжигаемого стандартного колчедана (сухой, содержащий 45% S).

По выходе из котла обжиговый газ очищается от крупных частиц пыли в циклонах 6, тщательно обеспыливается в многопольном электрофильтре 7 и далее направляется на переработку в серную кислоту. Огарок из печи КС, пыль из бункеров котла-утилизатора, циклонов и электрофильтра поступают на скребковый транспортер 10, затем увлажняются, охлаждаются в холодильном барабане и удаляются из цеха ленточным транспортером.

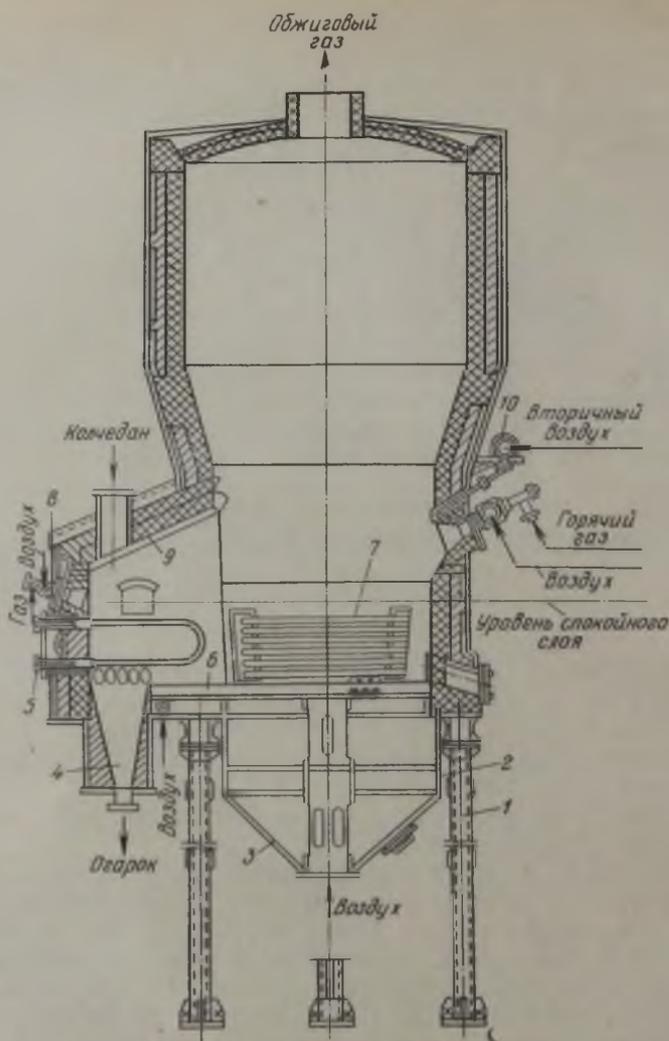


Рис. 3-17. Печь КС для обжига колчедана:

1 — опорная рама; 2 — обечайка; 3 — конус; 4 — бункер под провальной решеткой загрузочной камеры; 5, 7 — охлаждающие элементы; 6 — подовая плита; 8 — форсунки; 9 — загрузочная камера; 10 — коллектор.

Печь КС (рис. 3-17) представляет собой шахту, стальной кожух которой футерован огнеупорным материалом. В нижней части печи расположена подовая плита (решетка) с большим числом отверстий, через которые подаваемый снизу воздух равномерно распределяется по всему сечению печи. В зоне кипящего слоя помещены водяные охлаждающие элементы 7 (трубы из углеродистой стали), присоединенные к системе принудительной циркуляции парового котла-утилизатора. Огарок через про-

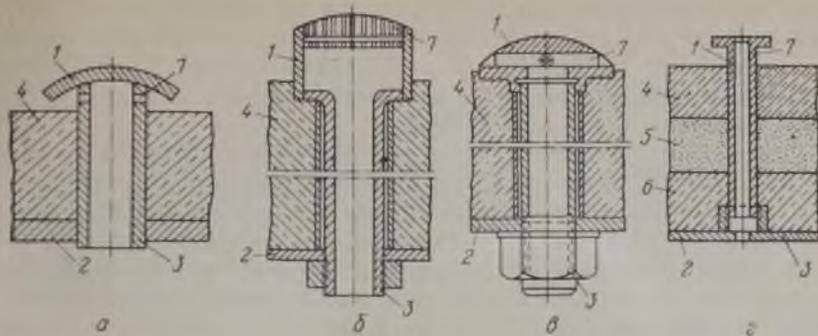


Рис. 3-18. Дутьевые сопла распределительных решеток:

а — конструкция Гипрохима; *б* — конструкция завода «Электроцинк»; *в* — конструкция Гиндветмета; *г* — канадский тип; *1* — распределительное сопло; *2* — решетка (плита); *3* — резьба; *4* — жароупорный бетон; *5* — теплоизоляционный кирпич; *6* — огнеупорный кирпич; *7* — отверстия для выхода воздуха.

вальную решетку камеры 9 поступает в бункер 4. Розжиг печи осуществляется с помощью форсунки 8. Вторичный воздух подается через коллектор 10.

Конструкции дутьевых сопел показаны на рис. 3-18, сопло типа *а* применяется в СССР в печах КС, предназначенных для сжигания колчедана.

Котел-утилизатор представляет собой кирпичную камеру, разделенную перегородкой. В камере рядами установлены металлические змеевики, присоединенные к коллекторам для ввода воды и для вывода пароводяной эмульсии. Змеевики выполняются из стальных труб, которые иногда помещают в защитные кожухи из чугунных колец (мундштуков), предохраняющие трубы от коррозии при конденсации серной кислоты. Под котлом расположен бункер для пыли, удаляемой механическим способом.

Обжиговый газ из печи поступает в секции двойных труб (типа «труба в трубе»). По наружным трубам движется вода, по внутренним — обжиговый газ.

Присутствие триоксида серы в обжиговом газе нежелательно, так как SO_3 способствует образованию плотных корок пыли на электродах в электрофильтрах. Обжиговый газ печей КС содержит незначительное количество SO_3 (см. рис. 3-5), что является большим достоинством печей этого типа. Однако в последней аппаратуре серноокислотной системы по мере охлаждения газа происходит дополнительное образование сернистого ангидрида в результате окисления SO_2 (катализатором окисления служат огарковая пыль, компоненты футеровки и др.).

Чтобы уменьшить возможность образования SO_3 в аппаратуре, установленной после печей, газ по выходе из печи КС направляется непосредственно в котел-утилизатор (см. рис. 3-19), где быстро охлаждается (продолжительность пребывания газа в котле-утилизаторе менее 0,5 с). Поэтому при температурах,

благоприятствующих высокой скорости окисления SO_2 в SO_3 , газ находится весьма малое время, вследствие чего количество образующегося триоксида серы незначительно. Температура газа после котла-утилизатора достаточно низкая (менее 450°C) и SO_3 практически не образуется.

Для обжига цинковых и медных руд и концентратов применяются печи КС, отличающиеся от описанных выше печей такого типа некоторыми деталями. Это отличие обусловлено составом обжигаемого сырья, а также тем, что главной целью обжига сырья в печах цветной металлургии является получение качественного огарка, из которого в дальнейшем стремятся возможно полнее извлечь цветные металлы.

Режим обжига в печах КС цветной металлургии также отличается от режима обжига сырья в производстве серной кислоты. Например, цинковые руды обжигают при более высокой температуре (табл. 3-3). Кроме того, в обжиговом газе поддерживают повышенную концентрацию кислорода, чтобы цинк, содержащийся в огарке, превращался в легко извлекаемые соединения.

Интенсивность печи, отнесенная к единице площади решетки [в $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$], для печей КС разной конструкции колеблется в широких пределах (см. табл. 3-3), в то время как пределы изменения интенсивности, отнесенной к общему объему печи [в $\text{кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{сут})$], значительно уже. Чем выше интенсивность, отнесенная к единице площади решетки, тем больше свободный объем над кипящим слоем; при этом условии обеспечивается достаточно полное сжигание серы.

Таблица 3-3. Характеристика печей КС

Показатели	Колчедан		Цинковый концентрат
	КС-200	КС-450	
Производительность (считая на сухое сырье), т/сут	200	450	150
Интенсивность, т/($\text{м}^2 \cdot \text{сут}$)	10	8,8	4,5
Диаметр, м	6,2	9,8	6,5
Высота, м	13,5	3,4	7,4
Высота кипящего слоя, м	1	1	1
Площадь решетки, м^2	20	51	33
Поверхность охлаждающих элементов, м^2	30	60	13
Концентрация газа, % SO_2	14—15	14—15	9—10
Температура слоя, $^\circ\text{C}$	750	750	900
Объем подаваемого воздуха, $\text{м}^3/\text{ч}$	20000	43000	11000
Гидравлическое сопротивление печи: кПа	9,8	15,7	14,7
мм вод. ст.	1000	1600	1500
Коэффициент теплопередачи охлаждающих элементов, $\text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{с})$	300	300	—
Давление пара, МПа	4	4	—
Содержание S в огарке, %	1	1	0,3

Ниже приведена интенсивность различных печей при сжигании флотационного колчедана (в пересчете на стандартный колчедан):

Печи	Интенсивность	
	кг/(м ² ·сут)	кг/(м ³ ·сут)
Полочные механические (ВХЗ)	250	200
Пылевидного обжига	5 000	1 000
Кипящего слоя (КС)	10 000	1 000

Существенным достоинством метода обжига колчедана в кипящем слое является также получение концентрированного сернистого газа (12—15% SO₂) с низким содержанием SO₃ при остатке серы в огарке менее 1%.

Подача колчедана к печам и удаление огарка

В зависимости от конструкции печей и мощности печного отделения подача колчедана к печам производится по-разному. Обычно устанавливают несколько бункеров достаточно большой емкости, в которые колчедан поступает со склада с помощью ленточного транспортера, цепного или ленточного элеватора. Из бункера колчедан насыпают в подвесные вагонетки, взвешивают и развозят к печам. На крупных заводах емкость вагонеток достигает 3,5 м³. Из вагонетки колчедан поочередно автоматически выгружается в бункер каждой печи.

Удаление огарка из печей на сернокислотных заводах является трудоемкой и тяжелой операцией: огарок имеет высокую температуру и из него выделяется значительное количество диоксида серы (вследствие выгорания остатков серы). Применяются различные системы механического удаления и охлаждения огарка с использованием достаточно герметичных устройств.

В последние годы для удаления огарка широкое применение нашли скребковые транспортеры, простые в изготовлении, дешевые и надежные в работе. Такой транспортер состоит из неподвижного металлического желоба, в котором движется бесконечная цепь со скребками, укрепленными на ней. Скребки захватывают огарок и перемещают его по желобу. Стенки желоба охлаждаются водой.

Использование огарка

Огарок, образующийся при обжиге колчедана, содержит около 50% железа и представляет собой ценное сырье для получения чугуна. Однако удаляемый из печей огарок непригоден для доменного процесса, так как он очень мелкий и содержание в нем серы и цветных металлов (особенно меди и цинка) превышает допустимые для доменного процесса нормы. Поэтому сначала огарок подвергают специальной переработке, в результате которой содержание серы в нем уменьшается, а содержа-

ние железа увеличивается до 60—67%. При этом из огарка извлекают ценные примеси и он агломерируется.

В зависимости от состава огарка и требований металлургической промышленности существует много способов переработки огарка, отличающихся один от другого оформлением отдельных стадий процесса. Все способы могут быть разделены на две группы. Первая группа включает способы переработки огарка, образующегося при окислительном обжиге флотационного колчедана; вторая — способы переработки огарка, образующегося при сульфатизирующем обжиге (когда обжиг ведут при пониженной температуре и с меньшей интенсивностью, поскольку скорость реакции сульфатизации цветных металлов меньше скорости окисления сульфида железа).

При переработке огарка одним из способов, относящихся к первой группе, его подвергают хлорирующему обжигу. При этом можно выделить следующие операции:

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

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

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

4) извлечение из растворов цветных и благородных металлов.

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

Часть образующегося огарка используется в цементной промышленности (его добавляют в состав шихты). Небольшие количества огарка применяются для получения минеральных пигментов — сурика и мумии. Для этого огарок при нагревании обрабатывают серной кислотой, затем образующийся сульфат железа обжигают в присутствии добавок. В зависимости от температуры обжига и взятых добавок получают пигменты различных оттенков.

Обжиг сульфидных руд цветных металлов осуществляется примерно в таких же печах, как и обжиг колчедана; имеются лишь небольшие изменения в устройстве и режиме работы печи (см. рис. 2-2 и табл. 3-3).

Огарок, образующийся при обжиге руд цветных металлов, подвергается переработке с целью извлечения цветных металлов (см. рис. 2-2).

ПЕЧИ ДЛЯ СЖИГАНИЯ СЕРЫ

Для сжигания серы в сернокислотной и целлюлозно-бумажной промышленности применяются печи различных конструкций.

Форсуночная печь представляет собой стальной горизонтальный цилиндр, футерованный огнеупорным кирпичом. Расплав серы подается через одну или две форсунки, расположенные в торцевой части печи, вместе с основным объемом воздуха, необходимого для горения серы. Дополнительное количество воздуха (вторичный) вводят через отверстия в стенке печи. Для лучшего смешения продуктов горения с вторичным воздухом внутри печи имеются две перегородки. Для розжига печи служат нефтяная или газовая форсунки, расположенные под форсунками для подачи серы. При высокой температуре в печи сера загорается, при этом образуется факел. Горение паров серы происходит во всем объеме печи и при ее нормальной работе заканчивается в камерах, образованных перегородками, куда дополнительно поступает воздух.

Циклонная печь (рис. 3-19) состоит из двух горизонтальных цилиндров — форкамеры 1 и двух камер дожигания 2 и 3. Печь имеет воздушный короб (рубашку) 4 для снижения температуры наружной обшивки печи и предупреждения утечки диоксида серы. В форкамеру через две группы сопел 5 тангенциально подается воздух, через форсунку механического типа 6 также тангенциально поступает расплавленная сера.

Образующийся при сжигании жидкой серы обжиговый газ вместе с парами серы поступает через пережимное кольцо 7 из форкамеры в первую камеру дожигания 2 (диаметр 1,5 м), в которой также расположены воздушные сопла 8 и форсунки для подачи серы 9. Из первой камеры дожигания газ через пережимные кольца 10 поступает во вторую камеру дожигания 3, где сгорают остатки серы (в пространстве между пережимными кольцами 10 к газу добавляют воздух).

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

Концентрация SO_2 в газе после циклонной печи зависит от температуры газа после печи, определяемой стойкостью футеровки, и составляет 15—18%.

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 более высокую скорость горения серы.

Сера со склада, предварительно раздробленная до кусков размером 40—50 мм, с помощью ленточных транспортеров по-

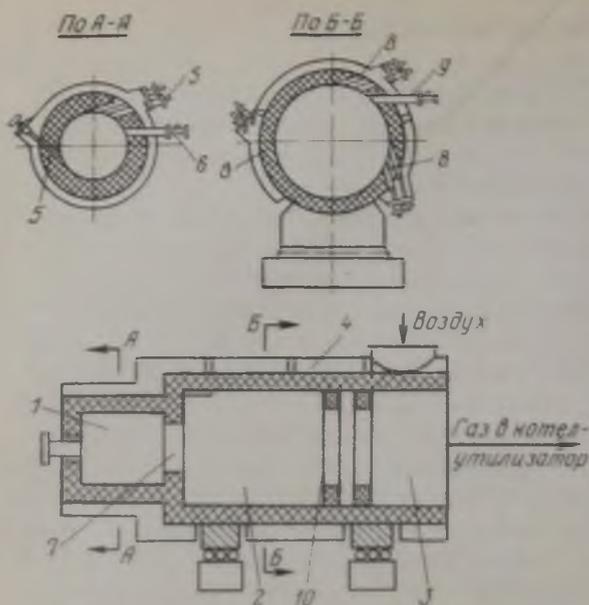


Рис. 3-19. Циклонная печь:

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

дается в общий приемный бункер, из которого загружается в бункер-плавилку, обогреваемую паром. Расплавленная сера при 130—140°C по серопроводу стекает в ванну-отстойник.

Твердые и органические примеси выделяются из расплавленной серы при ее отстаивании. Кроме того,

перед подачей в печь расплав фильтруют. Перед фильтрованием в него вводят диатомит в количестве 0,3—0,5 кг/т серы, который образует на сетке фильтрующий слой. Иногда к сере добавляют известь (0,15 кг/т серы) для нейтрализации кислых примесей и предотвращения коррозии.

Несмотря на фильтрацию серы в ней остается небольшое количество мельчайших твердых частиц, которые переходят в состав газа. Если принять содержание в сере после фильтрации 0,005% золы ($z=0,005$) и коэффициент использования серы $K=95\%$, масса пыли q , образующейся на 1 т серной кислоты, составит

$$q = \frac{1000zA_c}{100KM_k} = \frac{1000 \cdot 0,005 \cdot 32,06}{100 \cdot 0,95 \cdot 98,08} = 0,0172 \text{ кг}$$

где A_c — масса 1 атома серы; M_k — масса 1 моль серной кислоты.

При содержании в газе, направляемом на контактирование, 10% SO_2 , объем газа, приведенный к нормальным условиям, на 1 т получаемой серной кислоты составит 2500 м³ (см. рис. 3-10). Таким образом, содержание пыли в газе будет равно

$$m = \frac{1000q}{2500} = \frac{1000 \cdot 0,017}{2500} = 0,007 \text{ г/м}^3 \text{ (или } 7 \text{ мг/м}^3\text{)}$$

Такое содержание пыли в газе вызывает осложнения, поскольку в данном процессе газ поступает в контактный аппарат без дополнительной очистки (стр. 214).

На некоторых заводах получаемый при сжигании серы газ пропускают для очистки от пыли через газовый фильтр, заполненный пемзой или другими пористыми веществами.

В последние годы все более широкое распространение находит очистка серы на месте ее добычи с последующей перевозкой жидкой серы (подогретой до 140°C) в цистернах и танкерах.

Эксплуатация печных отделений для сжигания серы значительно дешевле, чем отделений для обжига колчедана, так как практически исключаются расходы на удаление огарка. Кроме того, устройство серных печей достаточно простое.

ПЕЧИ ДЛЯ СЖИГАНИЯ СЕРОВОДОРОДА

Такая печь представляет собой стальной цилиндрический котел, футерованный изнутри огнеупорным кирпичом. В печи расположены змеевики парового котла. Это позволяет снизить температуру процесса сжигания сероводорода, вести его при незначительном избытке кислорода (что обеспечивает получение обжигового газа с высоким содержанием SO_2) и эффективно использовать выделяющееся реакционное тепло.

Сероводородный газ поступает в верхнюю часть печи через горелку, где смешивается с воздухом, и затем сгорает в факеле, образуемом внутри печи (см. рис. 8-3). В нижней части печи имеются патрубок для отвода обжигового газа и предохранительный клапан, закрытый заглушкой из тонкой листовой стали. В случае воспламенения взрывоопасной газозвушной смеси заглушка вырывается из фланцев силой взрыва, что предотвращает возможность разрушения печи (аналогичное предохранительное устройство предусмотрено и в печах для сжигания серы). При внезапном прекращении подачи воздуха (что иногда возможно в производственных условиях) поступление сероводородного газа в печь автоматически перекрывается с помощью мембранного клапана.

Если в сероводородном газе присутствует цианистый водород, процесс сжигания H_2S ведут при недостатке кислорода. В этом случае вследствие окисления HCN образуются не оксиды азота, а элементарный азот, и таким образом предотвращается загрязнение продукционной серной кислоты оксидами азота. При недостатке кислорода в печи выходящий из нее обжиговый газ содержит некоторое количество несгоревшего сероводорода или паров серы. Для более полного окисления серы газ направляют в камеру дожига, куда вводят необходимое количество воздуха.

Интенсивность горения сероводорода (как и других горючих газов) характеризуется напряжением топочного пространства и выражается количеством тепла, выделяющегося в 1 м^3 объема топки в единицу времени

$$I = Q/V \quad (3-38)$$

где I — напряжение топочного пространства, $\text{кДж}/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$; Q — количество тепла, выделяющегося в топке, $\text{кДж}/\text{ч}$; V — объем топки, м^3 .

При расчете печей для сжигания сероводорода напряжение топочного пространства I принимают равным $600\text{—}800 \text{ МДж}/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$, или $150\text{—}200 \text{ тыс. ккал}/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$.

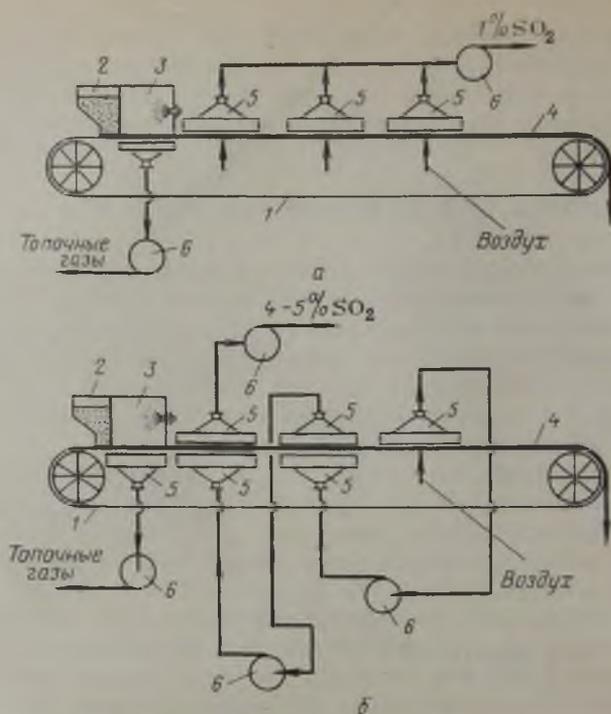


Рис. 3-20. Агломерационная машина с однократным (а) и многократным (б) пропуском воздуха через шихту:
 1 — агломерационная лента; 2 — бункер для шихты; 3 — зажигательная печь; 4 — слой шихты; 5 — камеры; 6 — вентиляторы.

АГЛОМЕРАЦИОННЫЕ МАШИНЫ

Процесс агломерационного обжига железных руд и руд цветных металлов ведут с целью придания мелкой руде формы, удобной для последующего обжига. Руду в смеси с топливом и другими добавками (шихта) располагают в виде слоя определенной высоты на ленте машины. При движении ленты шихта поступает под зажигательную печь 3 (рис. 3-20). За счет создаваемого в печи вакуума 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, окисление серы с образованием SO_2 и вызывающий спекание материала.

Концентрация диоксида серы в агломерационных газах составляет около 1%.

В современных агломерационных машинах предусматривается многократное пропускание воздуха через слой шихты

(рис. 3-21, б), в результате чего концентрация SO_2 в агломерационных газах возрастает до 4—5%. Такие газы могут быть успешно переработаны в серную кислоту.

МАТЕРИАЛЬНЫЙ И ТЕПЛОВОЙ БАЛАНС ПЕЧНОГО ОТДЕЛЕНИЯ ПРИ СЖИГАНИИ КОЛЧЕДАНА

Материальный баланс печи КС при сжигании колчедана

Производительность контактной системы 1000 т/сут серной кислоты (100% H_2SO_4). Предусмотрена установка двух печей КС.

Данные для расчета:

Производительность каждой печи, т/ч серной кислоты (100% H_2SO_4)	20,833
Степень использования серы, %	88,5
Расход сухого колчедана (45% S), т/т H_2SO_4	0,82
Содержание, %	
серы в колчедане	41
влаги в колчедане	6
серы в огарке	1
SO_2 в сухом обжиговом газе	14,5
SO_3 в сухом обжиговом газе	0,1
Температура, °С	
колчедана	20
воздуха	20
обжигового газа на выходе из печи	850
огарка	750
Относительная влажность воздуха, %	50

Общее содержание серы в колчедане

$$\frac{32,06 \cdot 20,833 \cdot 1000}{98,08 \cdot 0,885} = 7695 \text{ кг/ч}$$

Количество сухого колчедана

$$\frac{76 \cdot 100}{41} = 18768 \text{ кг/ч}$$

Количество влаги в колчедане

$$\frac{18768 \cdot 6}{100 - 6} = 1198 \text{ кг/ч}$$

Количество огарка на основании уравнения (3-32)

$$\frac{160 - 41}{160 - 1} \cdot 18768 = 0,748 \cdot 18768 = 14038 \text{ кг/ч}$$

Количество серы в огарке

$$\frac{14038 \cdot 1}{100} = 140 \text{ кг/ч}$$

Потери серы с огарком

$$\frac{140 \cdot 100}{7695} = 1,82\%$$

Количество выгоревшей серы

$$7695 - 140 = 7555 \text{ кг/ч}$$

Общий объем $\text{SO}_2 + \text{SO}_3$

$$\frac{7555RT}{A_c} = \frac{7555 \cdot 22,4}{32,06} = 5279 \text{ м}^3/\text{ч}^{\circ}$$

* Здесь и далее в расчете объем газов приведен к нормальным условиям.

Объем SO₂

$$\frac{5279 \cdot 14,5}{14,5 + 0,1} = 5243 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Объем SO₃

$$5279 - 5243 = 36 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Концентрация кислорода в обжиговом газе [уравнение (3-19)] при $m=1,375$ и $n=21$

$$[O_2] = 21 - \left[1,375 - \frac{21(1,375 - 1)}{100} \right] 14,5 - \left[1,375 + 0,5 \frac{21(1,375 - 0,5)}{100} \right] 0,1 = 2,06\%$$

Объем сухого обжигового газа

$$V_r = \frac{5243 \cdot 100}{14,5} = 36159 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Объем кислорода в обжиговом газе

$$V_{O_2} = \frac{36159 \cdot 2057}{100} = 744 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Объем азота в обжиговом газе

$$V_{N_2} = 36159 - (5243 + 36 + 744) = 30136 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Таблица 3-4. Состав обжигового газа печей КС

Компоненты	Содержание, объемн. %	На 1 т H ₂ SO ₄		Компоненты	Содержание, объемн. %	На 1 т H ₂ SO ₄	
		м ³	кг			м ³	кг
SO ₂	13,76	245	722	N ₂	79,11	1409	1762
SO ₃	0,10	2	7	H ₂ O	5,08	90	73
O ₂	1,95	35	50	Всего ...	100,00	1781	2614

Примечание. Коэффициент использования серы в обжиговом газе принят равным 0,906; содержание пыли после электрофильтра составляет примерно 100 мг/м³; концентрация As, Se и F колеблется в широких пределах в зависимости от содержания их в колчедане. В расчете принято 50 мг/м³ As, 25 мг/м³ Se и 15 мг/м³ F.

Таблица 3-5. Материальный баланс печного отделения при сжигании колчедана в печах КС (производительность 20,833 т/ч H₂SO₄)

Приход	Количество		Расход	Количество	
	кг	м ³		кг	м ³
Колчедан	18 768	—	Огарок, обжиговый газ	14 038	—
Влага колчедана	1 198	—	SO ₂	15 337	5 243
Сухой воздух	49 400	38 147	SO ₃	129	36
Влага с воздухом	358	445	O ₂	1 063	744
			N ₂	37 600	30 136
			H ₂ O	1 556	1 936
Всего . . .	69 724	38 592	Всего . . .	69 724	38 095

Таблица 3-6. Тепловой баланс печного отделения при сжигании колчедана в печах КС

Приход	Количество тепла			Расход	Количество тепла		
	тыс. ккал	МДж	%		тыс. ккал	МДж	%
Физическое тепло колчедана: $Q = 18\ 768 \cdot 0,13 \cdot 20$ С влагой колчедана: $Q_2 = 1\ 198 \cdot 1 \cdot 20$ С воздухом: $Q_3 = 49\ 400 \cdot 0,31 \cdot 20$	48,8 24 236,5	204 101 993	0,20 0,10 0,97	С огарком: $Q'_1 = 14\ 038 \cdot 0,19 \cdot 750$ С газами: $Q'_2 = 38\ 095 \cdot 0,34 \cdot 850$ Теплоотдача печи в ок- ружающую среду (1% от прихода): $24\ 405 \cdot 0,01$	2 000 11 009 244	8 380 46 128 1 022	8,2 45,3 1,0
С влагой воздуха: $Q_4 = 445 \cdot 0,36 \cdot 20$ Теплота горения колче- дана: $Q_5 = 31,8(41 - 0,748 \cdot 1) \cdot 18\ 768$	3,2 24 023	13,4 100 656	0,01 98,72	Итого На испарение воды и получение пара (по раз- ности с приходом): $Q'_4 = 24\ 405 - 12\ 253$	13 253 11 082	55 530 46 437	54,5 45,5
Всего	24 335	101 954	100	Всего	24 335	101 967	100

Примечания. 1. В формулах расчета прихода тепла величины 0,13 и 1 — удельные теплоемкости колчедана и воды, ккал/(кг·°С); величины 0,31 и 0,36 — средние объемные теплоемкости сухого воздуха и водяного пара, ккал/(м³·°С), см. Приложение XVIII. Значение Q_5 определено по уравнениям (3-12) и (3-13) с учетом уравнения (3-31) и данных табл. 3-5.
2. В формулах расчета расхода тепла величины 0,19 — удельная теплоемкость огарка, ккал/(кг·°С) — определена экспериментально, величина 0,34 — средняя объемная теплоемкость обжигового газа, ккал/(м³·°С), найдена по данным Приложения XVII.

Объем сухого воздуха, поступающего на обжиг колчедана (воздух содержит 79% N₂):

$$V_{\text{в}} = \frac{30 \cdot 136 \cdot 100}{79} = 38 \, 147 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Объем паров воды в воздухе (при 20 °С и относительной влажности воздуха 50% давление паров воды в нем равно $1,2 \cdot 10^{-3}$ МПа)

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{38 \, 147 \cdot 1,2 \cdot 10^{-3}}{0,1 - 1,2 \cdot 10^{-3}} = 445 \text{ м}^3/\text{ч} \quad V_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1198 \cdot 22,4}{18} + 445 = 1936 \text{ м}^3$$

Состав обжигового газа печей КС приведен в табл. 3-4, материальный баланс печного отделения — в табл. 3-5, тепловой баланс — в табл. 3-6.

Расчет основных показателей печи КС

Данные для расчета:

Высота кипящего слоя печи КС в спокойном состоянии, H_0 , м	1,0
Удельный вес огарка γ , Па/м	4 000
Интенсивность печи I , кг/(м ² ·сут)	10 000
Порозность слоя ε_0	0,67
Количество A сжигаемого сухого колчедана, содержащего 41% S, кг/ч	18 768
Температура газа, °С	
на входе в котел-утилизатор t	850
на выходе из котла-утилизатора t_2	450

Диаметр печи определяем, исходя из уравнения

$$F = \frac{\pi D^2}{4} = \frac{24A_0}{I}$$

где A_0 — количество сухого колчедана (45% S), сжигаемого в печи, определяют по формуле

$$A_0 = \frac{18 \, 768 \cdot 41}{45} = 17 \, 100 \text{ кг/ч}$$

$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot 24A_0}{\pi I}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 24 \cdot 17 \, 100}{3,14 \cdot 10 \, 000}} = 7,3 \text{ м}$$

Гидравлическое сопротивление кипящего слоя находим по уравнению (3-36):

$$\Delta q = \gamma H_0 (1 - \varepsilon_0) = 4000 \cdot 1 (1 - 0,67) = 1320 \text{ Па}$$

Время пребывания колчедана в печи можно определить по уравнению (3-37), в которое подставляем следующие значения:

$$A = 18 \, 768 \text{ кг/ч}$$

количество огарка в кипящем слое

$$O = F_2 \rho_{\text{нас}} H_0 = \frac{3,14 \cdot 7,3}{4} \cdot 2000 \cdot 1 = 83 \, 500 \text{ кг}$$

выход огарка

$$\beta = \frac{160 - 41}{160 - 1} = 0,748$$

Тогда

$$-\ln \varphi = \frac{A \beta \tau}{O} = \frac{18 \, 768 \cdot 0,748 \tau}{83 \, 500} = 0,168$$

Рис. 3-21. Относительное количество колчедана φ , пребывающего в печи КС в течение времени большего, чем τ .

Доля колчедана, находящегося в печи КС более 0,4 ч ($\tau=0,1$), составит
 $-\ln \varphi = 0,168 \cdot 0,1 = 0,0168$

$$\ln \varphi = -0,0073$$

откуда $\varphi=0,9834$, или 98,34%.

На рис. 3-21 приведены результаты расчета для различных значений τ , из которых видно, что примерно половина колчедана находится в печи более 3 ч.

Количество тепла, используемого в котле-утилизаторе (при условии, что потери тепла в нем составляют 1%), равно

$$Q_K = 380 \cdot 95 \cdot 0,34 (850 - 450) \cdot (1 - 0,01) = 5\,263\,750 \text{ ккал/ч,}$$

$$\text{или } 21055112,5 \text{ кДж/ч}$$

Общее количество используемого тепла (в печи КС и в котле-утилизаторе):

$$Q_{\text{общ}} = Q_4' + Q_K = 11\,082\,000 + 5\,263\,750 = 16\,345\,750 \text{ ккал/ч,}$$

$$\text{или } 68488629,5 \text{ кДж/ч}$$

Количество получаемого пара

$$\Pi = \frac{Q_{\text{общ}}}{q} = \frac{16\,345\,750}{667} = 24\,506 \text{ кг/ч}$$

где q — энтальпия пара при 4 МПа.

Количество получаемого пара в пересчете на 1 т H_2SO_4

$$\Pi = \frac{24\,506}{20,833} = 1176 \text{ кг/т } \text{H}_2\text{SO}_4, \text{ или } 1,18 \text{ т/т } \text{H}_2\text{SO}_4$$

Расчет печного отделения, оборудованного печами ВХЗ, проводят по описанной выше схеме, внося некоторые изменения в исходные данные. В табл. 3-7 приведен состав обжигового газа печи ВХЗ, рассчитанный с учетом изменений по сравнению с данными (в %), приведенными для печи КС:

Влага в колчедане	: : : : : 3
Сера в огарке	: : : : : 2
Сухой обжиговый газ	
SO ₂	: : : : : 9
SO ₃	: : : : : 0,5

Таблица 3-7. Состав обжигового газа печей ВХЗ

Компоненты	Содержание, объемн. %	На 1 т H ₂ SO ₄	
		м ³	кг
SO ₂	8,8	235	689
SO ₃	0,5	13	47
O ₂	8,3	222	318
N ₂	79,9	2146	2685
H ₂ O	2,5	66	53
Всего . . .	100,0	~2680	~3790

ОЧИСТКА ОБЖИГОВОГО ГАЗА ОТ ПЫЛИ, БРЫЗГ И ТУМАНА

Выходящий из печей обжиговый газ содержит частицы пыли, увлекаемые газовым потоком в процессе обжига сырья. Количество пыли в газе зависит от качества сжигаемого сырья, размера его частиц, конструкции печей и др. Запыленность газа, получаемого при сжигании колчедана в механических печах, составляет от 1 до 10 г/м³, в печах пылевидного обжига — от 20 до 100 г/м³, в печах КС — до 300 мг/м³ (считая на объемы газа, приведенного к нормальным условиям).

Ниже указано примерное содержание пыли (в г/м³) в газе на различных участках печного отделения, оборудованного печами КС для сжигания флотационного колчедана:

После печи КС	300	После циклонов	20
» котла-утилизатора	200	» электрофильтров	ОГ-4 0,05

В табл. 4-1 приведена характеристика пыли на этих участках отделения.

По химическому составу пыль обжигового газа практически не отличается от огарка. Ее тщательно удаляют из обжигового газа, так как она засоряет аппаратуру, повышает гидравлическое сопротивление аппаратов и трубопроводов, загрязняет продукционную кислоту и создает ряд других трудностей в производственном процессе.

На различных стадиях производства H₂SO₄ образуется туман серной кислоты, вызывающий коррозию аппаратуры, ухудшение качества продукции и др. Туманом называют дисперсную систему, состоящую из капель жидкости, взвешенных в газе.

Аэрозоли (туман, дым, пыль) обладают специфическими свойствами, которые обусловлены тем, что тонко измельченные

Таблица 4-1. Характеристика пыли, выделяющейся в печном отделении

Пыль	Плотность, г/см ³	Средний диаметр ча- стиц, мкм	Насыпная плотность, г/см ³	
			без утряски	после утряски
Колчедан (флотохвосты)	4,7	9,1	2,0	2,3
Огарок из печи КС	4,0	61,5	2,0	2,2
Пыль из бункера котла-утилизатора	4,5	7,8	1,2	1,5
Пыль из бункера циклонов	4,2	4,7	0,9	1,2
Пыль из бункеров электро- фильтра				
первого поля	4,0	3,1	0,7	0,9
второго поля	4,0	1,8	0,5	0,7
третьего поля	4,0	1,6	0,5	0,7

вещества имеют большую относительную поверхность, вследствие чего возрастает поверхностная энергия распыленного вещества (для капли $F/V=3/r$). Этим объясняется тот факт, что свойства аэрозолей определяются главным образом их дисперсностью, т. е. размером частиц. В технике условно принимают, что высокодисперсный туман имеет капли радиусом менее 0,1 мкм, туман — от 0,1 до 10 мкм и брызги — свыше 10 мкм.

Туман образуется в результате двух существенно различающихся процессов: механического дробления жидкости и конденсации пара в объеме из его смеси с неконденсирующимся газом (конденсационный туман).

В производстве серной кислоты дробление жидкости происходит при разбрызгивании серной кислоты в полых башнях, при подаче кислоты на верхнюю часть насадки скрубберных башен, а также в нижней части башен при ударе жидкости о днище. Однако во всех этих случаях образуются брызги и крупные капли тумана, которые можно с достаточной полнотой выделять в циклонах и брызгоуловителях.

Наибольшие затруднения вызывает высокодисперсный конденсационный туман, образующийся в первой промывной башне контактного процесса, в сушильной башне, теплообменниках и ангидридных холодильниках, в олеумном и моногидратном абсорберах и др. Около 35% H_2SO_4 превращается в туман в башне-конденсаторе при получении серной кислоты методом мокрого катализа (стр. 221). Сернокислотный туман образуется также в денитрационной и первой продукционной башнях нитрозного процесса. Для выделения этого тумана в башенных системах устанавливаются специальные фильтры.

Условия образования конденсационного тумана. Процесс превращения пара в жидкость (конденсация) может происходить на поверхности или в объеме. Пары конденсируются на поверхности, если ее температура ниже температуры паров. При конденсации в объеме пары превращаются в капли жидкости на центрах конденсации, имеющихся или самопроизвольно образующихся в газе. Вначале центры конденсации покрываются жидкостной пленкой, а затем превращаются в мельчайшие капли жидкости, т. е. образуется туман.

Разграничение понятий конденсации паров на поверхности и в объеме условно. По существу в обоих случаях пары конденсируются на поверхности: в первом случае — на стенках аппарата или на жидкостной пленке, во втором — на поверхности центров конденсации. Такими центрами могут быть твердые частицы, взвешенные в газе, или мелкие капельки жидкости, введенные извне или самопроизвольно образовавшиеся (зародыши) вследствие флуктуаций, т. е. местных изменений плотности паров и температуры.

При длительном соприкосновении парогазовой смеси с плоской поверхностью, смоченной жидкостью, устанавливается определенное для каждой жидкости равновесное давление паров,

называемое давлением насыщенного пара. Состояние равновесия нарушается даже при бесконечно малом увеличении или уменьшении давления паров над поверхностью. При этом в случае увеличения давления паров происходит их конденсация на поверхности; уменьшение давления паров приводит к испарению жидкости с поверхности.

Если давление паров в газовой фазе больше давления насыщенного пара, пар называют пересыщенным. Пересыщение паров S выражается уравнением

$$S = p/p_{\infty} \quad (4-1)$$

где p — давление паров в газовой смеси; p_{∞} — давление насыщенного пара над плоской поверхностью жидкости при той же температуре.

Пары конденсируются в объеме при определенном значении пересыщения S , называемого критическим ($S_{кр}$).

Таким образом, процесс образования тумана включает три стадии: возникновение пересыщенного пара, образование зародышей (центров конденсации) и рост зародышей в пересыщенном паре до образования капель тумана.

По достижении критического пересыщения пара конденсация паров в объеме с образованием тумана происходит самопроизвольно и с очень большой скоростью — скачкообразно. При этом свойства парогазовой смеси изменяются также скачкообразно вследствие образования мелких капель жидкости.

Чтобы наглядно представить механизм образования тумана, рассмотрим процесс конденсации пара серной кислоты из его смеси с неконденсирующимся газом (например, воздухом) на внутренней поверхности трубы, охлаждаемой снаружи. По мере продвижения газа по трубе сверху вниз пар конденсируется на внутренней поверхности трубы, образуя стекающую вниз пленку конденсата. Одновременно тепло газа передается пленке, а затем от нее через стенку трубы охлаждающему агенту.

Таким образом, при соприкосновении газа с более холодной поверхностью одновременно возникают два самостоятельных процесса — конденсация пара (массоотдача) и охлаждение газа. Каждый из этих процессов протекает со скоростью, выражаемой как

$$dp/d\tau \quad \text{и} \quad dT/d\tau$$

где T — температура парогазовой смеси; τ — время.

Вначале конденсация пара проходит как бы медленнее процесса охлаждения газа, поэтому пересыщение пара повышается. Пересыщение зависит от отношения скоростей массо- и теплоотдачи

$$dp/dT = dp/d\tau : dT/d\tau$$

Таким образом

$$S = p/p_{\infty} = f(dp/dT) \quad (4-2)$$

Если на определенном участке рассматриваемой системы возникающее пересыщение превысит критическую величину $S_{кр}$,

Рис. 4-1. Показатели процесса конденсации серной кислоты в трубе при температуре стенки 180 °С:

1 — температура газа t ; 2 — давление пара p ; 3 — пересыщение S ; 4 — критическое пересыщение $S_{кр}$; 5 — пересыщение при температуре стенки 40 °С.

это неизбежно приведет к конденсации пара в объеме и образованию зародышей, а затем и капель тумана.

При рассмотрении процесса конденсации пара на поверхности необходимо строго разграничить условия до и после образования тумана, т. е. когда $S < S_{кр}$ и $S > S_{кр}$. В первом случае процесс конденсации может быть рассчитан по известным уравнениям массо- и теплоотдачи, во втором случае обычные уравнения тепло- и массоотдачи неприменимы, поскольку неизбежно образование тумана. В этом случае расчет процесса ведут на ЭВМ или постадийно, т. е. весь процесс разделяют на несколько участков и в каждом из них принимают постоянными все показатели. Чем больше участков, тем точнее проводимый расчет.

На рис. 4-1 приведены данные об изменении показателей процесса конденсации серной кислоты по мере продвижения газовой смеси, содержащей SO_3 — 5,22%, H_2O — 7,28%, вниз по трубе, охлаждаемой снаружи (температура поверхности конденсации 180 °С).

Температура газа и давление пара (кривые 1 и 2) снижаются плавно, а пересыщение пара (кривая 3) вначале увеличивается, достигает максимальной величины, а затем уменьшается. Кривая 4 отражает изменение критического пересыщения $S_{кр}$ по длине трубы. Так как по всей длине трубы возникающее пересыщение пара ниже критического, образование тумана не наблюдается.

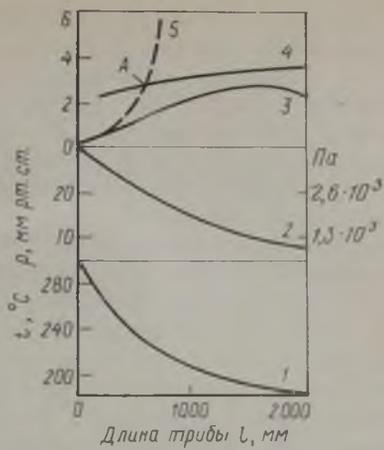
В этом случае зависимость между давлением пара и температурой газа примет вид

$$\frac{dp}{dT} = \delta \frac{p - p_2}{T - T_2} \quad (4-3)$$

$$\delta = \rho c \frac{\beta}{\alpha} \quad (4-4)$$

где ρ , c — плотность и теплоемкость парогазовой смеси; β , α — коэффициенты массо- и теплоотдачи.

Из уравнений (4-3) и (4-4) следует, что пока $S < S_{кр}$, производная dp/dT , определяющая пересыщение пара [уравнение (4-2)] зависит не от времени, а, с одной стороны, от соотношения движущих сил процессов массо- и теплоотдачи, которое не зависит от аппаратного оформления процесса, с другой сто-



роны, от соотношения коэффициентов β и α , которые зависят от гидродинамических факторов.

С помощью уравнения (4-3) ведут расчеты конденсаторов серной кислоты (без учета условий образования тумана). Для этого вначале определяют температуру поверхности конденсации; при этой температуре возникающее пересыщение пара достигает критической величины и начинается образование тумана. Затем устанавливают такой режим работы конденсатора, при котором температура поверхности конденсации несколько превышает температуру образования тумана.

С понижением температуры поверхности конденсации пересыщение пара повышается; кривая 5 на рис. 4-1 отражает изменение пересыщения пара по длине трубы при температуре поверхности конденсации 40°C (вместо 180°C , как это было принято в первом случае). В точке А, где кривая пересыщения пересекает кривую критического пересыщения 4, спонтанно образуются зародыши; последние в дальнейшем увеличиваются за счет конденсационного роста, т. е. в результате конденсации пара на их поверхности, и превращаются в капли тумана. После образования тумана процесс конденсации осложняется.

Критическое пересыщение паров зависит от свойств пара, температуры и характера центров конденсации. Величину $S_{\text{кр}}$ определяют расчетом или находят в справочной литературе.

Ниже приведены значения критического пересыщения паров серной кислоты в воздухе, не содержащем взвешенных пылинок и ионов:

Температура, $^\circ\text{C}$	100	150	200	250
$S_{\text{кр}}$ пара серной кислоты . . .	5,5	3,8	3,0	2,5

Для установления возможности образования тумана нужно определить пересыщение пара, возникающее в данном процессе.

Пересыщенный пар может образоваться при охлаждении парогазовой смеси (в результате соприкосновения с более холодной поверхностью, при смешении с более холодным газом и др.) или повышении давления паров в ней в результате химического взаимодействия паров или газообразных веществ в объеме.

Для каждого из этих случаев выведены расчетные уравнения, по которым можно определить пересыщение пара и установить зависимость пересыщения от различных факторов. Следовательно, можно выбрать условия, при которых образование тумана может быть или уменьшено, или полностью исключено.

Существуют два основных метода очистки газов от пыли и тумана: механический и электрический. Оба метода используют в производстве серной кислоты.

МЕХАНИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА

Принцип работы аппарата для механической очистки газа от пыли и тумана основан на действии силы тяжести или центробежных сил.

Скорость свободного осаждения w (в м/с) взвешенных в газе частиц диаметром от 1 до 100 мкм под действием силы тяжести в ламинарном газовом потоке выражается уравнением

$$w = \frac{d^2(\rho_1 - \rho_2)}{18\mu} \quad (4-5)$$

где d — диаметр частиц, м; ρ_1, ρ_2 — плотность частиц и газа, кг/м³; μ — динамическая вязкость газа, кг·с/м².

При осаждении огарковой пыли и тумана серной кислоты из обжигового газа и воздуха величину ρ_2 — очень малую по сравнению с величиной ρ_1 — можно не учитывать, поэтому расчет можно вести по упрощенной формуле

$$w = \frac{d_2^2 \rho_1}{18\mu} \quad (4-6)$$

Для частиц диаметром менее 1 мкм в уравнение (4-6) вводят множитель, учитывающий длину пробега молекул газа. Скорость осаждения частиц диаметром более 100 мкм рассчитывают по другим уравнениям, так как эта величина подчиняется иным закономерностям.

Ниже приведены результаты расчета по формуле (4-5) скорости осаждения в воздухе огарковой пыли плотностью $\rho_1 = 3000$ кг/м³, при температуре воздуха 20 °С и его вязкости $\mu = 1,9 \cdot 10^{-7}$ Па·с:

Диаметр частиц		Скорость осаждения	
мкм	м	м/с	см/ч
1	10^{-6}	$0,9 \cdot 10^{-4}$	32
10	10^{-5}	$0,9 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^3$
100	10^{-4}	0,9	$3,2 \cdot 10^5$

Скорость осаждения капель тумана серной кислоты примерно в 2 раза меньше. Из уравнений (4-5) и (4-6), а также из данных, приведенных выше, видно, что скорость осаждения взвешенных частиц пропорциональна квадрату диаметра частиц и при диаметре частиц менее 1 мкм величина w очень мала. Поэтому путем свободного осаждения из обжигового газа практически не удастся выделить тонкую пыль и туман серной кислоты.

Осаждение частиц под действием центробежной силы основано на том, что частица, вращающаяся по окружности радиусом R , находится в поле центробежных сил. Скорость осаждения w_1 (в м/с) частиц шарообразной формы под действием этих сил выражается уравнением

$$w_1 = \frac{d^2 \rho v^2}{18R\mu} \quad (4-7)$$

где d — диаметр частиц, м; ρ — плотность частиц, кг/м³; v — окружная скорость потока, м/с; R — радиус вращения, м; μ — вязкость среды, кг/(м·с).

Аппараты для очистки газов от пыли и брызг жидкости в поле центробежных сил называются центробежными пылеуловителями, или циклонами.

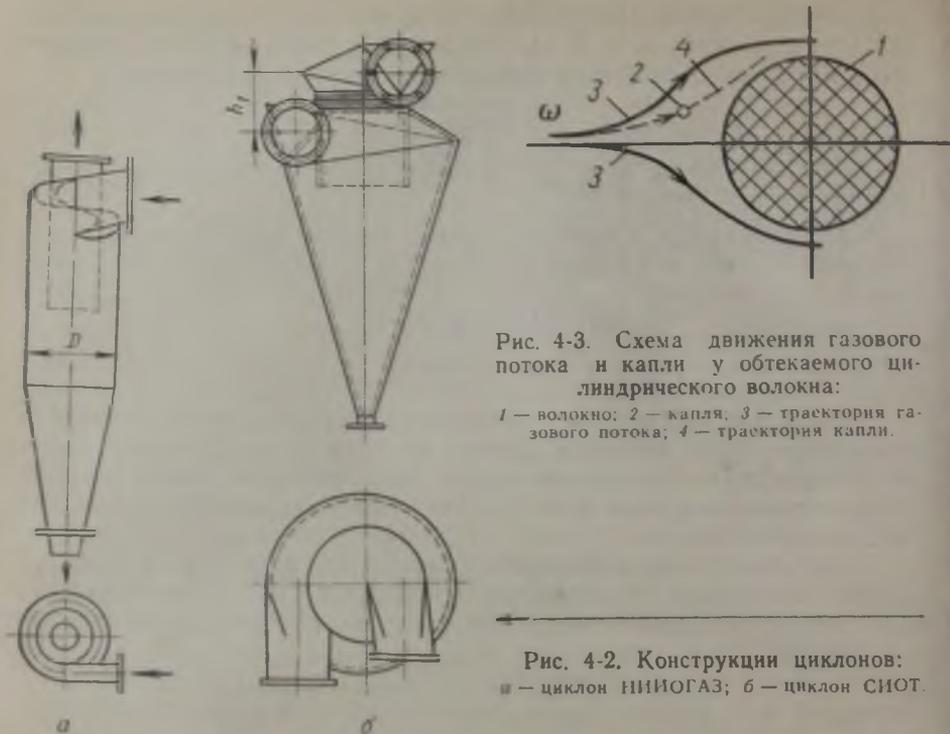


Рис. 4-3. Схема движения газового потока и капли у обтекаемого цилиндрического волокна:

1 — волокно; 2 — капля; 3 — траектория газового потока; 4 — траектория капли.

Рис. 4-2. Конструкции циклонов:
 а — циклон НИОГАЗ; б — циклон СИОТ.

Действие циклона состоит в следующем. Газовый поток входит в аппарат тангенциально и вращается вокруг оси центральной выходной трубы. Частицы, передвигаясь со скоростью ω радиально, достигают стенки циклона, скользят вдоль нее и падают в бункер. Очищенный газ выходит сверху по центральной трубе.

Из уравнения (4-7) следует, что производительность циклона увеличивается с повышением в нем скорости газа. Однако одновременно возрастает гидравлическое сопротивление циклона и увеличивается унос пыли, уже осевшей на поверхности стенок. Скорость газа в циклонах принимают равной 7—20 м/с, при этом гидравлическое сопротивление составляет до 400 Па (примерно 40 мм вод. ст.).

На рис. 4-2 изображены циклоны НИОГАЗ и СИОТ. Такие аппараты применяются на первой ступени очистки обжигового газа печей КС.

Коэффициент очистки (соотношение количеств пыли в очищенном и запыленном газе) зависит от размера частиц пыли (табл. 4-2).

Наиболее распространенным аппаратом механического типа для выделения тумана и брызг серной кислоты является волоконистый фильтр, в котором газ проходит через слой очень тонкого кислотостойкого волокна. Механизм выделения капель тумана

Таблица 4-2. Степень очистки газа (в %) от пыли в циклонах НИОГАЗ (тип ЦН-15)

Диаметр циклона, мм	Условный диаметр частиц, мкм		
	5	10	20
800	50	85	97,2
600	55	87	98,0
400	69	89	98,5
200	77	93	99,0
100	83	95	99,5

на этими фильтрами сложен. Взвешенные частицы могут удаляться из газового потока за счет броуновской диффузии, вследствие прямого касания с волокном, под действием инерционных сил и электрического притяжения. В волокнистых фильтрах выделение капель из газа достигается за счет инерционных сил, возникающих вследствие того, что капли тумана движутся вместе с потоком газа, смещаются с линии потока газа при огибании волокна (рис. 4-3) и сталкиваются с волокном. Степень выделения капель α в этом случае пропорциональна квадрату радиуса капли r и скорости движения

$$\alpha \sim r^2 \omega \quad (4-8)$$

Волокнистые фильтры устанавливаются как с горизонтальным, так и с вертикальным фильтрующим слоем. Горизонтальные фильтры монтируются в верхней части сушильных башен и абсорберов. Фильтрующим слоем в них служат сетки объемного плетения, выполненные из тефлоновых нитей диаметром около 0,5 мм. Скорость газа в таких фильтрах составляет не более 3,5 м/с. Газ проходит через фильтр снизу вверх, капли жидкости осаждаются на сетке, укрупняются и падают вниз, навстречу газовому потоку. Один фильтрующий слой достаточно эффективен только при очистке газа, содержащего частицы размером более 3 мкм. Фильтры с одним слоем (одноступенчатые) устанавливают в сушильных башнях.

Эффективность сетчатых фильтров возрастает, если устанавливают два последовательно расположенных фильтрующих слоя; сопротивление двух слоев равно 1—2 кПа (100—200 мм вод. ст.). Такие фильтры улавливают 15—30% частиц размером менее 3 мкм (туман). Фильтры с двумя слоями (двухступенчатые) монтируются в моногидратных абсорберах, на выходе из которых кроме брызг в газе часто присутствует туман серной кислоты.

Фильтры с вертикальным фильтрующим слоем могут быть смонтированы в верхнюю часть башни или вынесены за ее пределы (выносные). Они выполняются в виде набора патронов (рис. 4-4) или в виде одного цилиндра (так называемый полигонный слой), собранного из отдельных элементов (рис. 4-5).

Газ проходит через фильтрующий слой, продавливая в том же направлении уловленный конденсат брызг и тумана, кото-

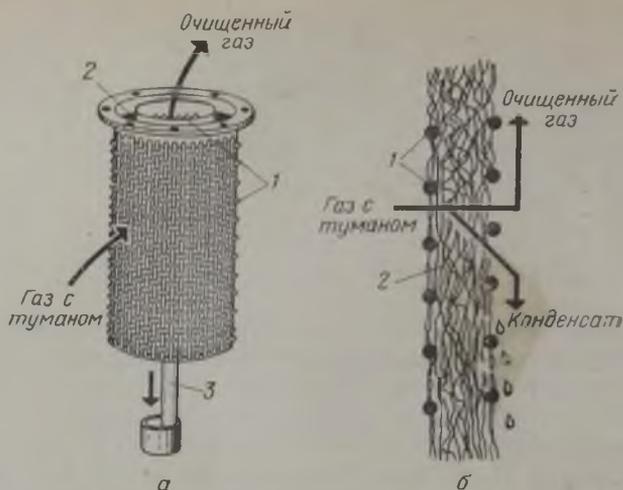


Рис. 4-4. Очистка газа в патронном фильтре с вертикальным слоем:
 а — элемент патронного фильтра (патрон); б — волокнистый фильтрующий слой; 1 — сетка; 2 — волокно; 3 — гидрозатвор.

рый, проходя гидрозатвор, возвращается в башню. Фильтрующим слоем в таких фильтрах служат нетканые маты из различных материалов (фторина, полипропилена, стекловолкна, фторопластовой стружки). Скорость газа в фильтрах этого типа составляет 0,07—2,5 м/с, сопротивление фильтрующего слоя 0,2—5,0 кПа (20—500 мм вод. ст.). Эффективность фильтров повышается с уменьшением диаметра единичного волокна в слое и увеличением сопротивления фильтрующего слоя. Например, при диаметре фильтрующего стеклянного волокна 8 мкм, сопротивлению слоя 5,0 кПа (500 мм вод. ст.) и скорости газа 0,07 м/с фильтр улавливает практически полностью брызги и частицы тумана размером 0,1—3,0 мкм.

Фильтры с вертикальным слоем из стекловолкна широко используются для очистки газа после моногидратных абсорберов. Последнее время широкое распространение получили фильтры, в которых фильтрующим слоем служат маты из фторопластового волокна (фторина) с диаметром единичного волокна 60—90 мкм. Скорость газа в таких фильтрах в пределах 0,13—3,5 м/с, сопротивление фильтрующего слоя 0,8—2,4 кПа (80—240 мм вод. ст.). Фильтры такого типа могут быть одноступенчатыми и двухступенчатыми, последние значительно более эффективно улавливают брызги и туман.

Для выделения брызг серной кислоты иногда применяют насадочную скрубберную башню (стр. 132).

Из приведенных данных видно, что механические способы очистки газа от мелких частиц пыли и тумана обеспечивают невысокую степень очистки. Поэтому в производстве серной кис-

лоты, где требуется тщательная очистка газа, механические методы сочетаются с электрическими и используются для предварительной очистки газа.

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА

Этот метод значительно эффективнее, но более дорогой. Электрическая очистка газа, широко применяемая в сернокислотной промышленности для освобождения газа от пыли и тумана серной кислоты, состоит в том, что газ пропускают между двумя электродами, один из которых заземлен (осадительный электрод), а другой — соединен с отрицательным полюсом источника постоянного тока высокого напряжения (коронирующий электрод). Между электродами происходит ионизация газа, ионы присоединяются к взвешенным частицам пыли и тумана и заряжают их. Заряженные частицы притягиваются в соответствии с зарядом к одному из электродов.

Аппараты для электрической очистки газов от взвешенных в нем твердых и жидких частиц (аэрозолей) называются электрофильтрами. Применяются трубчатые электрофильтры с осадительными электродами в виде труб и пластинчатые электрофильтры. В центре трубчатого осадительного электрода помещается коронирующий электрод — натянутая проволока

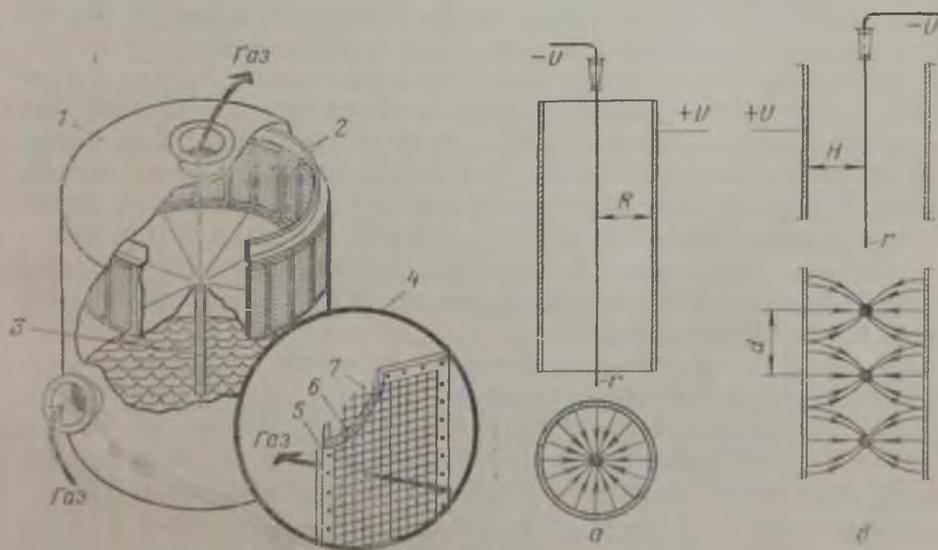


Рис. 4-5. Фильтр с вертикальным полигонным слоем:

1 — корпус фильтра; 2 — фильтрующий слой; 3 — гидрозатвор; 4 — элемент фильтрующего слоя; 5 — прокладка между сетками; 6 — волокно; 7 — сетка.

Рис. 4-6. Схема основных систем сухих электрофильтров:

a — трубчатый электрофильтр; *b* — 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 пластинчатым электродами; *d* — расстояние между электродами.

(рис. 4-6, а). В пластинчатых электрофильтрах осадительными электродами служат пластины (или сетки); коронирующие электроды размещаются между пластинами в виде ряда проволок, находящихся на равных расстояниях друг от друга и от пластин (рис. 4-6, б).

Степень очистки газа в электрофильтрах зависит от напряженности электрического поля E (в В/м), которая в любой точке между коронирующим электродом и стенкой трубчатого электрода выражается уравнением

$$E = \frac{V}{2,3\kappa \lg(R/r)} \quad (4-13)$$

где V — разность потенциалов, В; κ — расстояние от центра трубы до точки измерения напряжения, м; R — радиус трубы, м; r — радиус коронирующего электрода (провода), м.

Из уравнения (4-13) следует, что напряженность поля тем выше, чем ближе данная точка к оси проволоки; максимальная напряженность создается у поверхности коронирующего электрода.

Небольшое пространство возле коронирующего электрода (провода), где собственно и происходит ионизация газа, называется областью короны. В этой области возникают характерные свечения и звук. В области короны движутся положительно и отрицательно заряженные ионы; встречаясь с пылинками, ионы заряжают их. Заряженные пылинки под действием электрического поля движутся к электродам противоположного знака (положительно заряженные — к отрицательному электроду, и наоборот). Коронирующий электрод имеет отрицательный заряд, и от него к стенкам трубы движутся отрицательно заряженные пылинки. Небольшое количество пылинок приобретает в области короны положительный заряд и осаждается на коронирующем электроде. Вне области короны пылинки могут получить только отрицательный заряд и, следовательно, будут двигаться только к стенкам трубы, на которых и осаждается основное количество пыли.

Основной силой в электрофильтре является сила электрического поля, действующая на заряд частиц. Благодаря этому действию частица движется к осадительному электроду. Теоретическая скорость движения (дрейфа) частицы ω радиусом от 1 до 50 мкм может быть рассчитана по уравнению (в м/с)

$$\omega = 0,11E^2r/\mu \quad (4-14)$$

где E — напряженность электрического поля, В/м (или в $\text{кг}^{1/2} \cdot \text{м}^{1/2} / \text{с}$ в системе СГСЕ); r — радиус частиц, м; μ — динамическая вязкость газа, $\text{кг}/(\text{м} \cdot \text{с})$.

Из уравнения видно, что скорость движения частиц радиусом более 1 мкм к осадительному электроду прямо пропорциональна радиусу частицы. Фактическая скорость движения частиц в электрофильтре примерно в 2 раза меньше, чем рассчитанная по уравнению (4-14).

Теоретическая степень улавливания взвешенных частиц в электрофилт্রে, т. е. степень очистки газа, выражается уравнением

$$\eta = 1 - e^{-\omega f} \quad (4-15)$$

где ω — скорость движения частиц в электрическом поле, определяемая по уравнению (4-14), м/с; f — коэффициент, характеризующий геометрические размеры электрофилтра и скорость газа в электрофилтре.

Для трубчатого и пластинчатого электрофилтра и электрофилтра с шестигранными осадительными электродами коэффициент f определяют по формулам

$$\left. \begin{array}{l} \text{для трубчатого электрофилтра} \quad f = \frac{2L}{vR} \\ \text{для пластинчатого электрофилтра} \quad f = \frac{L}{vH} \\ \text{для электрофилтра с шестигранными осадительными электродами} \quad f = \frac{LS}{vQ} \end{array} \right\} \quad (4-16)$$

где L — длина электрического поля, м; v — скорость газа в электрофилтре, м/с; R — радиус трубы, м; H — расстояние между осадительными и коронирующими электродами, м; S — активный периметр осадительного электрода (зависит от его геометрической формы), м; Q — площадь поперечного сечения осадительного электрода, м².

Как электропроводящие, так и неэлектропроводящие частицы обычно осаждаются одинаково хорошо, отдавая при осаждении свои заряды (или воспринимая их). Однако пыль некоторых веществ (например, оксида цинка) плохо воспринимает электрический заряд. Отложение неэлектропроводящей пыли на осадительных электродах ухудшает условия процесса очистки, так как осевший на электроде плотный изолирующий слой пыли препятствует разряду вновь оседающих пылинок. Кроме того, отложение пыли на коронирующих электродах увеличивает их диаметр, ухудшая условия возникновения короны, в связи с этим необходимо регулярное удаление пыли с электродов.

Запыленность газа, входящего в электрофилтр, не оказывает влияния на степень его очистки в электрофилтре (до некоторого предела). Однако при значительном содержании пыли в газе и особенно при большой скорости газового потока в электрофилтре очистка газа ухудшается.

Для электрической очистки газов от огарковой пыли применяются электрофилтры главным образом с пластинчатыми (сетчатыми) осадительными электродами. На старых установках применяются трехпольные электрофилтры типа ОГ-3 (огарковый трехпольный) и ОГ-4, схема которых показана на рис. 4-8.

Корпус 6 электрофилтра выполнен из стали и снаружи покрыт теплоизоляцией. Во внутренней камере электрофилтра расположены три осадительных камеры — пространства, состоящие из осадительных электродов 7 с коронирующими элект-

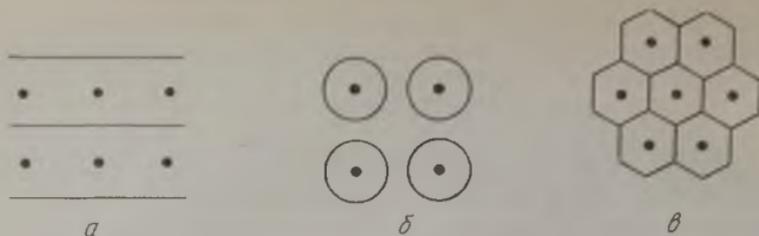


Рис. 4-7. Схемы расположения электродов в электрофильтрах:
а — пластинчатые электрофильтры; *б* — трубчатые электрофильтры; *в* — сотовые электрофильтры.

родами 8 между ними. Осадительные электроды представляют собой решетки из стальной проволоки диаметром 3 мм, натянутой на стальную раму. В каждой камере установлено несколько решеток на расстоянии 250 мм друг от друга. Между ними подвешены ряды коронирующих электродов, изготовленных из нихромовой проволоки диаметром 2 мм; расстояние между этими электродами также 250 мм. Все металлические детали электрофильтра, в том числе осадительные электроды, заземлены.

Коронирующие электроды укреплены на верхней раме 9, соединенной с подвесками 12, которые защищены кварцевыми трубами 13. Для удаления осевшей пыли они встряхиваются специальным механизмом 16; для встряхивания осадительных электродов служит другой механизм с электроприводом 1. При встряхивании электродов осевшая на них пыль падает в бункера 4, откуда периодически или непрерывно удаляется. Очищенный газ движется в электрофильтре горизонтально, последовательно проходя все три осадительных зоны, причем каждая из них, по существу, является отдельным электрофильтром.

Производительность электрофильтра определяется площадью сечения камеры, по которой проходит газ. Размер этой площади указан в обозначении типа электрофильтра. Например, огарковый электрофильтр ОГ-3-8 имеет три поля и площадь для прохода газа, равную 8 м². Отечественная промышленность выпускает электрофильтры типа ОГ-3-8, ОГ-3-16, ОГ-3-20, ОГ-3-30.

Температура газа в огарковом электрофильтре должна быть не ниже 275 и не выше 425 °С. При температуре ниже 275 °С возможна конденсация серной кислоты (обжиговый газ всегда содержит некоторое количество SO₃ и паров воды), которая разрушает детали камеры. При температуре выше 425 °С происходит деформация внутренних металлических деталей электрофильтра.

В последние годы отечественная промышленность стала выпускать унифицированные электрофильтры типа УГТ, предназначенные для очистки газов от пыли на предприятиях химической и нефтехимической промышленности, цветной металлургии и др. Эти электрофильтры оборудованы прутковыми осадительными электродами и коронирующими электродами безрам-

ной конструкции в виде проволочных элементов диаметром 2,5 мм, сохраняющих натянутое положение под действием грузов. В зависимости от высоты электродов электрофильтры УГТ имеют два габарита: электрофильтры первой группы имеют высоту электродов — 7,5 м, а второй группы — 10 м.

Электрофильтры УГТ выпускаются трехпольными с длиной полей 2,5 м и активным сечением 30, 40, 60, 80 м² (первый габарит) 50 и 80 (второй габарит).

Для расширения температурного предела электрофильтр УГТ был реконструирован. Результаты испытаний показали, что такой электрофильтр, установленный для очистки обжигового газа от огарковой пыли, работает устойчиво при температуре до 450°С и обеспечивает степень очистки 99,3%. При этом содержание пыли в газе на выходе из электрофильтра составило 0,09 г/м³.

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

Пыль очень затрудняет работу контактных систем; она засоряет насадку башен и понижает коэффициент теплопередачи в холодильниках кислоты; наиболее мелкая пыль может даже доходить с потоком газа до контактного аппарата. Однако следует учитывать, что повышение степени очистки газа от пыли связано с увеличением затрат на сооружение очистных устройств и расходов по их обслуживанию, вследствие чего в каждом отдельном случае оптимальную степень обеспыливания газа определяют на основе технико-экономических расчетов.

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

Содержание пыли в газе, г/м ³	
начальное, не более	180
конечное	0,05—0,1
Температура газа, °С	350—425
Скорость газа в электрофильтре, м/с	0,5—0,6
Гидравлическое сопротивление циклонов и электрофильтров	
Па	590
мм вод. ст.	60
Расход электроэнергии на очистку 1000 м ³ /ч газа	
кДж	3500
кВт·ч	0,97

Электрофильтры для очистки газа от тумана серной кислоты обычно называют мокрыми электрофильтрами. В зависимости от устройства осадительных электродов мокрые электрофильтры

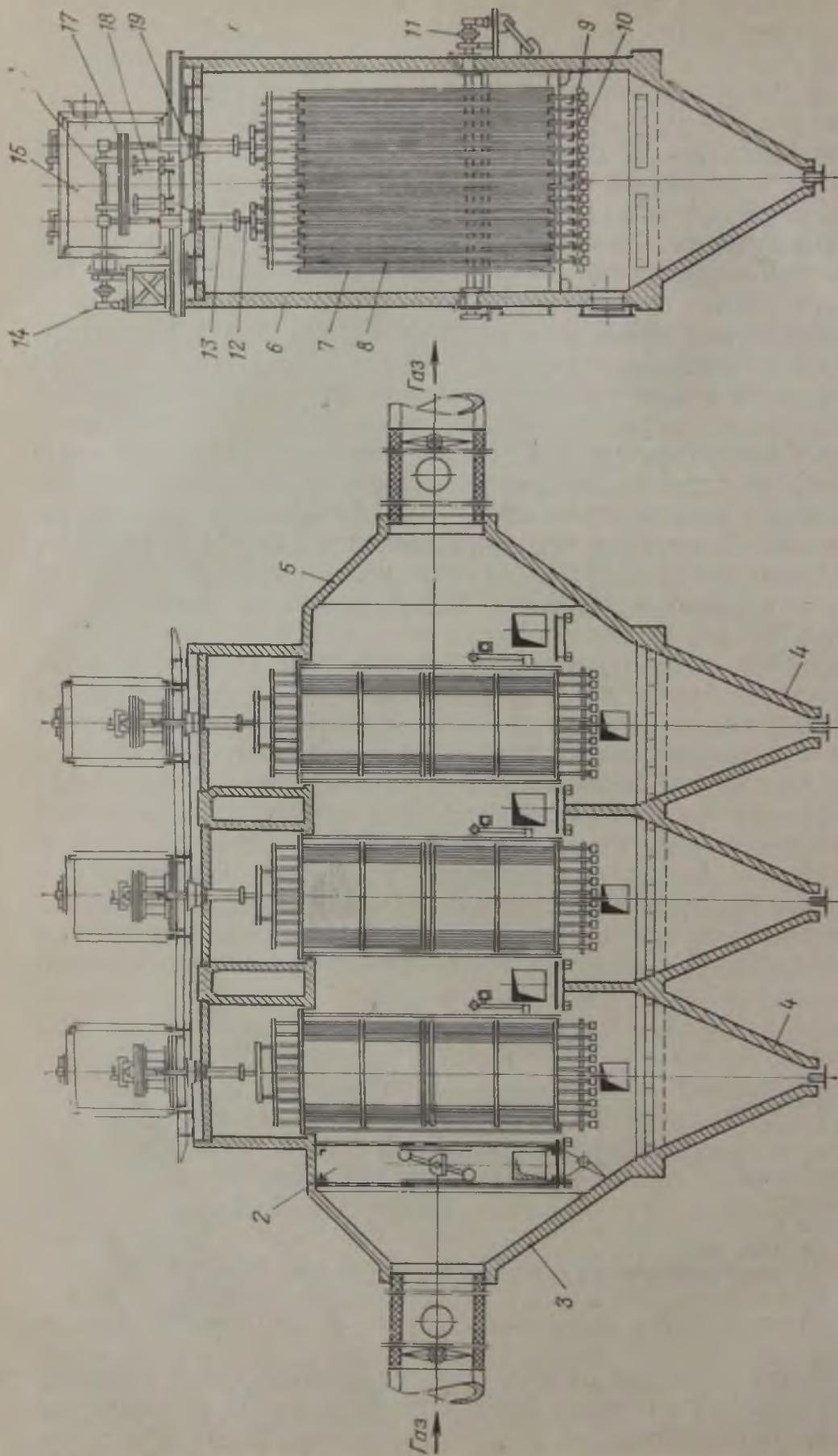


Рис. 4-8. Сухой горизонтальный пластинчатый трехпольный электрофильтр конструкции института «Гипрогазоочистка»:

1 — дроссельный клапан; 2 — газораспределительная решетка с встряхивателем; 3 — диффузор; 4 — бункера; 5 — корпус электрофильтра; 6 — осадительный электрод; 7 — осадительный электрод; 8 — осадительный электрод; 9 — верхняя и нижняя рамы коронирующих электродов; 10 — грузы; 11 — электропривод механизма; 12 — подвеска верхней коронирующей рамы; 13 — кварцевые трубы; 14 — электропривод механизма для встряхивания коронирующих электродов; 15 — изоляторная коробка; 16 — механизм для встряхивания коронирующих электродов; 17 — траверса; 18 — опорные изоляторы; 19 — кварцевые воронки.

подразделяются на пластинчатые, трубчатые и сотовые (рис. 4-7). В сотовых электрофильтрах осадительными электродами являются шестигранные трубы, собранные в пакет в виде сот. Сотовый электрофильтр представляет собой свинцовую камеру, укрепленную на стальном каркасе. Все внутренние части камеры также выполнены из свинца или из тщательно освинцованной стали. Газ входит в камеры снизу и распределяется по ячейкам с помощью специальной распределительной решетки (деревянный освинцованный щит с отверстиями, покрытый слоем кварцевой насадки толщиной 500 мм).

Осадительные электроды — шестигранные трубы длиной 3,5 м — выполнены из листового свинца (диаметр окружности, вписанной в шестиугольник, 250 мм), а коронирующие электроды — в виде стальной освинцованной проволоки диаметром 1,8—2 мм (в сечении имеет вид звездочки). В последнее время широкое распространение получили игольчатые коронирующие электроды. Такие электроды выполняют из кислотостойких сплавов, содержащих титан. Коронирующие электроды подвешены к верхней раме, нижняя рама является направляющей и натяжной. Рама, в свою очередь, подвешена на опорных изоляторах к кварцевой трубе, обогреваемой электрическим током.

В пластинчатых электрофильтрах (см. рис. 4-6, а и б) электрическое поле распределяется неравномерно по сечению камеры. Поэтому при одинаковых размерах пластинчатые электрофильтры имеют меньшую производительность, чем трубчатые и сотовые. Наиболее эффективны сотовые фильтры (в них используется все сечение камеры), на изготовление которых расходуется значительно меньше материала, чем на трубчатые электрофильтры.

Для питания электрофильтров постоянным током высокого напряжения в СССР выпускаются повысительные выпрямительные электроагрегаты типа АИФ, АУФ и АТФ, снабженные полупроводниковыми выпрямительными устройствами. Номинальная мощность питания агрегатов — от нескольких десятков до нескольких сотен киловольтампер. Номинальный вторичный ток агрегата в зависимости от номинальной мощности для современных источников питания составляет 250, 400, 600, 1000, 1600, 2500 МА. Максимальное напряжение, подаваемое агрегатом на электрофильтр, не превышает 80 кВ.

ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ

Производство серной кислоты контактным методом из колчедана состоит в том, что очищенный от пыли обжиговый газ подвергается специальной очистке от примесей, после чего полученный диоксид серы, проходя через катализатор (контактную массу), окисляется до триоксида. Последний, соединяясь с водой, образует серную кислоту. При избытке или недостатке воды получают соответственно водный раствор серной кислоты или олеум.

Процесс окисления SO_2 в SO_3 на катализаторе был открыт еще в 1831 г. Однако широкое промышленное применение контактный метод производства серной кислоты получил лишь спустя 70 лет, когда была установлена причина снижения активности катализаторов — присутствие вредных примесей в обжиговом газе — и разработан метод очистки газа от этих примесей, прежде всего от мышьяка.

Такая очистка применяется и в настоящее время на всех контактных установках, работающих на колчедане и на другом сырье, содержащем мышьяк. Горячий обжиговый газ после очистки от пыли обрабатывают сравнительно низкоконцентрированной и холодной серной кислотой. В этих условиях газ охлаждается и основные нежелательные примеси (серный, мышьяковистый и селенистый ангидриды) образуют туман, который удаляется затем в специальных фильтрах. Полнота очистки от тумана легко контролируется по прозрачности газа.

Принципиальная схема производства серной кислоты из колчедана может быть оформлена различно; на схеме, приведенной на рис. III-1, раскрыто технологическое содержание производства. В частности, видно, что оно представляет собой схему с открытой цепью, т. е. является проточной схемой, где газ последовательно проходит все аппараты. Схема включает 7 основных операций. Операция 1 — обжиг сырья; в процессе обжига содержащийся в флотационном колчедане пирит вступает во взаимодействие с кислородом воздуха по реакции (3-3). В результате образуются диоксид серы, содержащий 12—15% SO_2 , и огарок Fe_2O_3 . Диоксид серы охлаждают с использованием тепла для получения пара (операция 2), а затем освобождают от пыли (операция 3) и подвергают специальной очистке (операция 4 — охлаждение, промывка, сушка). Очищенный SO_2 нагревают теплом отходящих газов (операция 5) и в присутствии катализатора он окисляется до SO_3 (операция 6). После окисления газ охлаждают (операция 5) и направляют на абсорбцию SO_3 98,3%-ной серной кислотой (операция 7). При этом, триоксид серы реагирует с водой, образуя серную кислоту выводят из процесса в качестве готового продукта.

Обжиг сырья с получением обжигового газа (операция 1), охлаждение этого газа (операция 2) и очистка его от пыли (операция 3) являются одинаковыми для производства серной кислоты как контактным, так и нитрозным методами. Последующие операции, показанные на рис. III-1, являются характерными для контактного метода. К ним относятся очистка обжигового газа перед подачей его на катализатор — специальная очистка (глава 5), окисление SO_2 до SO_3 (глава 6), абсорбция SO_3 и получение серной кислоты (глава 7).

По описанной схеме перерабатывается газ, получаемый при обжиге флотационного колчедана и сульфидных руд цветных металлов и содержащий перед контактным аппаратом 4—7,5% SO_2 ; конечная степень превращения 98%. При более низкой концентрации SO_2 не обеспечивается автотермичность процесса.

В последние годы для повышения степени превращения SO_2 на катализаторе и уменьшения выбросов с целью защиты окружающей среды, концентрацию SO_2 в газе поддерживают в пределах 9—10% и осуществляют процесс методом двойного контактирования (стр. 168). В этом случае все приведенные данные, относящиеся к получению обжигового газа и его очистке (операции 1—4 рис. III-1), остаются справедливыми, а процесс окисления SO_2 до SO_3 оформляют так, как это показано на рис. 8-1, для производства серной кислоты из серы.

В процессе развития производства контактной серной кислоты из колчедана были усовершенствованы отдельные аппараты и технологические узлы, увеличена мощность контактных систем, однако принципиальная схема процесса, по существу,

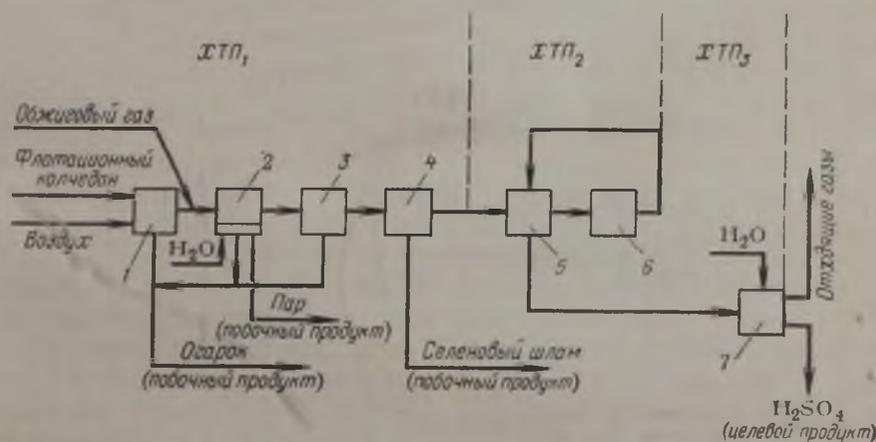


Рис. III-1. Принципиальная схема производства серной кислоты контактным методом из колчедана:

1 — обжиг флотационного колчедана и получение обжигового газа; 2 — охлаждение газа в котле-утилизаторе; 3 — очистка газа от пыли; 4 — промывка и осушка газа; 5 — подогрев газа; 6 — окисление SO_2 в SO_3 на катализаторе; 7 — абсорбция SO_3 с образованием серной кислоты (ХТП₁ — получение SO_2 ; ХТП₂ — окисление SO_2 до SO_3 ; ХТП₃ — получение H_2SO_4).

осталась без изменений. При получении серной кислоты из серы или из сероводорода схема производства существенно упрощается, так как нет необходимости в специальной очистке газа. Еще более упрощается технологическая схема производства серной кислоты при получении ее из концентрированного диоксида серы. Этот процесс состоит только из двух стадий: окисления SO_2 на катализаторе и абсорбции образующегося SO_3 .

Производительность контактных сернокислотных установок и отдельных систем колеблется в широких пределах. Отечественные установки чаще всего состоят из одной или двух систем производительностью 1000 т/сут каждая на колчедане и 1500 т/сут на сере. Основные технико-экономические показатели контактных систем несколько отличаются в зависимости от устройства и состояния отдельных аппаратов и узлов, составляющих систему, стоимости сырья, воды, электроэнергии и т. д.

Глава 5

СПЕЦИАЛЬНАЯ ОЧИСТКА ОБЖИГОВОГО ГАЗА

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ

В очистном отделении газ подвергается обработке для выделения примесей, присутствие которых недопустимо в газе, поступающем в цех производства контактной серной кислоты (остатки пыли, мышьяк, фтор, пары воды и др.), и для извлечения ценных примесей (селен, теллур и др.).

По нормам технологического режима содержание пыли в газе после очистки не должно превышать 100 мг/м³. Для вновь проектируемых заводов предусматривается более тщательная очистка газа от пыли — до 50 мг/м³. Казалось бы, такое содержание пыли невелико. Однако, по подсчетам, при выработке 1000 т/сут серной кислоты масса пыли, уносимой в течение месяца, составляет примерно 3 т. Этого количества достаточно, чтобы вызвать повышение гидравлического сопротивления аппаратов, не рассчитанных на работу с запыленным газом. Поэтому обжиговый газ прежде всего тщательно очищают от пыли.

Основные примеси обжигового газа (As_2O_3 , SeO_2 и др.) находящиеся в газо- и парообразном состоянии, выделяются при промывке газа серной кислотой, имеющей более низкую температуру, чем очищенный газ. Эти примеси частично растворяются в серной кислоте (рис. 5-1), но большая их часть переходит в состав сернокислотного тумана. Кроме SO_2 , обжиговый газ содержит небольшое количество триоксида серы и паров воды, которые при охлаждении газа взаимодействуют с образованием паров серной кислоты. В первой промывной башне (см. рис. 5-6) газ очень быстро охлаждается, при этом пары серной кислоты конденсируются в объеме в виде тумана — мелких взвешенных в газе капель.

Рис. 5-1. Растворимость As_2O_3 в серной кислоте:

1 — при 10 °С; 2 — при 50 °С; 3 — при 96 °С.

Суммарная поверхность капель тумана серной кислоты весьма велика, поэтому в них растворяется большое количество As_2O_3 , SeO_2 и других примесей, выделяющихся из газа вместе с туманом в промывных башнях и электрофилтрах. Тщательная

очистка газа от тумана необходима для выделения не только примесей, отравляющих контактную массу (стр. 150), но и серной кислоты, содержащейся в каплях тумана. При прохождении газа через аппаратуру и трубопроводы этот туман осаждается на стенках, вызывая коррозию. При плохой очистке газа особенно большое количество тумана серной кислоты может выделяться в нагнетателях, так как высокая окружная скорость газа в них благоприятствует выделению мелких капель кислоты. Наиболее разрушительное действие производит туманообразная серная кислота в контактном отделении. Продукты коррозии, образующиеся при взаимодействии серной кислоты с металлом труб контактных аппаратов, подогревателей и теплообменников, увеличивают сопротивление аппаратуры, уменьшают коэффициенты теплопередачи и вызывают отложение твердых корок на первых слоях контактной массы.

В обжиговом газе после промывных башен содержится незначительное количество газообразных мышьяковистого ангидрида (As_2O_3) и диоксида селена (SeO_2). Это объясняется невысоким давлением насыщенных паров этих веществ (табл. 5-1), которое снижается еще более в присутствии сернокислотного тумана в газе, поскольку оба оксида растворяются в серной кислоте.

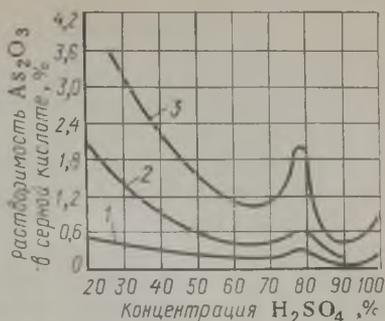


Таблица 5-1. Давление насыщенных паров As_2O_3 и SeO_2

Температура, °С	Давление насыщенного пара As_2O_3		Содержание As_2O_3 , г/м ³	Давление насыщенного пара SeO_2		Содержание SeO_2 , г/м ³
	Па	мм рт. ст.		Па	мм рт. ст.	
50	$9,1 \cdot 10^{-5}$	$6,8 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$9,1 \cdot 10^{-4}$	$6,8 \cdot 10^{-6}$	$4,4 \cdot 10^{-5}$
75	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1,35 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$8,8 \cdot 10^{-4}$
100	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-3}$	0,2	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$
125	0,21	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-2}$	1,7	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$8,2 \cdot 10^{-2}$
150	1,6	$1,2 \cdot 10^{-2}$	0,28	10,8	$8,1 \cdot 10^{-2}$	0,53
200	45	0,34	7,9	280	2,1	13
250	720	5,4	124	2570	26,8	175

Выделение туманообразных примесей

Обжиговый газ охлаждается в двух промывных башнях, из которых первая орошается 50—60%-ной, а вторая 15—25%-ной серной кислотой. Образующийся при этом туман лишь частично (на 30—50%) поглощается в промывных башнях, полностью же он выделяется только в мокрых электрофильтрах.

Для улучшения условий выделения тумана в электрофильтрах понижают температуру газа и уменьшают концентрацию орошающей кислоты во второй промывной и увлажнительной башнях. Относительная влажность газа растет, что приводит к поглощению паров воды каплями тумана и увеличению размера капель. В мокрых электрофильтрах температура газа снижается еще более в результате потерь тепла в окружающую среду. Это способствует возрастанию относительной влажности газа и дальнейшему укрупнению капель тумана.

С увеличением размера капель (частиц) они воспринимают в электрофильтре больший заряд и соответственно с большей силой притягиваются к осадительным электродам. Так, если принять концентрацию серной кислоты в первой промывной башне $C_1=75\%$ H_2SO_4 , а в увлажнительной башне $C_2=5\%$ H_2SO_4 , то в результате увлажнения газа объем капли тумана увеличивается от первоначального объема v_1 до объема v_2 . Содержание H_2SO_4 в капле при этом не изменится, т. е.

$$V_1\rho_1C_1 = V_2\rho_2C_2 \quad (5-1)$$

где ρ_1, ρ_2 — плотность 75%-ной и 5%-ной серной кислоты (Приложение I).

Пользуясь этим равенством, можно найти отношение диаметров частиц

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

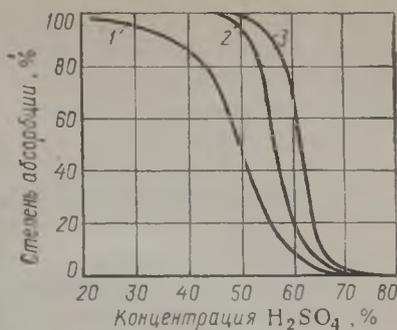
Следовательно, с понижением концентрации кислоты скорость движения капли в электрическом поле возрастает пропорционально увеличению ее размера почти в 3 раза [см. уравнение (4-5)].

В электрофильтрах вместе с туманом серной кислоты из газа выделяются мышьяк, селен, огарковая пыль и другие примеси. Сконденсированная серная кислота вместе с осажденными примесями поступает в сборник кислоты при второй промывной башне, затем передается в сборник кислоты при первой промывной башне.

В начале процесса конденсации паров в объеме в первой промывной башне (при температуре около $150^\circ C$) концентрация кислоты в каплях тумана высокая (85—98% H_2SO_4). По мере охлаждения газа капли поглощают пары воды и концентрация кислоты в них снижается. Однако состояние полного равновесия в этом процессе не достигается, следовательно, в газе после первой промывной башни концентрация H_2SO_4 в каплях тумана несколько выше, чем в орошающей эту башню кислоте. На-

Рис. 5-2. Зависимость степени абсорбции SiF_4 от концентрации и температуры серной кислоты:

1 — при 80 °С; 2 — при 50 °С; 3 — при 20 °С.



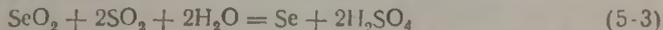
пример, при концентрации кислот, орошающих первую и вторую промывные и увлажнительную башни, равной 63, 35 и 8% H_2SO_4 , концентрация ее в каплях после этих башен составляет соответственно 70, 41 и 12% H_2SO_4 .

Поэтому и концентрация кислоты, вытекающей из мокрых электрофильтров, выше концентрации кислот, орошающих вторую промывную и увлажнительную башни.

Обычно в кислоте, вытекающей из первой промывной башни, содержится до 1% As_2O_3 . При охлаждении такой кислоты до 50 °С часть триоксида мышьяка выпадает в осадок, так как его растворимость в 60%-ной серной кислоте при указанной температуре составляет примерно 0,4% (см. рис. 5-1). Выделяющийся мышьяковый ангидрид отлагается на змеевиках холодильников и стенках сборников и кислотопроводов. В колледане некоторых сортов присутствует большое количество мышьяка, поэтому содержание As_2O_3 в обжиговом газе иногда достигает 300—400 мг/м³, а в промывной кислоте 1,5—2%.

Огарковая пыль полностью выделяется из обжигового газа в очистном отделении. Количество пыли в промывной кислоте зависит от ее содержания в газе после сухого электрофильтра и от того, сколько пыли осаждается в отстойниках и холодильниках кислоты. Поэтому концентрация взвешенных частиц и количество остатка после прокаливания в промывной кислоте колеблется в широких пределах.

Диоксид селена полностью извлекается из газа и растворяется в каплях сернокислотного тумана и в орошающей кислоте. Растворимость SeO_2 в серной кислоте высока и увеличивается с повышением температуры (при 200 °С в 97,7%-ной кислоте растворяется 20% SeO_2). Растворяющийся в серной кислоте SO_2 восстанавливает диоксид селена



Металлический селен осаждается в отстойниках, в холодильниках кислоты, на насадке башен и особенно в мокрых электрофильтрах, где выделяется основное количество сернокислотного тумана.

Присутствующие в обжиговом газе фтористый водород HF и образующийся из него тетрафторид кремния SiF_4 ведут себя различно при промывке газа серной кислотой. Фтористый водород плохо растворяется в кислоте. Лишь в 95%-ной и более H_2SO_4 при температуре ниже 80 °С растворимость HF возрастает настолько, что возможна очистка газа до содержания в

нем 3 мг/м^3 HF. Тетрафторид кремния хорошо растворяется в серной кислоте при концентрации ее менее 60% (рис. 5-2). В более концентрированной серной кислоте растворимость SiF_4 незначительна.

Осушка газа

Во второй промывной и в увлажнительной башнях газ практически полностью насыщается парами воды, поэтому содержание водяных паров в газе, поступающем в сушильную башню, зависит от его температуры и концентрации кислоты, орошающей вторую промывную башню.

Пары воды безвредны для ванадиевой контактной массы, однако их присутствие в газе приводит к конденсации кислоты в теплообменниках контактного отделения и образованию тумана в абсорбционном отделении. При этом возможны большие потери серной кислоты с отходящими газами, так как туман очень плохо улавливается в обычной абсорбционной аппаратуре. Отсюда ясна необходимость тщательной осушки обжигового газа в очистном отделении. Осушка газа производится в насадочных башнях, где пары воды абсорбируются концентрированной серной кислотой, орошающей сушильные башни. Содержание влаги в газе, выходящем из сушильных башен, не должно превышать $0,08 \text{ г/м}^3$ (0,01 объемн. %).

Водяные пары, извлекаемые из газа, вместе с сушильной кислотой передаются в абсорбционное отделение, где из SO_3 получают серную кислоту. Температура газа перед сушильными башнями поддерживается такой, чтобы содержание влаги в газе не превышало количества воды, необходимого для образования в абсорберах серной кислоты заданной концентрации.

При абсорбции паров воды и других газов в башнях с насадкой поглощение газов происходит на поверхности насадки, орошаемой жидким абсорбентом: чем больше поверхность насадки, тем полнее и быстрее протекает абсорбция. Однако с увеличением поверхности насадки возрастают размеры абсорбционных башен и повышается их стоимость. В связи с этим большое значение имеют способы повышения эффективности абсорбционного процесса при минимальной поверхности насадки. В частности, этого можно достичь путем увеличения коэффициента абсорбции, который в большой степени зависит от скорости газа.

Коэффициент абсорбции [в $\text{кг}/(\text{ч} \cdot \text{Па})$, или в $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{мм рт. ст.})$] рассчитывают по уравнению

$$K = K_0 \omega^m \quad (5-4)$$

где K_0 — константа, численно равная коэффициенту абсорбции при скорости газа 1 м/с ; ω — фиктивная скорость газа в башне (без учета наличия в ней насадки), м/с ; m — коэффициент, равный 0,5 при ламинарном потоке и 0,8 при турбулентном потоке.

При увеличении скорости газа повышается интенсивность абсорбции. Например, при возрастании скорости газа вдвое

коэффициент абсорбции увеличивается в 1,75 раза, поэтому производительность абсорбционных башен может быть значительно повышена при увеличении количества газа, пропускаемого через них за единицу времени. Однако с увеличением количества газа возрастают унос брызг и гидравлическое сопротивление башни, что в большинстве случаев является основным препятствием для повышения производительности существующих абсорберов.

Повышение гидравлического сопротивления абсорбционных башен при увеличении скорости (объема) проходящего газа выражается уравнением

$$\Delta P_2 = \Delta P_1 (\omega_2/\omega_1)^2 \quad (5-5)$$

где ΔP_1 , ΔP_2 — гидравлическое сопротивление башни при скорости газа соответственно ω_1 и ω_2 , Па; ω_1 , ω_2 — скорость газа в насадке, м/с.

Из уравнения (5-5) следует, что при увеличении скорости прохождения газа в башне в 2 раза ее гидравлическое сопротивление возрастет в 4 раза.

Ниже приведены значения константы K_0 абсорбции паров воды серной кислотой при 50°C:

Концентрация H_2SO_4 , %	80	85	90	93	95	97	98
$K_0 \cdot 10^4$ при давлении							
в Па	1,9	2,2	2,5	2,6	2,8	2,9	3,0
в мм рт. ст.	250	300	330	350	370	390	400

При изменении температуры в пределах 10°C величина K_0 меняется незначительно. С повышением концентрации серной кислоты константа абсорбции возрастает; одновременно за счет уменьшения давления насыщенных паров воды над серной кислотой увеличивается движущая сила абсорбции. Благодаря этому поверхность насадки в сушильной башне может быть уменьшена.

Ниже приведены результаты расчета необходимой поверхности F насадки в сушильной башне при различной концентрации орошающей серной кислоты (расчет сделан для газа, содержащего 7% SO_2 , при скорости газа в насадке башни 0,6 м/с и производительности контактной системы 1 т/ч серной кислоты):

Концентрация H_2SO_4 , %	90	91	92	93	95	97	98
Поверхность насадки F , м ²	1500	1350	1240	1196	1114	1072	1030

Из приведенных данных видно, что при повышении концентрации серной кислоты до 93% поверхность насадки, необходимая для осушки газа, уменьшается, а дальнейшее повышение концентрации кислоты не оказывает значительного влияния на уменьшение размеров сушильной башни. В то же время количество моногидрата, передаваемого из абсорбционного в сушильное отделение для повышения концентрации сушильной кислоты, значительно возрастает [см. уравнение (7-2)]. В свя-

Таблица 5-2. Потери SO_2 при осушке

Показатели	Концентрация сушильной кислоты, % H_2SO_4		
	93	96	97
Потери SO_2 , % от выработки при температуре кислоты:			
40 °С	0,55	1,0	3,3
50 °С	0,51	0,92	2,92
60 °С	0,37	0,64	2,22
Количество H_2SO_4 , передаваемое в сушильные башни, кг/т продукционной кислоты	2140	3550	10880

зи с этим увеличивается расход электроэнергии и потери SO_2 с отходящими газами.

При осушке обжигового газа серной кислотой в сушильных башнях происходит частичная абсорбция диоксида серы. Данные о растворимости SO_2 в воде, серной кислоте и олеуме приведены в Приложении IX.

Выходящая из сушильной башни серная кислота содержит SO_2 и используется для разбавления кислоты, орошающей моногидратный абсорбер. В него поступают газы, содержащие лишь следы SO_2 , поэтому здесь происходит десорбция (выделение) диоксида серы. Выделившийся SO_2 уходит с отходящими газами в атмосферу, т. е. теряется.

Потери диоксида серы, обусловленные его растворением в серной кислоте, увеличиваются с повышением концентрации кислоты, орошающей сушильную башню, и с понижением ее температуры, так как в этих условиях возрастает растворимость SO_2 в серной кислоте. Для повышения же концентрации сушильной кислоты требуется подавать больше моногидрата в сушильную башню и, следовательно, возвращать больше кислоты в моногидратный абсорбер.

В табл. 5-2 приведены потери SO_2 при различных концентрациях и температурах сушильной кислоты.

Из табл. 5-2 следует, что при повышении концентрации сушильной кислоты от 93 до 97% H_2SO_4 потери SO_2 увеличиваются в 6 раз, а при понижении температуры с 60 до 40 °С — примерно в 1,5 раза.

Для уменьшения потерь SO_2 с сушильной кислотой на некоторых установках имеется дополнительная (воздушная) башня, которую орошают сушильной кислотой, передаваемой в моногидратный абсорбер. При пропускании через башню воздуха диоксид серы удаляется из сушильной кислоты, т. е. происходит десорбция SO_2 . Воздух, содержащий десорбированный диоксид серы, направляют в газоход перед первой сушильной башней. Таким образом, SO_2 возвращается в систему. При этом концентрация SO_2 в газе несколько понижается. Однако это не вы-

зывает последующих осложнений, так как содержание SO_2 в газе перед сушильными башнями всегда выше, чем требуется для оптимального процесса контактирования.

Образование тумана в сушильной башне

При поглощении паров воды серной кислотой выделяется большое количество тепла, что также может приводить к образованию тумана серной кислоты, который уносится газовым потоком в аппаратуру, установленную после башен, и вызывает ее коррозию.

Механизм образования тумана в сушильной башне можно представить следующим образом. В процессе осушки газа одновременно с абсорбцией паров воды серной кислотой происходит испарение кислоты, пары которой переходят в состав газа. Осушаемый газ содержит до 40 г/м^3 паров воды и незначительное количество паров H_2SO_4 . Концентрация серной кислоты в парах низкая, давление насыщенного пара над серной кислотой низкой концентрации ничтожно, поэтому практически все пары переходят в туман. Расчет количества тумана, образующегося в сушильных башнях, сводится к определению количества серной кислоты, испаряющейся в сушильной башне, которое может быть найдено по уравнениям абсорбции. Коэффициент десорбции (испарения) паров серной кислоты может быть установлен по значениям K_0 для паров воды (стр. 113); указанные величины K_0 следует умножить на 0,43 (соотношение коэффициентов диффузии паров H_2SO_4 и паров H_2O в воздухе).

С повышением температуры кислоты, орошающей сушильную башню, количество образующегося тумана увеличивается, поскольку при этом возрастает давление насыщенного пара. В табл. 5-3 показано изменение содержания тумана в газе после сушильных башен контактных сернокислотных систем в зависимости от температуры и концентрации сушильной кислоты.

При орошении сушильной башни 90%-ной серной кислотой при температуре 60°C содержание тумана в газе составляет 2 мг/м^3 , а при повышении концентрации кислоты до 95% H_2SO_4 оно становится равным 11 мг/м^3 , т. е. в 2 раза превышает установленную норму (5 мг/м^3).

Таблица 5-3. Содержание тумана серной кислоты в газе после сушильных башен (в мг/м^3)*

Концентрация сушильной кислоты, % H_2SO_4	Температура, $^\circ\text{C}$			
	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

Если в системе последовательно установлены две сушильные башни, то первая из них (по ходу газа) обычно орошается 90—92%-ной серной кислотой, следовательно, возможность образования тумана в этой башне практически исключается. Вторую сушильную башню орошают 93—95%-ной серной кислотой, возможность образования в ней тумана также мала, потому что содержание паров воды в газе, поступающем в эту башню, весьма незначительно. Следовательно, количество тепла, выделяющегося при абсорбции водяных паров, здесь меньше, чем в первой сушильной башне; разность температур кислоты и газа также значительно ниже.

Из сказанного выше следует, что для выбора оптимального режима процесса осушки газа надо учитывать ряд факторов. С повышением концентрации сушильной кислоты требуется меньшая поверхность насадки (положительный фактор), но при этом увеличивается количество моногидрата, передаваемого в сушильные башни, возрастают потери SO_2 , усиливается образование тумана, а также повышается температура замерзания получаемой кислоты и др. (отрицательные факторы). При повышении температуры сушильной кислоты снижаются потери SO_2 , уменьшается необходимая поверхность теплообмена в холодильниках кислоты (положительные факторы), но увеличивается поверхность насадки, усиливаются коррозия труб в кислотных холодильниках и образование тумана и т. д. (отрицательные факторы).

Учитывая все эти закономерности, оптимальную концентрацию кислоты, поступающей на орошение первой сушильной башни, следует принять в пределах 91—93%, а на орошение второй (или первой, если вторая отсутствует) — 93—95% H_2SO_4 ; температуру кислоты, орошающей эти башни, рекомендуется поддерживать в пределах 40—50°C.

Очистка обжигового газа без образования тумана

Сложность схемы очистки газа (см. рис. 5-6) в значительной мере обусловлена тем, что основные примеси обжигового газа превращаются в туман, который затем выделяется в электрофильтрах. Поэтому большой практический интерес представляют способы очистки обжигового газа от примесей без перевода их в туманообразное состояние. Эти способы можно разделить на две группы. К первой из них относится охлаждение газа путем обработки его серной кислотой в условиях, при которых примеси абсорбируются в парообразном состоянии поверхностью серной кислоты без образования тумана (абсорбционный способ). Ко второй группе относятся способы очистки путем адсорбции примесей твердыми поглотителями при высокой температуре без промывки и охлаждения газа.

Чтобы наглядно представить себе сущность абсорбционного способа очистки, рассмотрим процесс охлаждения газа, имею-

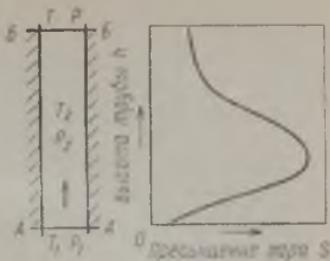
Рис. 5-3. Конденсация паров в трубе, охлаждаемой снаружи.

щего температуру T_1 и содержащего пары вещества, давление которых равно p_1 (рис. 5-3). При движении газа вдоль более холодной поверхности, например, по охлаждаемой снаружи трубе (температура T_2 , давление паров p_2), на участке от сечения AA до сечения BB температура газа в результате теплообмена снизится до T . При этом часть паров сконденсируется и давление их станет равным p . В данном случае протекают два самостоятельных процесса — теплоотдача (охлаждение газа) и массоотдача (конденсация паров). Соотношение скоростей этих процессов таково (стр. 92), что вначале конденсация идет как бы медленнее процесса теплоотдачи, поэтому пересыщение пара S [уравнение (4-1)] сначала возрастает, достигает максимального значения в определенном сечении трубы, затем уменьшается. Если пересыщение пара становится критическим $S_{кр}$, то пары конденсируются в объеме с образованием тумана.

Из уравнения (4-3) следует, что пересыщение пара тем больше, чем интенсивнее охлаждается газ, т. е. чем ниже температура T_2 . Отсюда следует, что при соответствующей скорости охлаждения (т. е. при определенном значении T_2) можно создать условия, в которых пересыщение пара будет ниже критической величины в течение всего процесса очистки. Следовательно, туман не будет образовываться и пары сконденсируются на поверхности трубы.

Такие условия можно создать и в башне с насадкой, орошаемой жидкостью. Это подтверждается результатами опытов, представленными на рис. 5-4. Горячий газ, содержащий 0,5% паров H_2SO_4 (22 г/м^3), обрабатывали более холодной 95%-ной серной кислотой в аппарате-промывателе (охлаждение и промывание газа). При проведении опытов определяли общее содержание паров серной кислоты в газе до и после промывателя при различной температуре охлаждающей кислоты.

При низкой температуре кислоты одновременно с конденсацией паров H_2SO_4 на поверхности наблюдалась их конденсация и в объеме с образованием тумана. Чем ниже температура кислоты в промывателе, тем меньше содержание паров и больше тумана серной кислоты в газе после его промывки. Например, при 100°C общее содержание H_2SO_4 в газе после промывателя в виде паров и тумана составляет 14 г/м^3 , т. е. из газа выделяется 36% H_2SO_4 (см. рис. 5-4), в том числе около $0,4 \text{ г/м}^3$ в виде паров H_2SO_4 , остальное — туман. При 120°C общее содержание H_2SO_4 в газе составляет уже 7 г/м^3 , из них $1,2 \text{ г/м}^3$ в виде паров. Наконец, при 139°C туман вовсе не образуется и содержание H_2SO_4 в газе становится минимальным (соответствует дав-



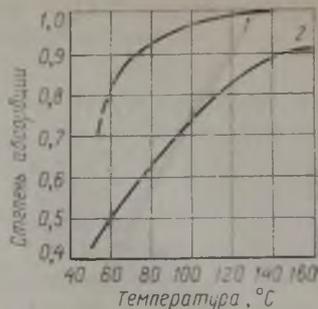
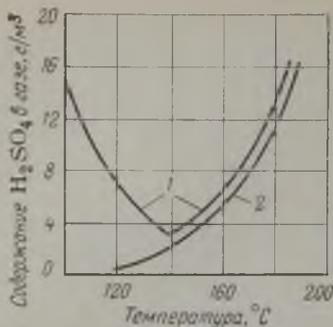


Рис. 5-4. Содержание паров H_2SO_4 в газе после промывателя при различной температуре 95%-ной серной кислоты (считая на объем газа, приведенного к нормальным условиям):

1 — данные опыта; 2 — парциальное давление насыщенного пара H_2SO_4 .

Рис. 5-5. Зависимость степени абсорбции SeO_2 и As_2O_3 от температуры промывной кислоты:

1 — SeO_2 ; 2 — As_2O_3 .

лению насыщенного пара H_2SO_4). В случае дальнейшего повышения температуры в газе присутствуют только пары H_2SO_4 , количество которых увеличивается, так как при подъеме температуры возрастает давление насыщенных паров H_2SO_4 над серной кислотой.

Если охлаждать газ в трубчатом газовом холодильнике, условия не изменятся. При этом внутренняя поверхность труб покроется пленкой конденсата серной кислоты и газ будет охлаждаться вследствие соприкосновения с поверхностью более холодной серной кислоты, т. е. так же, как в описанном выше аппарате-промывателе.

При одновременном присутствии в газе паров H_2SO_4 , As_2O_3 и SeO_2 степень абсорбции мышьяковистого ангидрида и диоксида селена из газа увеличивается с повышением температуры промывной кислоты и не имеет максимума (рис. 5-5). Это объясняется следующим. Пары As_2O_3 и SeO_2 хорошо поглощаются серной кислотой и растворяются в ней, но при низкой температуре кислоты образуется туман серной кислоты (в результате конденсации паров H_2SO_4 в объеме), обладающий огромной поверхностью. Пары As_2O_3 и SeO_2 абсорбируются поверхностью капель серной кислоты и растворяются в ней, в результате степень абсорбции паров орошающей серной кислотой становится незначительной. С повышением температуры степень абсорбции паров As_2O_3 и SeO_2 возрастает, а возможность образования тумана уменьшается. Даже при значительном увеличении температуры (до 200°C) степень абсорбции остается высокой, так как давление насыщенных паров As_2O_3 и SeO_2 над серной кислотой невелико.

Таким образом, при достаточно высокой температуре кислоты, орошающей промывную башню, можно вести процесс очист-

ки газа в условиях, при которых пары серной кислоты будут конденсироваться на поверхности насадки башни без образования тумана, а мышьяковистый ангидрид и диоксид селена будут абсорбироваться орошающей кислотой. При постепенном понижении температуры поверхности насадки в башне примеси могут быть практически полностью выделены из газа.

Примеси из обжигового газа могут быть выделены адсорбцией их твердыми поглотителями. Для этого обжиговой газ пропускают при 350—400 °С через пористые сорбенты, поглощающие мышьяковистый ангидрид из газа. Пары серной кислоты и SeO_2 лишь незначительно поглощаются адсорбентом, что не имеет большого значения, так как эти примеси не оказывают влияния на активность ванадиевого катализатора и присутствие их в газе, направляемом в контактные аппараты, допустимо.

Хорошим адсорбентом мышьяковистого ангидрида является силикагель, практически полностью поглощающий As_2O_3 из обжигового газа и утрачивающий адсорбционную способность лишь после накопления в нем 5% мышьяка. Такой же адсорбционной способностью обладают более дешевые сорбенты — искусственные цеолиты (примерный состав $10 \text{SiO}_2 \cdot 0,5 \text{Al}_2\text{O}_3$). При 350 °С, объемной скорости 1000 ч⁻¹ и содержании в газе 1 г/м³ мышьяковистого ангидрида цеолиты поглощают 5—7% As_2O_3 от массы сорбента, если вести адсорбцию до проскока 10% этой примеси.

В настоящее время в качестве адсорберов стремятся использовать такие вещества, которые поглощают не только мышьяк, но и селен, фтор и другие примеси обжигового газа.

После сухой очистки обжигового газа его температура равна 350—400 °С, поэтому перед подачей газа в контактный аппарат требуется лишь незначительный подогрев. В этом заключается большое преимущество адсорбционного метода очистки газа.

ОЧИСТНОЕ ОТДЕЛЕНИЕ СОВРЕМЕННОГО КОНТАКТНОГО ЗАВОДА

Схема очистки

Очищенный от пыли обжиговой газ (рис. 5-6) поступает в первую промывную башню 1, орошаемую 50—60%-ной серной кислотой. При этом газ охлаждается, а основные его примеси (SO_3 , As_2O_3 , SeO_2 , TeO_2 и Re_2O_7) превращаются в туман, небольшая часть которого абсорбируется орошающей кислотой в этой же башне. Далее газ направляется во вторую промывную башню 2, орошаемую 15—25%-ной серной кислотой. Здесь происходит дальнейшее охлаждение газа и дополнительно выделяется туман. Большая его часть (около 95% от содержания в газе после второй промывной башни) осаждается в первой ступени электрофильтров 3 и в газе остаются лишь наиболее мелкие капли тумана.

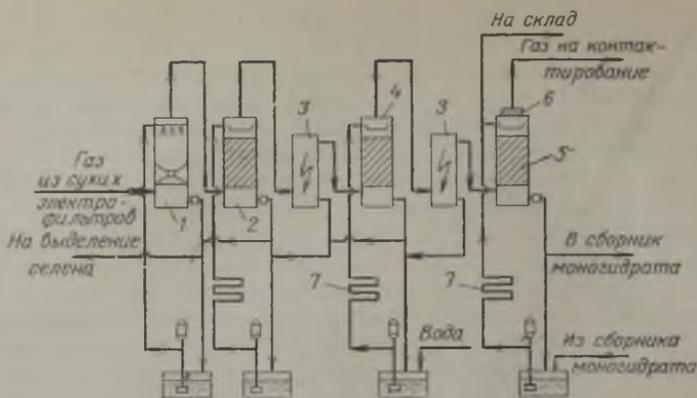


Рис. 5-6. Схема очистного отделения:

1 — первая промывная башня; 2 — вторая промывная башня; 3 — мокрые электрофильтры; 4 — увлажнительная башня; 5 — сушильная башня; 6 — фильтр; 7 — холодильники кислоты.

Чтобы улучшить условия осаждения тумана во второй ступени электрофильтров 3, газ подают в увлажнительную башню 4, орошаемую 5%-ной серной кислотой. При этом повышается относительная влажность газа и увеличиваются размеры капель тумана в результате поглощения ими паров воды. С увеличением размера капель возрастает их заряд и повышается скорость движения в электрическом поле. При отсутствии увлажнительной башни требуется установка более мощных электрофильтров.

Газ, освобожденный от тумана, но содержащий большое количество паров воды, поступает в сушильную башню 5, орошаемую 93—95%-ной серной кислотой. В этой башне серная кислота разбавляется вследствие поглощения водяных паров. Осушенный газ направляют нагнетателем в последующую аппаратуру.

Брызги серной кислоты, увлекаемые газовым потоком из верхней части башни, отделяются от газа в фильтре 6.

Кислота, орошающая промывные башни, нагревается горячим обжиговым газом. В сушильной башне нагревание кислоты происходит за счет тепла, выделяющегося при абсорбции паров воды серной кислотой. Для охлаждения кислоты, орошающей башни, установлены холодильники 7.

В первой промывной башне осаждается также основное количество селена и пыли, еще остающейся в газе после сухих электрофильтров. Эта пыль переходит в орошающую кислоту, загрязняя ее. Часть кислоты после первой промывной башни направляют на извлечение селена и пыли, образующих шлам (стр. 136).

Концентрация серной кислоты, орошающей промывные башни, повышается за счет поглощения SO_3 , присутствующего в об-

жиговом газе. Поэтому для поддержания заданной концентрации H_2SO_4 в сборник при увлажнительной (или второй промывной) башне непрерывно подается вода. Образующийся при этом избыток кислоты перетекает в сборник кислоты второй промывной башни и концентрация кислоты, орошающей эту башню, понижается до нужного предела. Из цикла второй промывной башни избыток кислоты перетекает в сборник при первой промывной башне; в результате сохраняется требуемая концентрация кислоты, орошающей башню 1. Описанная схема обеспечивает полное связывание серного ангидрида, поступающего с обжиговым газом.

Избыток кислоты, накапливающейся в цикле первой промывной башни, передают на склад готовой продукции, где ее «укрепляют», т. е. повышают концентрацию до 75 или 92,5% H_2SO_4 добавлением олеума или моногидрата, и отправляют потребителю как кислоту башенную или кислоту контактную техническую (см. табл. 1-3).

Конденсат из мокрых электрофильтров присоединяется к кислоте, орошающей башни 2 и 4. Газ, направляемый в первую промывную башню, содержит фтор в виде HF. Последний реагирует с SiO_2 футеровки и насадки, образующийся при этом SiF_4 растворяется в серной кислоте и выводится из системы вместе с кислотой первой промывной башни.

При работе на печах КС содержание SO_3 в обжиговом газе невелико (см. рис. 3-5). Количество кислоты, выходящей из промывного отделения, составляет около 1% общей производительности установки, поэтому концентрация SiF_4 в кислоте промывных башен (а следовательно, и парциальное давление) повышается настолько, что часть SiF_4 уносится газом в контактное отделение. Тетрафторид кремния отравляет контактную массу и снижает общую степень превращения. Так, по данным одного завода, оборудованного печами КС, содержание SiF_4 в пересчете на фтор в кислоте первой и второй промывных башен достигало 1,1 и 2,3 г/л. В течение 6 мес. работы активность контактной массы первого слоя снизилась настолько, что ее пришлось заменить новой.

Для снижения содержания фтористых соединений в кислоту промывного отделения вводят кислоту из абсорбционного отделения с тем, чтобы ее количество, выводимое из промывного отделения, составляло 3—5% общей производительности установки.

Аппаратура очистного отделения

Первая промывная башня. В первой промывной башне газ охлаждается от 350—400 до 80—90 °С, здесь же улавливается основное количество пыли, остающееся в газе после сухих электрофильтров, и частично мышьяк, селен и другие примеси,

а также происходит частичное поглощение тумана серной кислоты.

Первая промывная башня (рис. 5-7) представляет собой полый стальной цилиндр 1 (корпус), выложенный изнутри листовым свинцом толщиной 3—5 мм или другим кислотостойким материалом (полиизобутилен, фаолит и др.). Башня также футерована кислотоупорной керамикой; толщина футеровки в нижней части 250—300 мм, в верхней 150—200 мм. 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.

Орошающая кислота подается насосом в кольцевые коллекторы, расположенные на крышке башни. Из коллекторов кислота поступает в распылители 2 (число распылителей от 12 до 20). В некоторых случаях распылители размещают также и на боковой поверхности башни.

Устройство распылителя кислоты показано на рис. 5-8. Кислота под давлением поступает по касательной в головку распылителя и с большой скоростью выходит из центрального отверстия в виде мелких капель, образующих конусообразную струю. Общая поверхность капель кислоты очень велика, что обеспечивает тесный контакт жидкости с газом и тщательную его промывку.

За счет большой скорости газа в узком отверстии нижней части башни серная кислота, стекающая с боковой поверхности башни и падающая при распылении в виде брызг, поддерживается во взвешенном состоянии. При этом создаются условия, характерные для провальных тарелок, когда жидкость накап-

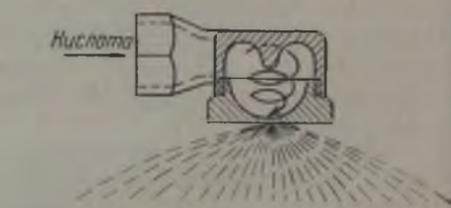
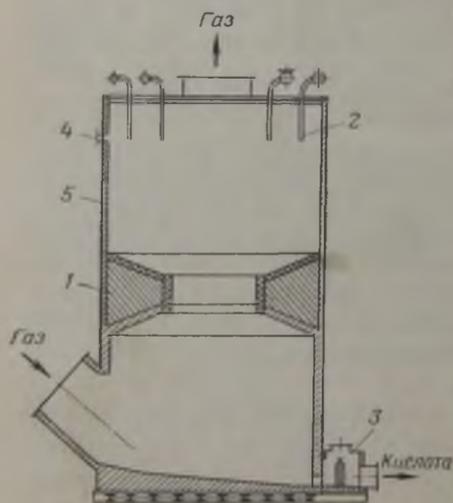


Рис. 5-8. Центробежный распылитель.

Рис. 5-7. Полая промывная башня: 1 — корпус; 2 — распылители кислоты; 3 — коробка со штуцером для отвода кислоты; 4 — смотровое стекло; 5 — футеровка.

Рис. 5-9. Промыватель Вентури:

1 — труба Вентури; 2 — брызгоуловитель; 3 — форсунка.

ливается в «кипящем» состоянии до определенного предельного количества, превышающего напор газа, и затем проваливается. В таких условиях в промывной башне обеспечивается интенсивное охлаждение газа и хорошая его промывка.

Загрязнения, вымываемые из газа орошающей кислотой, частично осаждаются в кислотопроводах и в распылителях, поэтому периодически распылители очищают. Обычно устанавливают две секции распылителей, каждая из которых подключена к отдельному насосу. Когда одна из секций работает, другая находится в резерве. Благодаря этому можно ремонтировать и чистить распылители и кислотопроводы, не прекращая промывку газа в башне.

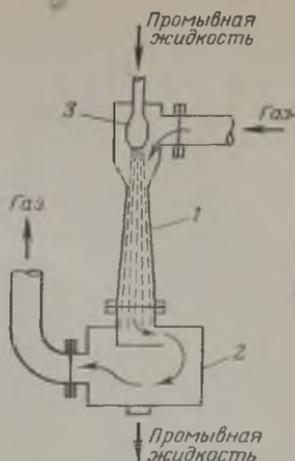
Мелкие брызги кислоты увлекаются газовым потоком и уносятся во вторую промывную башню. Это осложняет работу очистного отделения, особенно, если первая промывная башня орошается серной кислотой повышенной концентрации. Поэтому в полых башнях скорость газа подбирают в соответствии с тонкостью его распыления в устройстве, установленном для разбрызгивания кислоты.

Одновременно с конденсацией паров серной кислоты в первой промывной башне улавливается некоторое количество примесей. Часть мышьяка и селен осаждаются вместе с шламом в холодильниках кислоты, а часть их растворяется в кислоте.

На некоторых зарубежных заводах вместо первой промывной башни установлен промыватель Вентури (рис. 5-9). Жидкость, подаваемая в промыватель, дробится на очень мелкие капли с большой суммарной поверхностью, что обеспечивает хорошее соприкосновение газа с жидкостью.

Вторая промывная башня. Во второй промывной башне происходит охлаждение газа от 80—90 до 30—40 °С, частичная абсорбция туманообразной серной кислоты, не поглощенной в первой башне, а также частичное улавливание мышьяка, селена и других примесей, оставшихся в газе после первой башни.

По устройству вторая промывная башня отличается от первой. Стальной корпус 1 башни также выложен свинцом или другим кислотостойким материалом и футерован кислотоупорной керамикой 2 (рис. 5-10). Для лучшего соприкосновения газа с орошающей кислотой башня заполнена насадкой 3 из фарфоровых или керамических колец. В нижней части башни уложены крупные кольца размером 120—150 мм, а верхней — более мелкого размера 50—80 мм.



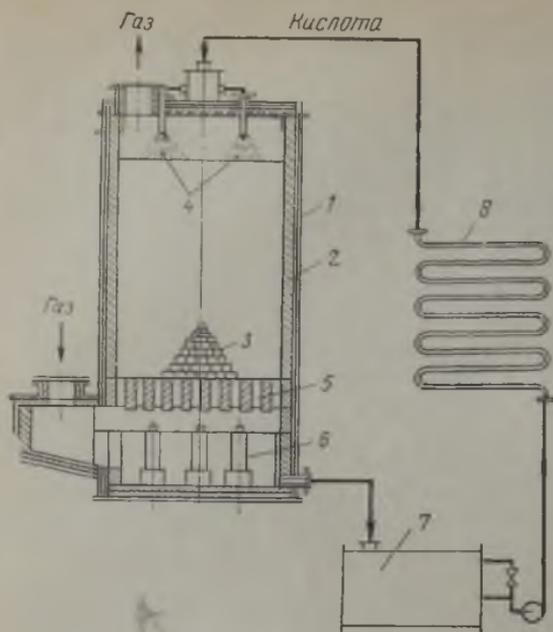


Рис. 5-10. Вторая промывная башня:

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

Обычно кольца укладывают правильно в шахматном порядке. Вверху оставляют незаполненное насадкой пространство высотой около 1 м, где размещаются распылители кислоты 4. Насадка опирается на колосниковую решетку 5 из керамических или андезитовых плит, установленных на столбиках 6. Газ поступает в башню через нижнюю входную

коробку, проходит 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 устанавливают такие же распылители, как и в первой промывной (см. рис. 5-8) или сушильной башне (см. рис. 5-18). Кислота собирается в нижней части башни и вытекает из нее через нижний штуцер.

На большинстве заводов кислота, вытекающая из башни при 40—50 °С, охлаждается до первоначальной температуры в холодильнике и вновь подается насосом на орошение той же башни. Для перекачивания циркулирующей кислоты устанавливают два насоса с самостоятельными кислотопроводами.

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

Размеры промывных башен колеблются в широких пределах и зависят от производительности контактного серноокислотного завода.

Плотность орошения промывных башен составляет 10—15 м³/ч на 1 м² сечения башни.

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 режима работы очистного отделения [уравнение (6-9)]. Обычно поддерживают такой режим работы, чтобы эта концентрация составляла 50—60% H_2SO_4 .

С повышением температуры газа на выходе из первой промывной башни и при достаточной плотности орошения количество водяных паров, уносимых газом, увеличивается и концентрация кислоты в этой башне возрастает. Одновременно повышается температура кислоты, вытекающей из башни; при этом расход воды на охлаждение кислоты в холодильниках до нужной начальной температуры уменьшается вследствие увеличения разности температур кислоты и охлаждающей воды. С понижением концентрации кислоты, орошающей первую промывную башню, количество паров воды, уносимых газом, увеличивается. Соответственно возрастает количество тепла, выделяющееся во второй промывной башне в результате конденсации паров.

Если поверхность холодильников кислоты при второй промывной башне не рассчитана на отвод повышенного количества тепла, то температура газа после второй башни увеличится.

На некоторых сернокислотных установках отсутствуют сухие электрофилтры, и газ после грубой очистки от пыли в циклоне 1 (рис. 5-11) направляется в аппарат Пибоди 2 (рис. 5-12), в котором выделяется оставшаяся в газе пыль и проходят те же процессы, что и в первой и второй промывных башнях (см.



Рис. 5-11. Схема очистного отделения контактной системы с аппаратом Пибоди:

1 — циклон; 2 — аппарат Пибоди; 3 — отстойник; 4 — сборник; 5 — холодильник кислоты; 6 — мокрый электрофильтр.

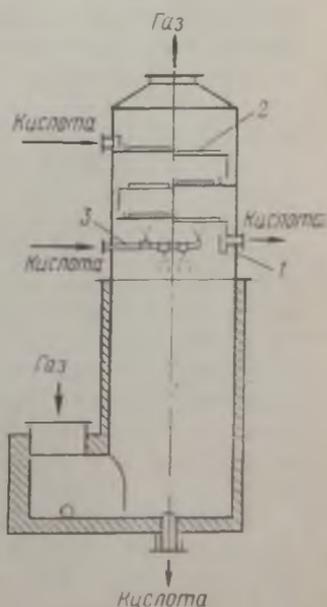


Рис. 5-12. Аппарат Пибоди:

1 — гидрозатвор; 2 — тарелки; 3 — брызгалы.

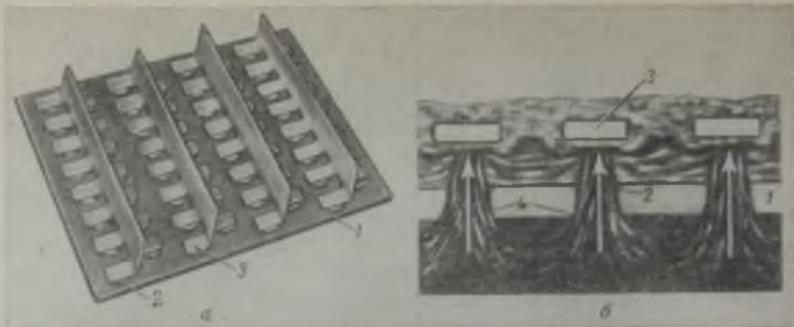


Рис. 5-13. Схема устройства (а) и работы (б) тарелок в аппарате Пибоди: 1 — тарелка; 2 — отверстие в тарелке; 3 — отбойник тарелки; 4 — поток газа и жидкости.

рис. 5-6). Кроме того, в аппарате Пибоди создаются условия, способствующие укрупнению капель тумана, поэтому в схеме, показанной на рис. 5-13, предусмотрена только одна ступень мокрых электрофильтров вместо обычных двух ступеней (см. рис. 5-6). Таким образом, применение аппарата Пибоди позволяет значительно упростить технологическую схему процесса. Однако при этом исключается возможность извлечения селена из промывной кислоты и возникают трудности, связанные с выделением шлама. Последнее обусловлено тем, что в газе после циклона остается большое количество пыли, которая вымывается из газа промывной кислотой (20—40 кг/т продукционной серной кислоты).

В аппарате Пибоди (см. рис. 5-12) протекают те же процессы, что в обеих промывных башнях. Газ входит в газовую коробку и проходит снизу вверх. Сверху форсунками разбрызгивается серная кислота (примерно так же, как и в первой промывной башне). Затем газ проходит через несколько полок с тарелками; тарелки (см. рис. 5-6) имеют отверстие, над которыми расположены отбойники (брызгала) 7. Капли тумана серной кислоты, образующиеся при охлаждении газа, встречаются на своем пути отбойники и частично осаждаются на них. С увеличением числа полок и уменьшением диаметра отверстия полнота выделения тумана повышается; однако при этом растет гидравлическое сопротивление.

Нижняя часть аппарата Пибоди, футерованная изнутри, выполнена из стали, верхняя часть — из сплавов типа Хастеллой. Иногда в верхней части устанавливают отбойник для выделения брызг, а в нижней части предусматривают дополнительное устройство для отдувки диоксида серы из вытекающей кислоты.

Мокрые электрофильтры. Установка мокрой электрической очистки газа состоит из двух ступеней мокрых электрофильтров (см. рис. 5-6). Каждая ступень электроочистки состоит из нескольких параллельно включенных электрофильтров или элект-

рофилтра с несколькими отделениями. Такое устройство позволяет периодически отключать мокрые электрофилтры для промывки. В этот период скорость газа в работающих электрофилтрах повышается на 50% (если каждая ступень состоит из трех параллельных камер) или вдвое (если каждая ступень состоит из двух камер). Указанные условия особенно важны для камер первой ступени, которые промываются чаще.

Большинство контактных серникоислотных заводов оборудовано трубчатыми или сотовыми электрофилтрами (рис. 5-14), состоящими из различного числа труб или ячеек.

Выходящая из электрофилтров кислота поступает по трубам в общий сборник, который футерован изнутри кислотоупорным материалом. Шлам, осаждающийся в мокрых электрофилтрах, содержит до 50% селена и тщательно собирается.

Электроды первой пары электрофилтров необходимо периодически (2—3 раза в месяц) пропаривать, затем через верхний люк обмывать струей теплой воды. Вторую пару мокрых электрофилтров промывают 1—2 раза в месяц.

Основным показателем нормальной работы мокрых электрофилтров является отсутствие серникоислотного тумана в газе, выходящем из них. Точный анализ газа на содержание тумана и мышьяка достаточно продолжителен и производится лишь один раз в смену. Чтобы своевременно обнаружить появление в газе тумана, аппаратчик очистного отделения постоянно проверяет прозрачность газа после мокрых электрофилтров. Для этого в торцах прямого участка газохода (от мокрых электрофилтров до сушильных башен) устанавливают стекла. Возле одного из стекол горит электрическая лампочка. Если газ чистый, то лампочку видно через стекло на противоположном торце прямого газохода. При появлении в газе тумана свет лампочки затемняется или становится совсем невидимым.

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

Увлажнительная башня. В башне наряду с увлажнением газа происходит его охлаждение на 3—5°C. Увлажнительная башня имеет примерно такие же устройство и размеры, как и вторая промывная башня. Увлажнительная башня не футерована, она заполнена керамическими кольцами и орошается 5%-ной серной кислотой. После увлажнительной башни газ проходит через электрофилтры второй ступени, где он полностью освобождается от содержащихся в нем жидких и твердых частиц.

Теоретические данные об образовании тумана и опыт работы действующих заводов показывают, что с повышенным температурой в первой промывной башне увеличивается размер капель образующегося в ней тумана (испарительный режим, стр. 130). Благодаря этому облегчается выделение тумана в

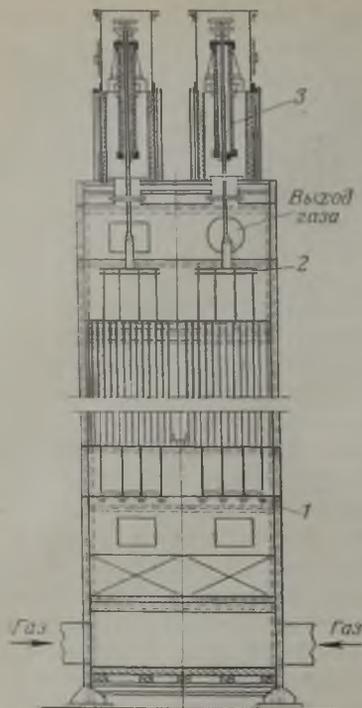


Рис. 5-15. Зависимость концентрации кислоты во второй промывной башне от концентрации и температуры t_1 кислоты в первой промывной башне: 1 — при $t_1=70^\circ\text{C}$; 2 — 80°C ; 3 — 100°C ; 4 — 120°C .

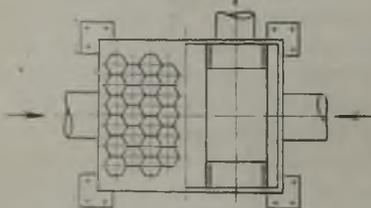


Рис. 5-14. Сотовый электрофильтр: 1 — нижняя натяжная рама; 2 — верхняя рама для подвески электродов; 3 — кварцевая труба.

электрофильтрах. В данном случае можно отказаться от установки увлажнительной башни, а также значительно повысить скорость газа в электрофильтрах без ухудшения качества его очистки. В проектах новых сернокислотных систем увлажнительная башня обычно не предусматривается.

Режим работы башен. Концентрацию кислоты, орошающей промывные башни, устанавливают в соответствии с заданным режимом и рассчитывают на основе материального и теплового балансов. Концентрация кислоты во второй и увлажнительной башнях устанавливается самопроизвольно в зависимости от концентрации кислоты первой промывной башни и указанных выше независимых параметров (состава обжигового газа, его температуры и др.).

Как указывалось ранее, в процессе очистки обжигового газа удаление из него части примесей достигается в результате превращения их в туман и его выделения. При этом газ одновременно охлаждается и увлажняется с тем, чтобы капли тумана были возможно крупнее. В данном процессе возникает ряд сложностей, которые могут быть устранены путем установления оптимального

режима. При поддержании такого режима охлаждение газа и его очистка от тумана происходят наиболее экономично, т. е. с наименьшими затратами. Рассмотрим основные из этих сложностей.

Для уменьшения поверхности теплообмена в холодильниках кислоты желательнее возможно большее количество тепла отводить в первой промывной башне, где создается значительная разность температур кислоты, выходящей из башни (т. е. поступающей в холодильники), и охлаждающей воды. Поэтому целесообразно первую промывную башню орошать кислотой, подаваемой при возможно более высокой температуре. Однако в данном случае значительное количество тепла будет расходоваться на испарение воды; это тепло вновь выделится во второй промывной башне при конденсации паров воды.

От температуры кислоты, орошающей промывные башни, зависит концентрация вытекающей из них кислоты. Однако, поскольку кислота первой промывной башни является продукционной, ее концентрация не должна изменяться. Концентрация же кислоты второй промывной башни должна быть возможно более низкой, так как от этого зависит концентрация кислоты в каплях тумана и размер капель.

Поскольку пары воды поглощаются из газа в сушильных башнях, а затем осушаемый газ передается в абсорбционное отделение, то содержание водяных паров в газе перед сушильными башнями должно быть таким, чтобы концентрация продукционной серной кислоты не снижалась менее установленной ГОСТ.

На рис. 5-15 приведены результаты расчетов зависимости концентрации кислоты, орошающей вторую башню C_2 , от концентрации кислоты, орошающей первую башню C_1 , при различной температуре кислоты, орошающей первую башню, t_1 .

С возрастанием C_1 соответственно увеличивается и C_2 , с повышением же температуры t_1 кислоты в первой промывной башне величина C_2 уменьшается.

Такая зависимость объясняется следующим. С повышением температуры кислоты в первой промывной башне и понижением ее концентрации увеличивается количество воды, испаряющейся из кислоты после первой промывной башни, так как в этих условиях возрастает равновесное давление паров воды над кислотой.

При $C_1=70\%$ H_2SO_4 и $t_1=120^\circ C$ концентрация $C_2=17\%$ H_2SO_4 , в этом случае вторая промывная башня частично выполняет роль увлажнительной башни.

Если не учитывать тепло от образования, конденсации и разбавления серной кислоты, получаемой из SO_3 обжигового газа, а также не принимать во внимание потери тепла в окружающую среду и незначительное изменение объема газа, то количество тепла (в кДж/ч, или в ккал/ч), передаваемого в башне кислоте, а затем кислотой — воде (в холодильниках) выражается уравнением

$$Q = Vc(t_1 - t_2) + 0,803LV \left(\frac{p_1}{P - p_1} - \frac{p_2}{P - p_2} \right) \quad (5-6)$$

где V — подача газа, $m^3/ч$; c — теплоемкость газа, $кДж/(m^3 \cdot ^\circ C)$; t_1, t_2 — температура газа на входе в башню и на выходе из нее, $^\circ C$; $0,803$ — плотность паров воды, $кг/м^3$; L — теплота конденсации паров воды, $кДж/кг$; p_1, p_2 — давление паров воды в газе на входе в башню и на выходе из нее, $Па$; P — общее давление, $Па$.

На рис. 5-16 приведены результаты расчетов по уравнению (5-6) количества тепла, передаваемого кислоте в башнях, при различной температуре кислоты первой промывной башни и принятых ранее условиях. Из рисунка видно, что, чем выше температура кислоты в первой промывной башне, тем меньше тепла передается кислоте, орошающей эту башню. Например, при $t_1=80^\circ C$ из первой промывной башни орошающая кислота отводит 1000 МДж (250 тыс. ккал) тепла, т. е. почти все тепло обжигового газа. При $t_1=110^\circ C$ отводится 334 МДж (80 тыс. ккал), а при $t_1=117^\circ C$ все тепло обжигового газа расходуется на испарение воды. Поскольку в последнем случае тепло не расходуется на нагревание орошающей кислоты, при первой башне не нужно устанавливать холодильников кислоты (испарительный режим, см. ниже). Данная зависимость обусловлена тем, что с повышением температуры кислоты увеличивается

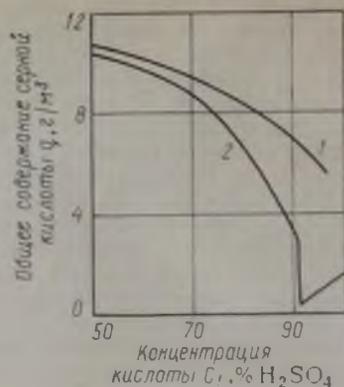
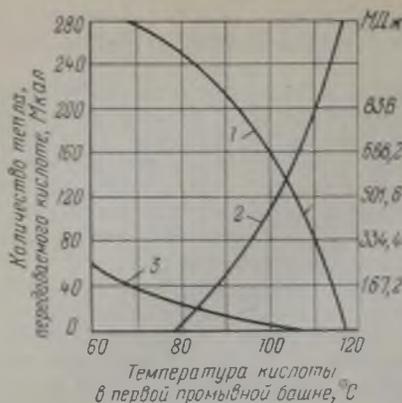


Рис. 5-16. Количество тепла, передаваемого в башнях:

1 — в первой промывной башне; 2 — во второй промывной башне; 3 — в увлажнительной башне.

Рис. 5-17. Концентрация тумана серной кислоты в газе после первой промывной башни:

1 — при $t_1=60^\circ\text{C}$; 2 — при $t_1=120^\circ\text{C}$.

количество испаряющейся воды, а при испарении воды поглощается большое количество тепла.

Количество тепла, передаваемого кислоте, орошающей вторую промывную башню, наоборот, возрастает с повышением температуры кислоты, орошающей первую промывную башню. Это вызывается конденсацией паров воды, испаряющихся из кислоты первой промывной башни.

Количество тепла, отводимого кислотой из увлажнительной башни, незначительно и уменьшается при увеличении температуры кислоты в первой промывной башне. С понижением концентрации кислоты в первой промывной башне характер зависимости остается таким же, но все кривые (см. рис. 5-16) сдвигаются в область более низких температур.

После образования тумана в первой промывной башне конденсация паров серной кислоты происходит одновременно на поверхности орошающей серной кислоты и на поверхности уже образовавшихся капель. Но в башне конденсируются не все пары серной кислоты; в газе остается такое их количество, которое соответствует равновесному давлению насыщенного пара над орошающей кислотой. Таким образом, общее содержание серной кислоты в газе после башни (в г/м^3) без учета брызг можно определить по уравнению

$$q = q_{\tau} + q_{\text{п}} \quad (5-7)$$

где q_{τ} , $q_{\text{п}}$ — концентрация H_2SO_4 в виде тумана и паров соответственно, г/м^3 .

С повышением концентрации и температуры кислоты, поступающей на орошение, величина q_{τ} уменьшается, а $q_{\text{п}}$ — увеличивается.

На рис. 5-17 показаны кривые, построенные по данным расчета для различных концентраций и температур орошающей кислоты. Из графика видно, что с увеличением концентрации C_1 серной кислоты в первой башне при 100°C общее содержание серной кислоты в газе после башни вначале уменьшается, а после прекращения образования тумана (при 92°C) вновь возрастает вследствие увеличения количества паров серной кислоты, обусловленного повышением парциального давления паров H_2SO_4 .

Режим работы первой промывной башни, при котором тепло не отводится из нее орошающей кислотой, а расходуется на испарение воды из кислоты, например, при $C_1=70\% \text{H}_2\text{SO}_4$ и $t_1=117^\circ\text{C}$ (см. рис. 5-15 и 5-16), называют испарительным режимом.

Во второй промывной башне происходит интенсивная конденсация паров воды. В результате размер капель тумана увеличивается в значительно боль-

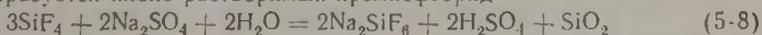
шей степени, чем при обычном режиме (что облегчает их выделение в мокрых электрофильтрах), а концентрация кислоты во второй башне понижается (около 15% H_2SO_4 , см. рис. 5-15), поэтому увлажнительную башню можно не увлажнять.

При испарительном режиме общая поверхность теплообмена в холодильниках кислоты промывного отделения несколько больше, чем при обычном режиме, так как разность температур кислоты и охлаждающей воды во второй промывной башне меньше, чем в первой башне. Однако это увеличение незначительно, поскольку коэффициент теплопередачи в холодильниках кислоты второй промывной башни более высокий, чем в холодильниках кислоты первой башни, а кислота этой башни содержит значительно больше взвешенных частиц (пыли), чем кислота второй промывной башни. Содержание паров воды в газе после первой промывной башни, работающей в испарительном режиме, зависит от количества тепла, поглощаемого в этой башне, и не зависит от концентрации орошающей кислоты. Поэтому с уменьшением концентрации понижается температура кислоты до такого уровня, при котором обеспечивается необходимое содержание паров воды в газе после первой промывной башни.

На некоторых зарубежных установках вторая промывная и увлажнительная башни заменены газовыми холодильниками. Однако это не меняет характера протекающих процессов, так как поверхность труб газового холодильника покрывается пленкой конденсата серной кислоты (концентрация которой зависит от состава и температуры газа) и в дальнейшем обжиговый газ охлаждается при соприкосновении с поверхностью этого конденсата, как и в орошаемых башнях.

Из приведенных данных видно, что полная очистка газа от тумана серной кислоты, образующегося в первой промывной башне, обеспечивается в мокрых электрофильтрах. При этом наиболее благоприятные условия для этой очистки достигаются в промывных и увлажнительных башнях, где поддерживается определенный технологический режим, способствующий увеличению размера капель тумана за счет поглощения ими паров воды. Вследствие этого не требуются мощные электрофильтры, расходующие большое количество электроэнергии. Однако с целью упрощения технологической схемы в последние годы увлажнительную башню не устанавливают, а применяют более мощные мокрые электрофильтры, способные обеспечить достаточно полное выделение мелких капель тумана.

Если в газе присутствует большое количество фтористого водорода, разрушается футеровка и насадка промывных башен в результате взаимодействия HF с кремнеземом (содержащимся в материале футеровки и насадки) с образованием тетрафторида кремния. Направление реакции зависит от состава газа (стр. 67), поэтому при использовании сырья, содержащего большое количество фтора, футеровку и насадку промывных башен выполняют из графитовых материалов. Для обеспечения достаточной полноты абсорбции SiF_4 из газа увлажнительную башню орошают раствором сульфата натрия Na_2SO_4 . При этом образуется плохо растворимый кремнефторид



Сушильная башня и брызгоуловитель. Опыт показывает, что одна сушильная башня обеспечивает достаточно полную осушку газа. Однако на некоторых заводах установлены две последовательно соединенные сушильные башни, чтобы при перебоях в работе одной из башен поддерживать требуемую степень осушки газа. Кроме того, при наличии двух последовательных сушильных башен уменьшается возможность образования тумана (стр. 115).

Сушильная башня выполняется из стали и футеруется кислотоупорной керамикой (рис. 5-18). В верхней части башни имеются штуцера для выхода газа и входа кислоты, лаз 7 для за-

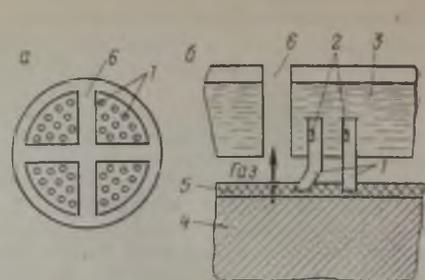
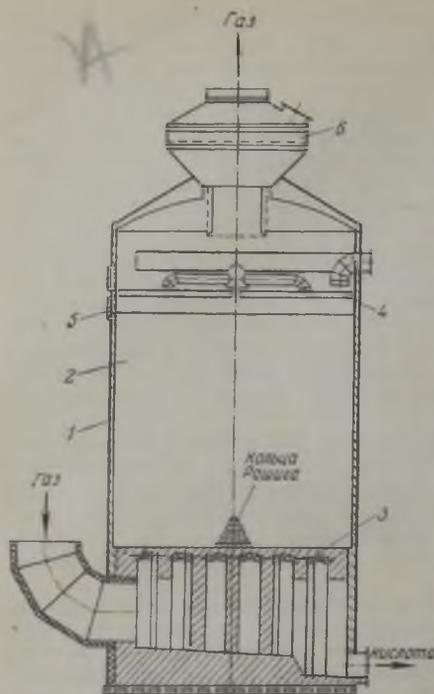


Рис. 5-19. Плита напорно-сливная (НИУИФ):

а — вид сверху; б — элемент плиты; 1 — сливные трубы; 2 — прорези в трубах; 3 — кислота; 4 — насадка; 5 — мелкие кольца; 6 — отверстия для хода газа.

Рис. 5-18. Сушильная башня:

1 — стальной корпус башни; 2 — футеровка; 3 — колосчатая решетка; 4 — распределительная плита; 5 — лаз для загрузки и выгрузки насадки; 6 — фильтр.

грузки и выгрузки насадки башни и два смотровых стекла 4, расположенных друг против друга (одно для осмотра башни, другое — для освещения). На сферической (или плоской) крышке 5 размещены распылители кислоты 6. Башня заполнена насадкой — керамическими или фарфоровыми кольцами; в нижней части находится несколько рядов более крупных колец (размерами 150×150 , 120×120 , 100×100 и 80×80 мм), основная же масса колец имеет размер 50×50 мм.

Для равномерного распределения кислоты по насадке башни применяют распределительные плиты различного устройства. Так, на рис. 5-19 показана напорно-сливная плита, в которой кислота 3 вытекает на насадку 4 через прорези 2 в сливных трубах 1. Газ не встречает на своем пути свободно-падающую кислоту. Это обеспечивает минимальное количество брызг в газе, покидающем башню. Плотность орошения в сушильных башнях составляет $18\text{--}25 \text{ м}^3/\text{ч}$ на 1 м^2 сечения башни.

Для улавливания брызг кислоты после сушильной башни иногда устанавливают брызгоуловитель, представляющий собой такую же башню с насадкой, но без орошения ее серной кислотой. Однако подобный брызгоуловитель малоэффективен и дорог, поэтому выделение брызг и крупных капель конденсационного тумана на современных установках достигается с помощью фильтрующего слоя, помещаемого в верхней части сушильных башен и моногидратных абсорберов (см. рис. 5-18 и

5-22). Наиболее эффективным материалом являются фторопластовые войлоки — фторины.

При установке двух сушильных башен можно увеличить количество выпускаемого олеума путем отвода из системы воды в виде разбавленной сушильной кислоты и ввода со стороны более концентрированной кислоты.

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 производились непрерывно, так как при этом процесс осушки становится более устойчивым и легко регулируется.

Гидравлическое сопротивление аппаратуры очистного отделения колеблется в широких пределах в зависимости от устройства аппаратов и состояния насадки башен. На некоторых заводах оно не превышает 980 Па (100 мм вод. ст.), на других достигает 4900 Па (500 мм вод. ст.)

Расчет сушильной башни

Ниже приведены исходные данные для расчета:

Производительность цеха А, т/ч H_2SO_4	10
Концентрация SO_2 в газе а, доли	0,07
Концентрация кислоты, орошающей сушильную башню С, % H_2SO_4	95
Температура, °С	
газа (на входе в башню) t_2	32
кислоты (на входе и выходе) t	40
Давление паров воды в газе, Па	
на входе в башню p'_1	4746
на выходе из башни p_1''	10,1
Разрежение в системе P_p (до газодувки), Па	2933
Барометрическое давление P , Па	101325
Скорость газа в насадке v , м/с	0,8

Поверхность насадки находим по уравнению

$$Q = KF\Delta p \text{ или } F = Q/K\Delta p \quad (5-9)$$

Количество паров воды (в кг/ч), поглощаемых из газа,

$$Q = \frac{V(p_1' - p_2')M_{\text{H}_2\text{O}}}{(P - p_1' - P_p)RT} \quad (5-10)$$

где V — объем сухого газа, приведенного к нормальным условиям, $\text{м}^3/\text{ч}$.

Если принять степень превращения $x=0,98$ и полноту поглощения SO_2 в абсорберах $z=0,99$, тогда при $a=0,07$

$$V = \frac{ART}{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}axz} = \frac{10\,000 \cdot 22,4}{98,08 \cdot 0,07 \cdot 0,98 \cdot 0,99} = 33\,640 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Подставляя в расчетную формулу (5-10) известные и найденные значения входящих в нее величин, получаем

$$Q = \frac{33\ 640(4746 - 10,1) \cdot 18}{(1,01 \cdot 10^5 - 2933 - 4746) 22,4} = 1360 \text{ кг/ч}$$

Коэффициент абсорбции паров воды определяем по уравнению (5-4). Для 95%-ной кислоты (стр. 113) $K_0 = 2,8 \cdot 10^{-4}$

$$K = 2,8 \cdot 10^{-4} \cdot 0,8^{0,8} = 2,35 \cdot 10^{-4} \text{ кг/(м}^2 \cdot \text{Па)}$$

В Приложении IV находим, что равновесное давление паров воды p_2'' над 95%-ной серной кислотой при 40°C составляет 0,27 Па (при $p_1'' = p_2''$). Подставляя значения $p_1' \approx 4,75 \cdot 10^3$ Па, $p_2' = 10,1$ Па, $p_1'' = p_2'' = 0,27$ Па в уравнение среднелогарифмической разности давлений, находим

$$\Delta p = \frac{(p_1'' - p_2'')(p_2' - p_1'')}{2,3 \lg \frac{p_1' - p_2''}{p_2' - p_1''}} = \frac{(4,75 \cdot 10^3 - 0,27)(10,1 - 0,27)}{2,3 \lg \frac{4,75 \cdot 10^3 - 0,27}{10,1 - 0,27}} = 7,72 \cdot 10^2 \text{ Па}$$

Таким образом, поверхность насадки

$$F = \frac{1350}{2,35 \cdot 10^{-4} \cdot 7,72 \cdot 10^2} = 7580 \text{ м}^2$$

Из опыта эксплуатации известно, что насадка башни обычно используется не полностью, поэтому следует ввести коэффициент запаса 1,2. Тогда поверхность насадки в рассчитываемой сушильной башне должна быть равна

$$F' = 7580 \cdot 1,20 = 9100 \text{ м}^2$$

Если насадка имеет вид правильно уложенных колец размером 50×50 мм (согласно Приложению X поверхность 1 м³ такой насадки равна 110 м²), то общий объем насадки составит

$$V_n = \frac{9100}{110} = 82,8 \text{ м}^3$$

Находим внутренний диаметр сушильной башни

$$D_b = \sqrt{\frac{4V_n}{\pi w \cdot 3600}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 33\ 640(273 + 40) 1,01 \cdot 10^5}{3,14 \cdot 0,8 \cdot 3600 \cdot 273(1,01 \cdot 10^5 - 2,93 \cdot 10^3)}} = 4,2 \text{ м}$$

где V_n — объем газа при температуре t_2 и барометрическом давлении P .

Определяем высоту насадки

$$H = \frac{4V_n}{\pi D_b^2} = \frac{82,8 \cdot 4}{3,14 \cdot 4,2^2} = 6,02 \text{ м}$$

Если производительность цеха увеличить на 75% (до 17,5 т/ч), то при соблюдении всех принятых условий масса воды Q , поглощаемая в сушильной башне, возрастет на 75% и будет составлять 2380 кг/ч. Тогда скорость газа в насадке сушильной башни, размеры которой установлены нашим расчетом, будет составлять

$$w = 0,8 \cdot 1,75 = 1,4 \text{ м/с}$$

а коэффициент абсорбции

$$K = 2,8 \cdot 10^{-4} \cdot 1,4^{0,8} = 3,64 \text{ кг/(м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{Па)}$$

Количество паров воды в газе после сушильной башни определяется по уравнению

$$\Delta p = \frac{Q}{KF} = \frac{(p_1' - p_2') - (p_2' - p_1'')}{2,3 \lg \frac{p_1' - p_2''}{p_2' - p_1''}}$$

Подставив в это уравнение значения $Q = 2380$ кг/ч, $K = 3,64 \cdot 10^{-4}$ кг/(м²·ч·Па), $F = 7560$ м², $p_1' = 4,8 \cdot 10^4$, $p_1' = p_2' = 2,7 \cdot 10^{-5}$ Па, получим $p_2' = 15,6$ Па, что соответствует 0,0153 объемн. % H₂O.

В соответствии с уравнением

$$\Delta p_2 = \Delta p_1 \left(\frac{1,40}{0,8} \right)^2 = \Delta p_1 3,05$$

гидравлическое сопротивление увеличится более, чем в три раза.

Регулирование концентрации газа. Оптимальная концентрация SO_2 в газе, поступающем в контактные аппараты, составляет 9—10%. Однако в печном отделении при обжиге колчедана получают более концентрированный газ (в печах КС до 14% SO_2). В очистном отделении поддерживают высокую концентрацию газа для понижения гидравлического сопротивления аппаратуры, а перед сушильными башнями концентрацию газа уменьшают, разбавляя газ воздухом. Аппаратура очистного отделения работает при разрежении, поэтому разбавление газа воздухом регулируют путем открывания задвижки на газоходе перед сушильными башнями.

Весьма важно исключить подсосы воздуха через неплотности в аппаратуре очистного отделения, так как опыт показывает, что на многих сернокислотных установках в результате подсоса воздуха концентрация SO_2 в газе часто отклоняется от установленной нормы. В результате исключается возможность автоматического регулирования концентрации SO_2 в газе на заданном уровне.

Технологический режим очистки газа

Ниже приведены нормы технологического режима работы очистного отделения при работе на колчедане, по данным одного завода:

Содержание пыли в газе после сухих электрофильтров, г/м ³	Не более 0,1
Концентрация SO_2 в газе, %	
после сухих электрофильтров	Не менее 10,5
перед сушильной башней (после разбавления)	9,5 ± 0,5
Температура газа на выходе из башен, °С	
из первой промывной башни	80—100
из второй промывной башни	Не выше 40
из сушильной башни	Не выше 45
Концентрация орошающей серной кислоты, %	
в первой промывной башне	50—60
в сушильной башне	93—95
Содержание примесей в газе перед контактным отделением, мг/м ³ не более	
мышьяк	0
фтор	3
брызги и туман серной кислоты	5
Влажность газа перед контактированием, объемн. %, не более	0,01

ИЗВЛЕЧЕНИЕ СЕЛЕНА ИЗ ОБЖИГОВОГО ГАЗА

Селен представляет собой ценный продукт и находит все более широкое применение в самых разнообразных отраслях народного хозяйства. Он применяется в выпрямителях переменного тока, в фотографии, в стекольной промышленности (для получения рубиновых стекол и обесцвечивания обычного стекла) и т. д. Особая чувствительность селена к свету делает его в некоторых случаях незаменимым материалом в телевидении, при изготовлении фотоэлементов, оптических и сигнальных приборов, для измерения энергии световых лучей и др.

Селен относится к числу рассеянных элементов, содержание его в земной коре составляет $8-10^{-5}\%$. В природе селен встречается в виде селенидов различных металлов в пирите, пирротине, халькопирите, галените и других минералах полиметаллических руд. В колчедане, применяемом для производства серной кислоты, содержится $0,002-0,02\%$ селена; отходы переработки колчедана служат основным источником получения селена.

Селен извлекают из шламов контактного производства серной кислоты и производства целлюлозы, а также из отходов при получении цветных металлов (из анодного шлама, образующегося при электролизе меди, из пыли в производстве свинца и др.). Степень извлечения селена из колчедана колеблется в широких пределах (от 30 до 60%) и зависит от устройства и режима работы печей, режима работы очистного отделения и др. Баланс селена одного из контактных цехов приведен на рис. 5-20.

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

- 1) поглощение SeO_2 из обжигового газа серной кислотой;
- 2) восстановление SeO_2 до металлического селена;
- 3) выделение частиц металлического селена из серной кислоты.

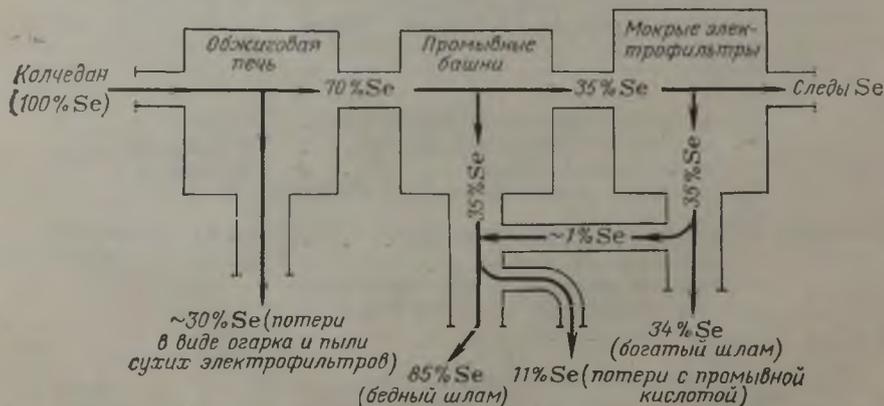


Рис. 5-20. Баланс селена в производстве серной кислоты контактным методом.

Таблица 5-4. Значение k для SeO_2 , растворенного в серной кислоте

Температура, °C	$k \cdot 10^6$ (в с^{-1}) при концентрации H_2SO_4 , %				
	60	65	70	75	85
50	13,1	3,2	0,9	0,24	0,037
60	23,4	5,6	1,8	0,5	0,063
80	79,5	17,8	5,6	1,5	0,21
100	151	44,7	12,5	4,0	0,5
125	560	141	42,5	12,5	1,6
150	1580	355	107	30	4,0

Первая стадия была рассмотрена ранее (стр. 111), ее проводят одновременно с очисткой обжигового газа. Вторая стадия тоже совмещена с очисткой газа, так как SO_2 обжигового газа растворяется в промывной кислоте и восстанавливает SeO_2 до металлического селена по реакции (5-3). Однако в некоторых случаях SeO_2 восстанавливается неполностью, что снижает степень извлечения селена.

Время восстановления SeO_2 по реакции (5-3) может быть рассчитано (в с) по уравнению

$$\tau = \frac{1}{kb} \lg \frac{C_0}{C} \quad (5-11)$$

где k — константа скорости реакции, с^{-1} ; b — концентрация SO_2 в растворе, г/л; C_0 и C — концентрация SeO_2 соответственно в начале процесса и по истечении времени τ .

Значения k приведены в табл. 5-4, из которой видно, что эта константа увеличивается с понижением концентрации и повышением температуры серной кислоты. Величину k можно также определить по рис. 5-21.

Из уравнения (5-10) следует, что в 60%- и 75%-ной серной кислоте при 50°C содержание растворенной SeO_2 снижается в 2 раза соответственно за время $\tau = 866$ и 60800 с (для 60%- и 75%-ной кислоты $b = 26,5$ и 20,6 г/л). В тех же условиях, но при 150°C время восстановления τ сокращается почти в 20 раз.

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 SeO_2 в каплях тумана, осаждается вместе с остатками пыли в мокрых электрофильтрах. Поскольку количество пыли в каплях тумана очень мало, концентрация селена в осадке значительна и его называют богатым селеновым шламом.

Количество селена в шламе зависит в основном от содержания его в колчедане и от количества пыли, не улавливаемой в сухих электрофильтрах. 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.

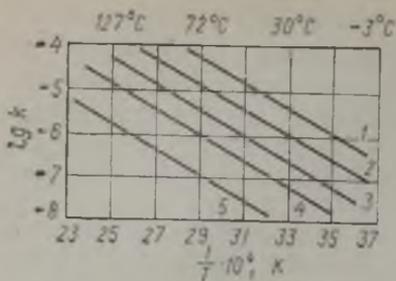


Рис. 5-21. Зависимость константы скорости реакции восстановления SeO_2 от концентрации и температуры кислоты (T , в К):

1 — H_2SO_4 ; 2 — 65% H_2SO_4 ; 3 — 70% H_2SO_4 ; 4 — 75% H_2SO_4 ; 5 — 85% H_2SO_4 .

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

Богатый шлам содержится в конденсате мокрых электрофильтров и оседает на электродах. Для выделения шлама конденсат мокрых электрофильтров нагревают до 85°C и направляют в отстойник большой емкости. При медленном движении конденсата от одного конца отстойника в другой шлам осаждается. Накопившийся в отстойнике селеновый шлам разбавляют водой, перекачивают пульпу на фильтр и далее обрабатывают так же, как и бедный шлам.

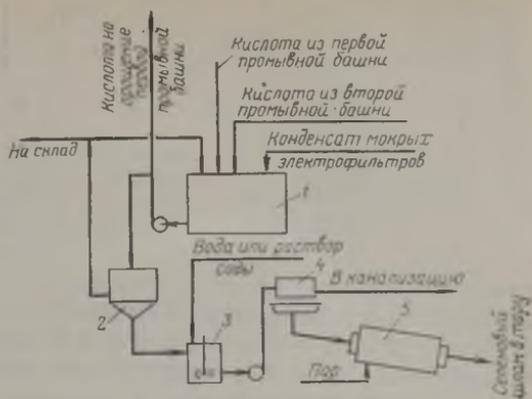
Сбор богатого шлама при чистке мокрых электрофильтров производится раз в две недели с первой пары электрофильтров и раз в месяц со второй пары. Электрофильтр промывают горячей водой (по схеме насос — электрофильтр — сборник — насос) или 15—20%-ной серной кислотой. Для промывки можно использовать накопленный в сборнике конденсат из электрофильтра, предварительно подогретый до 60—70°C. Чтобы ускорить осаждение селена, в горячую промывную жидкость рекомендуется добавлять железный купорос (2 г на 1 л жидкости) и дать осадку отстояться. Затем осветленную жидкость разбавляют водой и направляют на фильтр. Для более полного выделения селена из конденсата мокрых электрофильтров его следует подогревать до 80—90°C и поддерживать в конденсате концентрацию 15—20% H_2SO_4 . Это способствует разрушению образующихся политиоселеновых кислот (например, $\text{H}_2\text{SeS}_2\text{O}_4$), наличие которых в конденсате вызывает потери селена, поскольку такие соединения хорошо растворимы в серной кислоте низкой концентрации.

Количество выделяемого селена колеблется в довольно широких пределах и составляет (в пересчете на металлический селен) 10—50 г на 1 т сжигаемого колчедана. При выделении селена расходуется (на 1 т колчедана):

Сода кальцинированная, г	10—20
Железный купорос, г	10—20
Пар, кг	5—10

Рис. 5-22. Схема извлечения селена в производстве серной кислоты контактным методом:

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



При орошении первой промывной башни 70—75%-ной серной кислотой в результате восстановления диоксида селена SO_2 образуются очень мелкие частицы металлического Se, плохо осаждающиеся в отстойниках и холодильниках кислоты.

На вновь строящихся сернокислотных заводах предусматривается фильтрование кислоты первой промывной башни, перекачиваемой на склад, или же фильтрование кислоты, орошающей эту башню. Для этого часть кислоты (рис. 5-22), подаваемой насосом из сборника 1 на орошение первой промывной башни, направляют в фильтр 2 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.

Если принять содержание селена в колчедане 40 т/г и содержание пыли в обжиговом газе 50 мг/м^3 (стр. 90) и предположить, что в промывное отделение с газом поступает 50% Se, содержащегося в колчедане, а потери селена при промывке и сушке селенового шлама составляют 12%, то общее количество получаемого селена будет равно 16 г/т серной кислоты, а содержание селена в сухом шламе 12%. С увеличением запыленности газа после сухих электрофильтров снижается содержание селена в шламе и общее количество получаемого селена, так как возрастают его потери при промывке и сушке шлама.

Глава 6

ОКИСЛЕНИЕ ДИОКСИДА СЕРЫ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ SO_2

В производстве серной кислоты контактным методом окисление SO_2 по реакции $SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons SO_3 + Q$ происходит в присутствии катализатора. Для этого газ приводят в соприкоснове-

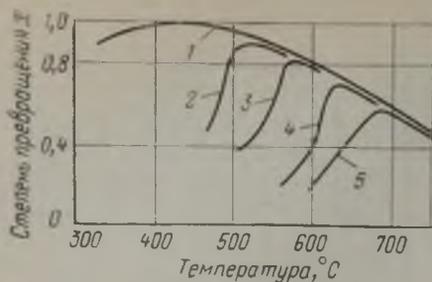


Рис. 6-1. Активность различных катализаторов при окислении SO_2 :

1 — платина; 2 — V_2O_5 ; 3 — Cr_2O_3 ;
4 — Fe_2O_3 ; 5 — CuO .

ние с катализатором, находящимся в стационарном или в псевдооживленном состоянии. Количество окисленного SO_2 характеризуют долей общего содержания диоксида серы в газе или в процентах (к общему первоначальному количеству SO_2 в газе). Эту величину называют степенью превращения, или степенью окисления.

Способностью ускорять окисление SO_2 обладают различные металлы, их сплавы и оксиды, некоторые соли, силикаты и многие другие вещества. Каждый катализатор обеспечивает определенную, характерную для него степень превращения (рис. 6-1). В заводских условиях выгоднее пользоваться катализаторами, при помощи которых достигается наибольшая степень превращения, так как остаточное количество неокисленного SO_2 не улавливается в абсорбционном отделении, а удаляется в атмосферу вместе с отходящими газами.

Длительное время лучшим катализатором данного процесса считали платину, которую в мелкораздробленном состоянии наносили на волокнистый асбест, силикагель или сульфат магния. Однако платина, хотя и обладает наивысшей каталитической активностью, очень дорога. Кроме того, ее активность сильно понижается при наличии в газе самых незначительных количеств мышьяка, селена, хлора и других примесей. Поэтому применение платинового катализатора приводило к усложнению аппаратного оформления из-за необходимости тщательной очистки газа и повышало стоимость готовой продукции.

Среди неплатиновых катализаторов наибольшей каталитической активностью обладает ванадиевый катализатор (на основе пентоксида ванадия V_2O_5), он более дешевый и менее чувствительный к примесям, чем платиновый катализатор.

Промышленный ванадиевый катализатор (ванадиевая контактная масса) представляет собой смесь каталитически активного вещества V_2O_5 , некоторых веществ, повышающих активность V_2O_5 , — активаторов, и носителя, который создает структурную основу катализатора. Ванадиевый катализатор широко применяется в СССР, начиная с 1932 г, и в настоящее время полностью вытеснил платину.

Реакция окисления SO_2 экзотермична; тепловой эффект ее, как и любой химической реакции, зависит от температуры:

$t, ^\circ\text{C}$	Теплота реакций. кДж/моль	$t, ^\circ\text{C}$	Теплота реакций. кДж/моль
25	96,05	500	94,23
100	96,20	550	93,18
200	96,09	600	93,13
300	95,79	650	92,80
400	95,04	700	92,27
450	94,65		

В интервале 400—700 $^\circ\text{C}$ тепловой эффект реакции окисления (в кДж/моль) с достаточной для технических расчетов точностью может быть вычислен по формуле

$$Q = 10\,142 - 9,26T \quad \text{или} \quad 24\,205 - 2,21T \quad (\text{в ккал/моль}) \quad (6-1)$$

где T — температура, К.

Реакция окисления SO_2 в SO_3 обратима. Константа равновесия этой реакции (в $\text{Па}^{-0,5}$) описывается уравнением

$$K_p = \frac{p_{\text{SO}_3}}{p_{\text{SO}_2} p_{\text{O}_2}^{0,5}} \quad (6-2)$$

где p_{SO_3} , p_{SO_2} , p_{O_2} — равновесные парциальные давления SO_3 , SO_2 и O_2 , Па.

Величина K_p зависит от температуры:

$t, ^\circ\text{C}$	K_p	$t, ^\circ\text{C}$	K_p
390	1,801	525	0,100
400	1,410	575	0,044
425	0,768	600	0,030
450	0,437	625	0,021
475	0,258	650	0,015
500	0,159		

Значения K_p в интервале 390—650 $^\circ\text{C}$ могут быть вычислены по формуле

$$\lg K_p = \frac{4905,5}{T} - 6,1427 \quad (6-3)$$

или более точно

$$\lg K_p = \frac{4812,2}{T} - 2,8254 \lg T + 2,284 \cdot 10^{-3} T - 7,012 \cdot 10^{-7} T^2 + 1,197 \cdot 10^{-10} T^3 + 0,732 \quad (6-4)$$

Равновесная степень превращения

Степень превращения SO_2 , достигаемая на катализаторе, зависит от его активности, состава газа, продолжительности контакта газа с катализатором, давления и др. Для газа данного состава теоретически возможная, т. е. равновесная степень превращения, зависит от температуры и выражается уравнением

$$x_p = \frac{p_{\text{SO}_3}}{p_{\text{SO}_2} + p_{\text{SO}_3}} \quad (6-5)$$

где p_{SO_3} и p_{SO_2} — равновесные парциальные давления SO_3 и SO_2 .

Подставив в уравнение (6-5) отношение $p_{\text{SO}_2}/p_{\text{SO}_2}$ из уравнения (6-2), получим

$$x_p = \frac{1}{\frac{1}{K_p \sqrt{p_{\text{O}_2}}} + 1} = \frac{1}{K_p + \frac{1}{\sqrt{p_{\text{O}_2}}}} \quad (6-6)$$

Если обозначить P — общее давление газа (в Па), a — начальное содержание SO_2 в газовой смеси (объемн. %), b — начальное содержание кислорода в газовой смеси (объемн. %), то уравнение (6-6) примет вид

$$x_p = \frac{K_p}{K_p + \sqrt{\frac{100 - ax_p}{P(b - 0,5ax_p)}}} \quad (6-7)$$

Определение равновесной степени превращения по этому уравнению производится методом последовательных приближений. В правую часть уравнения подставляют ожидаемое значение x_p и проводят вычисления. Если найденное значение отличается от предварительно принятого, расчет повторяют.

С понижением температуры и повышением давления газа значение x_p возрастает. Это обусловлено тем, что реакция окисления протекает с выделением тепла и уменьшением общего числа молекул. Ниже (см. также табл. 6-1) приведены значения x_p при различных температурах и давлении 0,1 МПа для газа, содержащего 7% SO_2 , 11% O_2 и 82% N_2 :

$t, ^\circ\text{C}$	$x_p \cdot 100$	$t, ^\circ\text{C}$	$x_p \cdot 100$	$t, ^\circ\text{C}$	$x_p \cdot 100$
390	99,4	470	96,2	550	85,5
400	99,2	480	95,4	560	82,5
410	99,0	490	94,5	570	80,1
420	98,7	500	93,4	580	77,6
430	98,4	510	92,1	590	75,0
440	98,0	520	90,7	650	58,5
450	97,5	530	89,2	700	43,6
460	96,9	540	87,4	1000	5,0

Равновесная степень превращения зависит от соотношения SO_2 и O_2 в газе, которое в свою очередь зависит от вида обжигаемого сырья и количества подаваемого воздуха. Чем больше введено воздуха, тем меньше SO_2 и больше O_2 содержится в газовой смеси и, следовательно, тем выше равновесная степень превращения.

Таблица 6-1. Зависимость равновесной степени превращения от давления

$t, ^\circ\text{C}$	$x_p \cdot 100$ при давлении (в МПа)					
	0,1	0,5	1	2,5	5,0	10,0
400	99,2	99,6	99,7	99,9	99,9	99,9
450	97,5	98,9	99,2	99,5	99,6	99,7
500	93,4	96,9	97,8	98,6	99,0	99,3
550	85,5	92,9	94,9	96,7	97,7	93,3
600	73,4	85,8	89,5	93,3	95,0	96,4

Таблица 6-2. Зависимость равновесной степени превращения x_p от состава газовой смеси

(при 475 °С и давлении 0,1 МПа)

Содержание в газе, объем. %		$x_p \cdot 100$	Содержание в газе, объем. %		$x_p \cdot 100$
SO ₂	O ₂		SO ₂	O ₂	
2	18,4	97,1	7	11,0	95,8
3	16,72	97,0	8	9,58	95,2
4	15,28	96,8	9	8,15	94,3
5	13,86	96,5	10	6,72	92,3
6	12,43	96,2			

В табл. 6-2 приведены значения x_p для газа, получаемого при обжиге колчедана в присутствии различного количества воздуха (см. также Приложение XIII).

Скорость реакции SO₂ в SO₃

В производственных условиях существенное значение имеет скорость окисления SO₂. От скорости этой реакции зависит количество диоксида серы, окисляющегося в единицу времени на единице массы катализатора, и, следовательно, расход катализатора, размеры контактного аппарата и другие технико-экономические показатели процесса. Процесс стремятся вести так, чтобы скорость окисления SO₂, а также степень превращения были возможно более высокие.

Скорость окисления SO₂ характеризуется константой скорости (в с⁻¹·Па⁻¹)

$$k = k_0 e^{-E/RT} \quad (6-8)$$

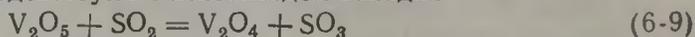
где k_0 — коэффициент; E — энергия активации, Дж/моль (кал/моль); R — универсальная газовая постоянная, 8,326 Дж/(моль·К), или 1,987 кал/(моль·°С); T — абсолютная температура, К.

Из кинетической теории газов известно, что доля молекул, обладающих энергией, достаточной для того, чтобы при их столкновении произошла реакция, составляет в первом приближении $e^{-E/RT}$. Таким образом, этот член в уравнении скорости реакции характеризует долю эффективных столкновений, приводящих к образованию молекул SO₃. Показатель степени в выражении $e^{-E/RT}$ отрицателен; следовательно, с повышением температуры скорость реакции возрастает, а с увеличением E уменьшается.

Энергия активации E реакции окисления SO₂ в SO₃ очень велика, поэтому без катализатора реакция гомогенного окисления практически не идет даже при высокой температуре. В присутствии твердых катализаторов энергия активации понижается, следовательно, скорость гетерогенной каталитической реакции возрастает. Таким образом, роль катализатора состоит в понижении энергии активации E .

Ванадиевая контактная масса

Ванадиевая контактная масса представляет собой пористую основу, на которую нанесено активное комплексное соединение, содержащее пентоксид ванадия. Точные данные о составе веществ, образующихся в ванадиевой контактной массе, отсутствуют. Не установлен полностью также механизм окисления SO_2 на этом катализаторе. Существует несколько теорий этого сложного процесса. Рассмотрим одну из них, разработанную на основе результатов многочисленных исследований плавкости соединений, составляющих ванадиевую контактную массу, рентгеноструктурного анализа этих соединений и определения активности контактных масс различного состава. Согласно этой теории, активным комплексом в ванадиевой контактной массе является соединение оксида с пиросульфатом калия $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, которое при температуре процесса (выше 380°C) находится в виде расплава на поверхности пористого носителя. Диоксид серы и кислород, сорбируемые поверхностью катализатора и растворенные в расплаве, взаимодействуют с пентоксидом ванадия



При низкой температуре и большом содержании SO_2 в газовой смеси (в начальной стадии контактного процесса) образуется малоактивное соединение — сульфат ванадила



Вследствие этого скорость окисления SO_2 понижается [увеличивается значение E в уравнении скорости реакции (6-8)]. В конечной стадии контактного процесса количество SO_2 в газовой смеси невелико, реакция (6-11) замедляется и константа скорости реакции k сохраняет достаточно высокое значение даже при температуре ниже 440°C .

Согласно другой теории, восстановление V_2O_5 до более низкой степени окисления с образованием некоторых промежуточных соединений и окисление низших оксидов ванадия до V_2O_5 при повышенной температуре происходят в тонком поверхностном слое катализатора без образования новой фазы во всей его массе. При пониженной температуре и наличии больших количеств SO_2 в газовой фазе образование низших оксидов ванадия в виде промежуточных соединений протекает во всей массе катализатора с получением новой, менее активной фазы.

С течением времени активность ванадиевой контактной массы снижается (вследствие засорения пор, взаимодействия ванадия с компонентами газовой смеси и др.), поэтому для достижения максимальной степени превращения по мере протекания процесса постепенно повышают температуру газа на входе во все слои контактной массы.

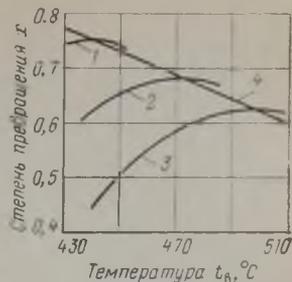
На рис. 6-2 показаны результаты расчета зависимости степени превращения от температуры газа на входе в контактную массу и активности катализатора в первом слое ($x_0=0$). Для свежей контактной массы максимальная степень превращения ($x=0,75$) достигается при 440°C . При этой же температуре и снижении активности контактной массы в 2 раза степень превращения x составляет всего 0,62. Однако, если увеличить температуру газа на входе в контактную массу до 472°C , степень контактирования повысится до 0,68 — максимального значения x в этих условиях.

В производстве серной кислоты применяются в основном отечественные контактные массы (катализатор): масса БАВ, названная так по начальным буквам элементов, входящих в ее состав (барий, алюминий, ванадий), и контактная масса СВД (сульфо-ванадато-диатомовая), а также новые контактные массы ИК (Институт катализа) и СВС (сульфованадат на силикате).

Для приготовления контактной массы БАВ смешивают в реакторе щелочной раствор ванадата калия (KVO_3) с жидким

Рис. 6-2. Зависимость степени превращения χ от температуры газа на входе в контактную массу $t_{вх}$ и активности контактной массы:

1 — свежая контактная масса; 2 — после снижения активности массы в два раза; 3 — то же, в три раза; 4 — кривая максимальных значений χ .



калиевым стеклом K_2SiO_3 и при непрерывном перемешивании нагревают до $70^\circ C$. После добавления в смесь (при перемешивании) солянокислого раствора $AlCl_3$ и водного раствора $BaCl_2$ контактная масса осаждается. Ее отфильтровывают на фильтр-прессе, затем отжимают с помощью гидравлического пресса. Полученный осадок (влажность 40—45%) формуют, придавая контактной массе вид гранул, таблеток или колец (рис. 6-3). Затем контактную массу сушат не менее 30 ч при температуре от $60^\circ C$ (в начале) до $115^\circ C$ (в конце сушки).

Контактная масса БАВ до насыщения — белого или слегка розового цвета, она имеет примерно следующий состав: $V_2O_5 \cdot 12 SiO_2 \cdot 0,5 Al_2O_3 \cdot 2 K_2O \cdot 3 BaO \cdot 2 KCl$. Влажность массы БАВ около 15%. Насыпная плотность гранулированного катализатора БАВ равна 480 г/л. В сухой массе содержится 8,0 масс. % ванадия в пересчете на V_2O_5 . После обработки ванадиевой массы диоксидом серы катализатор приобретает желтую окраску и его насыпная плотность возрастает до 650 г/л. Изменение окраски и увеличение насыпной плотности катализатора объясняются тем, что на нем происходит окисление SO_2 до SO_3 , который поглощается контактной массой. В результате образуются поливанадаты или свободная V_2O_5 и выделяется хлор.

Каталитическая активность массы БАВ в стандартных условиях (при $485^\circ C$ и объемной скорости 4000 ч^{-1}) составляет не менее 86%. Средний диаметр гранул катализатора БАВ равен 5 мм, длина 7—15 мм.

Контактная масса БАВ, изготовленная в виде колец, имеет два размера $d_n = 10 \text{ мм}$; $d_{вн} = 3 \text{ мм}$; $h = 10 \text{ мм}$ и $d_n = 8 \text{ мм}$, $d_{вн} = 2,5 \text{ мм}$, $h = 8 \text{ мм}$ (d_n , $d_{вн}$ — наружный и внутренний диаметры колец, h — высота колец).

Насыщение катализатора диоксидом серы обычно ведут в промышленных контактных аппаратах. Перед началом процесса контактную массу сушат горячим воздухом, температуру которого постепенно повышают до $420^\circ C$. Затем к воздуху добавляют SO_2 в таком количестве, что его концентрация в воздухе на входе в контактную массу составляет 0,3—0,5%. Вследствие экзотермичности протекающих реакций контактная масса разогревается; температура при насыщении не должна превышать

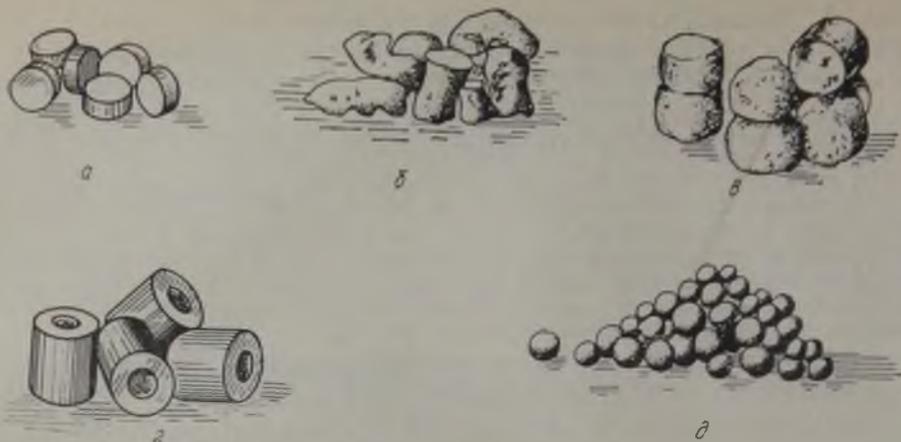


Рис. 6-3. Формы контактной массы:

а — таблетки; *б, в* — гранулированная масса; *г* — кольцообразная контактная масса; *д* — контактная масса для кипящего слоя.

550 °С (при подаче на свежую контактную массу более концентрированного газа температура в аппарате может повыситься до 800—900 °С, что приведет к спеканию и порче массы). Указанная концентрация SO_2 в воздухе поддерживается до тех пор, пока вся масса не будет насыщена. После этого концентрацию газа увеличивают до 1% и поддерживают в течение 2 ч, а затем повышают каждый час на 0,5%.

Выделяющийся при насыщении массы хлор вместе с отходящими газами удаляется в атмосферу, что создает существенные трудности при вводе в эксплуатацию контактного аппарата со свежей массой.

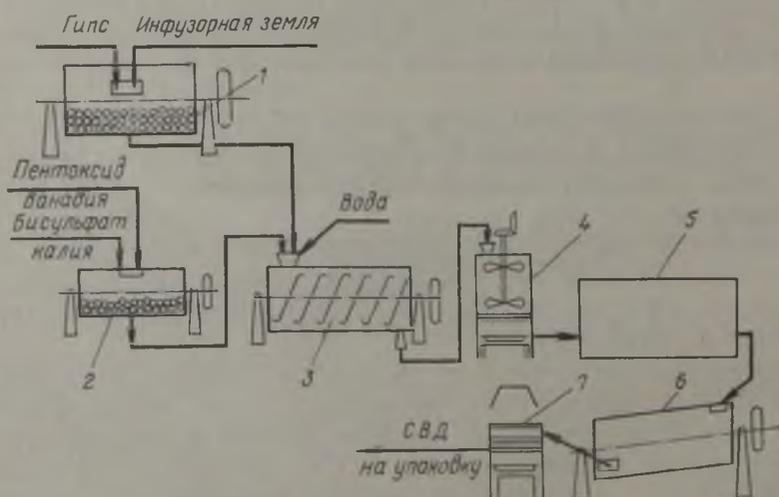


Рис. 6-4. Схема производства контактной массы СВД:

1, 2 — шаровые мельницы; *3* — смеситель; *4* — формовочная машина; *5* — туннельная сушилка; *6* — прокалочный барабан; *7* — вибрационные сита.

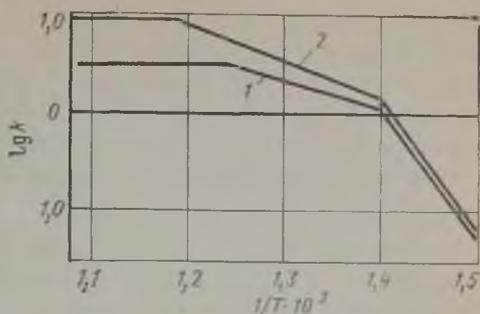
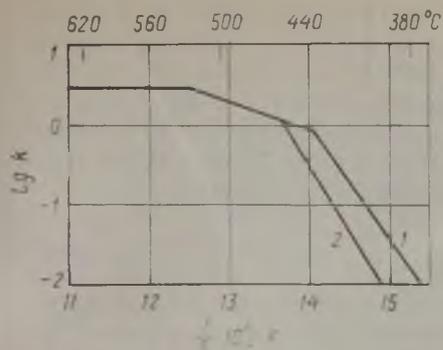


Рис. 6-5. Зависимость константы скорости окисления SO_2 на ванадиевой контактной массе БАВ и СВД от температуры:

1 — при $x > 0,6$; 2 — при $x < 0,6$.

Рис. 6-6. График $\lg k - 1/T$ для катализатора БАВ:

1 — зерна 0,75 мм; 2 — зерна 4,5 мм.

Ванадиевую контактную массу СВД готовят сухим способом, в ее состав входит пиросульфат калия $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, образующий активный комплекс $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, вследствие чего для этой массы не требуется насыщения диоксидом серы.

Технологическая схема приготовления контактной массы СВД состоит в следующем (рис. 6-4).

Исходные материалы — инфузорию землю (диатомит), пентоксид ванадия, гипс и бисульфат калия — измельчают в шаровых мельницах 1 и 2 и подают в смеситель 3, куда вводят также необходимое количество воды. Из смесителя паста поступает в формовочную машину 4, с помощью которой получают массу в виде гранул или колец. Ее подсушивают в печи 5, затем прокаливают при $500-700^\circ\text{C}$ в барабане 6, обогреваемом топочными газами. Масса СВД обладает высокой механической прочностью и дешевле массы БАВ.

Гранулы катализатора СВД имеют светло-коричневый цвет, насыпная плотность его $570-600$ г/л, теплоемкость $1,05$ Дж/(г·К) или $0,25$ кал/(г·°C). Каталитическая активность в стандартных условиях составляет не менее 86% , после термической обработки — не менее 83% . Средний диаметр гранул контактной массы $4-4,5$ мм, длина гранул $10-15$ мм; кольца выпускают двух размеров $d_n=8$ и 12 мм, $d_{вн}=3$ и 6 мм, $h=8$ и 12 мм. Примерный состав катализатора СВД: $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2,7 \text{K}_2\text{O} \times 0,6 \text{SO}_3 \cdot 0,75 \text{CaO} \cdot 25 \text{SiO}_2$.

В сухой массе содержится $7,2\%$ V_2O_5 . Суммарная внутренняя поверхность насыщенной контактной массы БАВ составляет $5-10$ м²/г, средний радиус пор $(1-7) \cdot 10^{-8}$ м, объем пор $0,45$ см³/г; внутренняя поверхность контактной массы СВД составляет $3-4$ м²/г, средний радиус пор $2000-3000$ Å ($2 \cdot 10^{-5} - 3 \cdot 10^{-5}$ см), объем пор $0,32$ см³/г.

Кривая зависимости константы скорости реакции окисления SO_2 от температуры на ванадиевых контактных массах БАВ и СВД имеет два излома при 440 и 530 °С, что указывает на изменение энергии активации E [уравнение (6-8)] в этих точках (рис. 6-5 и 6-6). Ниже приведена константа скорости окисления k на гранулированной контактной массе БАВ и СВД при степени превращения $x > 0,6$ и различной температуре:

$t, ^\circ\text{C}$	k	$t, ^\circ\text{C}$	k	$t, ^\circ\text{C}$	k
400	$6,3 \cdot 10^{-7}$	450	$1,03 \cdot 10^{-5}$	490	$1,74 \cdot 10^{-5}$
410	$1,24 \cdot 10^{-6}$	460	$1,19 \cdot 10^{-5}$	500	$1,97 \cdot 10^{-5}$
420	$2,46 \cdot 10^{-6}$ *	470	$1,37 \cdot 10^{-5}$	510	$2,21 \cdot 10^{-5}$
430	$4,76 \cdot 10^{-6}$	480	$1,53 \cdot 10^{-5}$	520	$2,50 \cdot 10^{-5}$
440	$9,02 \cdot 10^{-6}$	485	$1,64 \cdot 10^{-5}$	530 и выше	$2,79 \cdot 10^{-5}$

* При $x < 0,6$ константа скорости окисления равна $6 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1} \cdot \text{Па}^{-1}$.

Для практических расчетов процесса окисления SO_2 на ванадиевом катализаторе можно принять следующие значения E и k_0 :

$t, ^\circ\text{C}$	x	$E, \text{ Дж/моль}$	k_0
<i>В области внутренней диффузии (стр. 161)</i>			
Менее 440	Более 0,6	267118	$3,74 \cdot 10^{14}$
440—530	—	59871	0,225
Более 530	—	0	$2,79 \cdot 10^{-5}$
<i>В области внешней диффузии (стр. 161)</i>			
Менее 460	Менее 0,6	259582	$2,5 \cdot 10^3$

Ванадиевые катализаторы ИК готовят путем пропитки высокодисперсного носителя раствором смеси сульфата ванадия и бисульфата калия. Общая характеристика этого катализатора и форма гранул примерно такие же, как и катализаторов БАВ и СВД, но он обладает более высокой активностью (ИК-1), высокой температурной устойчивостью (ИК-2, до 670 °С) и низкой температурой зажигания (ИК-4).

При температуре выше 620 °С активность ванадиевой контактной массы (кроме ИК-2) довольно быстро снижается. Причины, вызывающие снижение активности, пока не установлены. Имеющиеся данные позволяют лишь предположить, что с повышением температуры калий, входящий в состав контактной массы, реагирует с носителем (кремнеземом) и часть его выводится из активного комплекса $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$. При этом комплекс разрушается, из расплава выпадает V_2O_5 и активность контактной массы ухудшается.

Снижение активности контактной массы при повышенных температурах происходит также вследствие изменения структуры катализатора, уменьшения его пористости и размера активной поверхности.

Очень важным показателем качества контактной массы является температура зажигания, при которой каталитический

процесс начинает протекать с достаточной для практических целей скоростью. Температура зажигания ванадиевой контактной массы зависит не только от качества катализатора, но и от состава газовой смеси. Она повышается с уменьшением содержания кислорода в газе. Так, при переработке газа, полученного обжигом колчедана и содержащего 7% SO_2 и 11% O_2 , температура зажигания свежей ванадиевой контактной массы БАВ составляет около 420°C, массы ИК-4 — около 380°C (для платины, нанесенной на асбест, эта температура значительно ниже — около 250°C). Если поступающий газ будет содержать 7% SO_2 и только 6,7% O_2 (как при обжиге углистого колчедана), температура зажигания ванадиевой массы возрастает до 437°C. С течением времени температура зажигания контактной массы в промышленных аппаратах повышается, поэтому постепенно увеличивают температуру газа на входе в первый слой катализатора.

В промышленных аппаратах активность ванадиевой контактной массы со временем снижается, поэтому катализатор полностью или частично заменяют через каждые 3—5 лет. При хорошей очистке газа и устойчивом температурном режиме активность контактной массы может сохраняться в течение продолжительного времени (до 10 лет). Перед выгрузкой контактную массу в течение 20—30 ч продувают горячим сухим воздухом при температуре выше 400°C. После того, как прекратится выделение SO_3 , температуру воздуха снижают, контактный аппарат охлаждают и катализатор выгружают. Потерявшую активность ванадиевую контактную массу направляют на завод-изготовитель для извлечения ванадия и приготовления нового катализатора. При частичной замене контактной массы из нее удаляют мелочь, а оставшуюся массу загружают в контактный аппарат в качестве среднего слоя катализатора. Первый и последний слои состоят из свежей контактной массы, благодаря этому снижается температура зажигания первого слоя катализатора; наличие свежей массы в последнем слое обеспечивает высокую общую степень превращения.

Контактная масса создает сравнительно большое гидравлическое сопротивление прохождению газа (около половины общего гидравлического сопротивления контактного отделения). С течением времени сопротивление массы увеличивается вследствие ее засорения и спекания. Чтобы снизить гидравлическое сопротивление контактной массы, ее готовят в виде крупных гранул, таблеток, колец и т. д.

Как известно, каталитическая активность контактной массы снижается в присутствии небольших количеств так называемых контактных ядов, отравляющих катализатор. Ванадиевая контактная масса более устойчива к действию контактных ядов, чем платиновая, но все же в присутствии некоторых примесей в обжиговом газе (например, мышьяка и фтора) заметно теряет активность.

Действие мышьяка на ванадиевый катализатор значительно слабее, чем на платиновый (примерно в 5000 раз). Мышьяк поглощается контактной массой и находится в ней в виде As_2O_5 и $KAsO_3$. При последующей продувке газовой смесью, не содержащей мышьяка, активность контактной массы несколько повышается, но полностью не восстанавливается и остается значительно ниже первоначальной.

При температуре ниже $550^\circ C$ активность контактной массы в результате насыщения ее мышьяком понижается до определенного уровня и не изменяется при дальнейшем поступлении мышьяка. При температуре выше $550^\circ C$ образуется летучее соединение $V_2O_5 \cdot As_2O_5$, удаляющееся из контактной массы. Поэтому при наличии мышьяка в обжиговом газе ванадий уносится из первого слоя контактной массы и оседает в последующих слоях, образуя корку.

В производстве серной кислоты фтор может находиться в газе в виде SiF_4 и HF , оба эти соединения могут оказывать вредное влияние на работу ванадиевой контактной массы; механизм их действия различен. При небольшом содержании в газе фтористых соединений и высокой температуре процесса окисления SO_2 на катализаторе (более $400^\circ C$) SiF_4 реагирует с имеющимися в газе парами воды (0,01%, или 80 мг/м^3) по реакции (6-3). Выделяющийся SiO_2 блокирует (покрывает) поверхность ванадиевой контактной массы и ее каталитическая активность снижается, поэтому содержание SiF_4 в газе перед контактным аппаратом не должно превышать 3 мг/м^3 .

При высокой концентрации в газе HF и малом содержании паров воды равновесие реакции (а) на с. 67 смещается влево, фтористый водород реагирует с SiO_2 контактной массы и ее объем уменьшается. При работе на колчедане в газе перед контактным отделением практически весь фтор находится в виде SiF_4 . Поскольку SiF_4 является сильным ядом для катализатора, общее содержание фтора в газе должно быть возможно более низким.

Пары воды заметно не влияют на активность ванадиевой массы при температурах, превышающих температуру конденсации серной кислоты. Это подтверждается многочисленными исследованиями и длительным опытом работы установок мокрого катализа (стр. 221). При низких температурах серная кислота, образующаяся при взаимодействии SO_3 и водяных паров, конденсируется в контактной массе, разрушая ее. По этой же причине контактная масса, из которой не полностью удален триоксид серы при продувке контактного аппарата, быстро портится на воздухе, всегда содержащем влагу. Начало конденсации паров серной кислоты в контактной массе (точка росы) соответствует более высокой температуре, чем это следует из табличных данных (Приложение V), вследствие капиллярной конденсации в порах.

Присутствие в газе небольших количеств таких веществ, как CO, CO₂, H₂S, CS₂, NH₃, оксиды азота, пары S и Se и некоторые другие, при нормальном температурном режиме контактирования не снижает заметно активность ванадиевой контактной массы. При низкой температуре (например, при пуске и остановке аппарата) некоторые из этих веществ могут восстанавливать пентоксид ванадия, изменяя тем самым состав контактной массы. Хлор и хлористый водород в количестве 1% при воздействии в течение 100 ч не вызывают заметного снижения активности массы.

В результате коррозии внутренних стенок аппаратуры контактного отделения при недостаточно полной очистке газа от брызг и тумана серной кислоты может образоваться сульфат железа. Он оказывает особенно вредное действие, так как в верхних слоях ванадиевой контактной массы образуются твердые корки, состоящие из гранул катализатора, склеенных смесью сульфата железа и V₂O₅.

УСЛОВИЯ ОКИСЛЕНИЯ SO₂ В SO₃ НА ВАНАДИЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Скорость процесса окисления SO₂ в SO₃ на ванадиевом катализаторе (в неподвижном слое) выражается уравнением

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{kP}{a} \cdot \frac{1-x}{1-0,2x} \left[\beta - \frac{x^2}{PK_p^2(1-x)^2} \right] \quad (6-12)$$

$$\beta = \frac{b - (ax/2)}{1 - (ax/2)} \quad (6-13)$$

где x — степень превращения, доли единицы; τ — время контакта, с; k — константа скорости реакции, с⁻¹·Па⁻¹; a — начальная концентрация SO₂, доли единицы; x_p — равновесная степень превращения, доли; b — начальная концентрация кислорода, доли; T — температура, К; P — общее давление, Па; K_p — константа равновесия [уравнение (6-4)], Па^{-0,5}.

Из уравнений (6-12) и (6-13) следует, что скорость процесса окисления зависит от константы скорости реакции k , которая очень сильно возрастает с повышением температуры [см. уравнение (6-8)]. Так, при увеличении температуры от 400 до 500 °C константа скорости реакции повышается более, чем в 30 раз. Однако при этом уменьшается константа равновесия K_p , следовательно, значение члена уравнения (6-12)

$$\frac{x^2}{PK_p^2(1-x)^2}$$

также уменьшается. Таким образом, скорость процесса окисления SO₂ в SO₃ зависит от двух величин, одна из которых с повышением температуры увеличивается, а другая уменьшается. Поэтому кривая зависимости процесса от температуры должна иметь экстремум; дальнейший анализ показывает, что здесь наблюдается максимум.

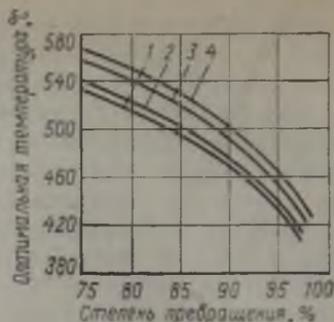
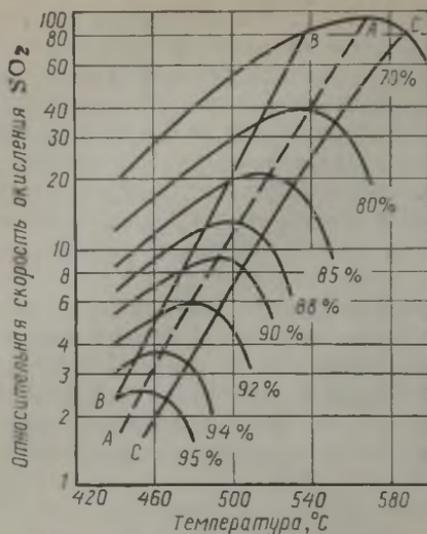


Рис. 6-8. Зависимость оптимальной температуры от степени превращения SO_2 при различном составе газа:
 1 — 7% SO_2 и 6,2% O_2 ; 2 — 9% SO_2 и 8,1% O_2 ; 3 — 7% SO_2 и 11% O_2 ; 4 — 7% SO_2 и 14% O_2 .

Рис. 6-7. Зависимость скорости окисления SO_2 от температуры при различных степенях превращения $x = 0,7-0,95$.

Из уравнения (6-12) следует, что скорость окисления SO_2 в SO_3 тем выше, чем меньше достигаемая степень превращения x . Поэтому для каждой степени превращения зависимость скорости реакции от температуры будет выражаться соответствующей кривой, имеющей максимум.

Серия таких кривых для газовой смеси, содержащей 7% SO_2 и 11% O_2 , показана на рис. 6-7. Из него видно, что для каждой степени превращения скорость реакции достигает резко выраженного максимума при определенной температуре, причем эта температура тем выше, чем меньше степень превращения. Поскольку при этих температурах достигается максимальная скорость реакции, они наиболее выгодны для ведения процесса, т. е. являются оптимальными температурами.

Точки, соответствующие максимальным скоростям реакции для различных степеней превращения, т. е. оптимальным температурам, на рис. 6-7 соединены прямой *AA*, по которой можно определить оптимальные условия ведения процесса для всех промежуточных степеней превращения. Линии *BB* и *CC* ограничивают область допустимых колебаний температуры, в пределах которой скорость реакции составляет не менее 0,9 максимального значения при оптимальной температуре.

Скорость окисления SO_2 в SO_3 зависит не только от температуры и степени превращения, но и от состава газовой смеси [см. уравнение (6-12)]. Поэтому при различном составе газа оптимальные температуры для данных степеней превращения будут неодинаковы, и линия оптимальных температур (см. рис. 6-7) в случае переработки газовых смесей разного состава располагается по-иному.

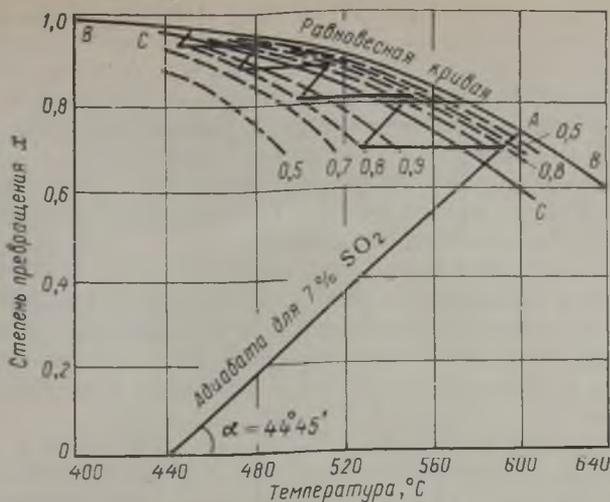


Рис. 6-9. Диаграмма $t-x$ для пятистадийного контактирования с промежуточным теплообменом.

На рис. 6-8 приведены кривые, отражающие зависимость оптимальной температуры процесса окисления SO_2 от степени превращения для газовых смесей различного состава. Кривая 1 соответствует газу, получаемому при обжиге углистого колчедана, который содержит 10% углерода, кривые 2 и 3 — из флотационного колчедана, кривая 4 — газу, получаемому при сжигании серы.

Из этих данных следует, что для процесса окисления сернистого ангидрида в целом не может быть постоянной оптимальной температуры и по мере роста степени превращения температуру процесса следует понижать в соответствии с линией AA на рис. 6-7. Однако начинать процесс окисления SO_2 при очень высокой температуре также невыгодно, так как нагревание газа, до высокой температуры связано с затратой энергии. Поэтому на практике поступают следующим образом. Обжиговый газ нагревают до температуры несколько выше температуры зажигания (в зависимости от активности катализатора — до 400—440 °C) и направляют в первый слой катализатора в контактном аппарате. В ходе реакции окисления SO_2 выделяется большое количество тепла, вследствие чего температура газа резко повышается. Процесс ведут адиабатически (без отвода тепла) до тех пор, пока температура не достигнет оптимального значения. Далее ведение адиабатического процесса нецелесообразно, поэтому начинают отводить тепло с таким расчетом, чтобы температура дальнейшего процесса окисления была возможно ближе к оптимальной.

На рис. 6-9 изображена диаграмма $t-x$, характеризующая зависимость температуры от степени превращения для пятиста-

длительного процесса с промежуточным теплообменом при содержании в газе 7% SO₂ и 11% O₂. Прямая AA — адиабата — соответствует адиабатическому процессу, когда в первом слое контактной массы происходит повышение температуры газа за счет тепла реакции; BB — кривая равновесной степени превращения, CC — кривая оптимальных температур. Пунктирные кривые соответствуют скоростям реакции, составляющим 0,9; 0,8; 0,7 и 0,5 от максимальной (вследствие отклонения температуры от оптимального значения).

Из этого рисунка видно, что при адиабатическом повышении температуры примерно до 600 °С степень превращения достигает 0,73. На практике для достижения более высокой скорости процесса в первом слое степень превращения доводят примерно до 0,7, хотя и в этом случае условия процесса отклоняются от оптимальных.

Перед поступлением во второй слой контактной массы газ охлаждается в теплообменнике, что на диаграмме $t-x$ соответствует участку прямой, параллельной оси абсцисс. Газ охлаждается до 525 °С, при этой температуре скорость процесса составляет 0,8 оптимальной.

Во втором слое контактной массы процесс протекает также в адиабатических условиях. Здесь температуры повышаются до 550 °С, а степень превращения достигает 0,81. После второго слоя контактной массы газ снова охлаждается (новый участок прямой на диаграмме) и поступает в третий слой и т. д.

Таким образом, на каждом слое протекает адиабатический процесс, а в целом (в контактном аппарате в целом), он политропический.

Увеличение температуры в процессе окисления SO₂ в SO₃ при адиабатическом процессе выражается уравнением

$$T_k = T_n + \lambda \Delta x \quad (6-14)$$

где T_n , T_k — начальная и конечная температуры, К; Δx — повышение степени превращения, доли; λ — коэффициент повышения температуры газа при $\Delta x = 1$ в адиабатических условиях:

$$\lambda = \frac{q_p a}{\rho c} \quad (6-15)$$

q_p — тепловой эффект реакции, кДж/м³; a — начальная концентрация SO₂ в газе, доли; c — теплоемкость газовой смеси, кДж/(кг·К); ρ — плотность газовой смеси, кг/м³.

Коэффициент λ имеет следующие значения:

c_{SO_2} , %	λ						
2	58	6	171	10	279	17	450
3	87	7	199	11	302	20	503
4	116	8	225	12	324	62,5	1234
5	144	9	252	14	373		

Уравнение (6-14) можно представить в виде

$$x_k = x_n + 1/\lambda (T_k - T_n)$$

Это уравнение прямой, для которой

$$\operatorname{tg} \alpha = 1/\lambda = \rho c / q_p a \quad (6-16)$$

Такой угол имеет адиабата AA (см. рис. 6-9). При $a=0,07$, $\rho=1,41 \text{ кг/м}^3$; $c=1,058 \text{ кДж/(кг}\cdot\text{К)}$

$$q_p = \frac{96,114 \cdot 10^3}{22,4} = 4291 \text{ кДж/м}^3$$

Подставив полученное значение в уравнение (6-16), находим

$$\text{tg } \alpha = \frac{1,41 \cdot 1,058}{4291 \cdot 0,07} = 0,00497$$

Для того, чтобы определить угол наклона адиабаты на рисунке, необходимо учесть масштаб

$$\text{tg}(\alpha^0) = \text{tg } \alpha \cdot m/n \quad (a)$$

где m — масштаб по оси абсцисс, $^{\circ}\text{C/см}$; n — масштаб по оси ординат, доли/см.

Для условий, изображенных на рис. 6-8, значение $m=20^{\circ}\text{C}$ на одно деление, а $n=0,1$ доли/одно деление. Подставив эти значения в уравнение (a), находим

$$\text{tg}(\alpha^0) = \frac{0,00497 \cdot 20}{0,1} = 0,994$$

Откуда $\alpha=44^{\circ}30'$.

Уравнение (6-14) позволяет рассчитать температуру газа, выходящего из слоя контактной массы, если известны его температура на входе в контактную массу и степень превращения, или же определить температуру газа, если известна степень превращения.

Определение количества контактной массы

Для достижения заданной степени прекращения газовая смесь, содержащая SO_2 , должна соприкоснуться с ванадиевой контактной массой в течение определенного времени. Для упрощения практических расчетов определяют не истинное, а фиктивное время соприкосновения; для этого в расчетную формулу вводят не значение свободного объема между частицами катализатора, а весь объем контактной массы.

Фиктивное время соприкосновения τ (в с), отнесенное к объему газа при нормальных условиях, связано с объемом газа, проходящего в единицу времени через определенный объем катализатора, и объемом контактной массы соотношением

$$\tau = v/V \quad (6-17)$$

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

Отсюда $v = V\tau$. Учитывая возможные отклонения фактического режима процесса от заданного (по температуре и концентрации SO_2 в газе) и снижение активности контактной массы со временем, в практические расчеты вводят коэффициент запаса массы c . Требуемый объем контактной массы будет равен

$$v = cV\tau \quad (6-18)$$

Объемом газа задаются (он определяется производительностью контактного отделения), а коэффициент запаса массы c

принимают на основе практических данных; для каждого слоя контактной массы он различный:

Аппараты	Слой				
	1	2	3	4	5
с промежуточными теплообменниками	4	2	1,3	1,35	—
с вводом холодного газа после 1-го слоя	4	3	2	1,3	1,35

Высокое значение коэффициента запаса для первого слоя контактной массы ($c_1=4$) объясняется тем, что этот слой в наибольшей степени подвергается действию вредных примесей. При этом снижение активности массы приводит к повышению температуры зажигания и, следовательно, к необходимости нагревать газ до более высокой температуры. Кроме того, с увеличением количества контактной массы в первом слое возрастает запас устойчивости реактора, поскольку параметрическая чувствительность зависит прежде всего от производной dT_1/dT_0 [уравнение (6-32), где T_0 и T_1 — температура газа на входе в 1-й слой и на выходе из него].

При большом запасе устойчивости первого слоя уменьшается опасность его «затухания» (и, следовательно, приостановка каталитического процесса во всем реакторе) в случае отклонения от нормального режима, что всегда может иметь место в производственных условиях.

Таким образом, для определения объема контактной массы нужно определить фиктивное время соприкосновения (время контакта) τ — величину, обратно пропорциональную скорости процесса. Для этого можно воспользоваться уравнением (6-13), которое может быть представлено в следующем виде:

$$d\tau = \frac{a(1-0,2x) dx}{kP(1-x) \left[\beta - \frac{x^2}{PK_p^2(1-x)^2} \right]} = z dx \quad (6-19)$$

где

$$z = \frac{a(1-0,2x)}{KP(1-x) \left[\beta - \frac{x^2}{PK_p^2(1-x)^2} \right]}$$

В практических условиях температура и степень превращения изменяются в ходе процесса, следовательно, изменяются и равновесная степень превращения, и константа скорости реакции. Таким образом, определение τ по уравнению (6-19) связано с относительно сложными вычислениями и обычно производится на ЭВМ. Для получения ориентировочных данных пользуются графическим или поэтапным методом расчета.

На рис. 6-10 изображены кривые, построенные по уравнению (6-19) в координатах x — τ . По этому графику можно проследить зависимость степени превращения от времени соприкосновения. Так, для достижения 60% превращения в изотермических

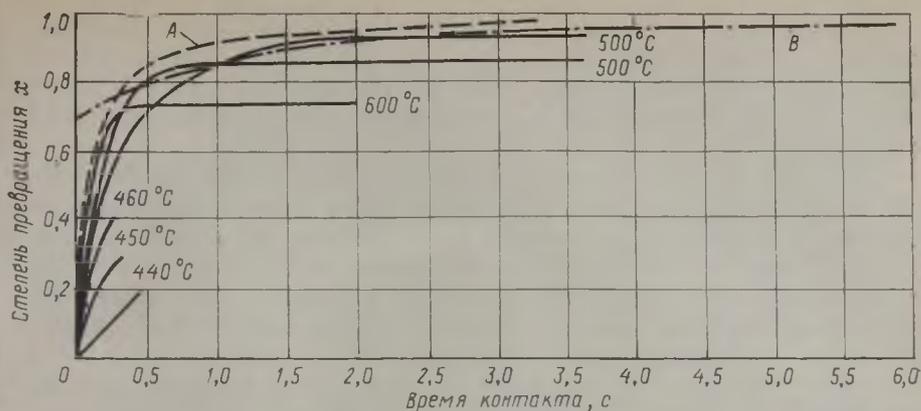


Рис. 6-10. Зависимость степени превращения от продолжительности контакта при окислении SO_2 на ванадиевом катализаторе при различных температурах (газ содержит 7% SO_2 и 11% O_2).

условиях при 500°C фиктивное время должно составлять 0,3 с, а при 600°C — почти в 2 раза меньше. При ведении процесса в оптимальных температурных условиях (кривая A) фиктивное время соприкосновения еще более сокращается. Кривая B соответствует условиям, когда процесс начинается при 450°C , проводится в адиабатических условиях до достижения оптимальной температуры и далее протекает при оптимальной температуре.

При применении контактной массы, отличающейся по активности от массы БАВ, в правую часть уравнения (6-18) вводят дополнительный коэффициент c_1 , определяемый по уравнению

$$c_1 = k/k_1 \quad (6-20)$$

где k , k_1 — константы скорости реакции контактной массы БАВ и массы другого сорта.

Аналогично в случае применения более крупной массы в правую часть уравнения (6-18) вводят дополнительный коэффициент c_2 . Например, для кольцеобразной контактной массы БАВ с наружным диаметром 12 мм, внутренним диаметром 4,5 мм и высотой 12 мм значение $c_2=1,3$. Это значит, что количество кольцеобразной массы, загружаемой в аппарат, на 30% больше, чем количество гранулированной контактной массы.

Оптимальные условия окисления SO_2 на ванадиевом катализаторе

Степень превращения является одним из основных показателей работы контактных серноокислительных систем. Этот показатель характеризует высокую технологическую и общую культуру производства, так как при достаточном полном учете особенностей технологического процесса, а также четкой и бесперебойной работе всех отделений серноокислительного завода обеспечиваются высокие степени превращения в течение длительного времени.

С увеличением степени превращения уменьшается содержание SO_2 в отходящих газах. Так, при $x=0,995$ в отходящих газах содержится около 0,04% SO_2 . В большинстве случаев такие газы можно выводить в атмосферу без предварительной очистки.

Для достижения высокой степени превращения необходимо заканчивать процесс при возможно более низкой температуре. Однако в условиях, близких к равновесным (стр. 142), значительно уменьшается константа k скорости реакции (стр. 148), т. е. замедляется скорость процесса. Поэтому, чем выше степень превращения, тем продолжительнее должно быть время контакта и, следовательно, больше объем катализатора. Это наглядно показано на рис. 6-11 для газа после обжига колчедана. Ввиду сравнительно высокой стоимости ванадиевой контактной массы в заводских условиях важно выбрать наиболее экономически целесообразную степень превращения.

На рис. 6-12 приведены результаты приближенных расчетов себестоимости серной кислоты при различных степенях превращения и объемах катализатора. Кривая 3 построена с учетом суммарного влияния обоих факторов. С увеличением степени превращения себестоимость серной кислоты вначале несколько понижается, достигает минимума, а затем резко повышается. Наиболее низкая себестоимость достигается при степени превращения около 0,98, которой, однако, соответствует слишком высокое содержание SO_2 в отходящих газах, недопустимое по санитарным нормам. Поэтому целесообразно обеспечивать более высокую степень превращения (порядка 0,995) применением двойного контактирования (см. ниже) или проводить санитарную очистку отходящих газов.

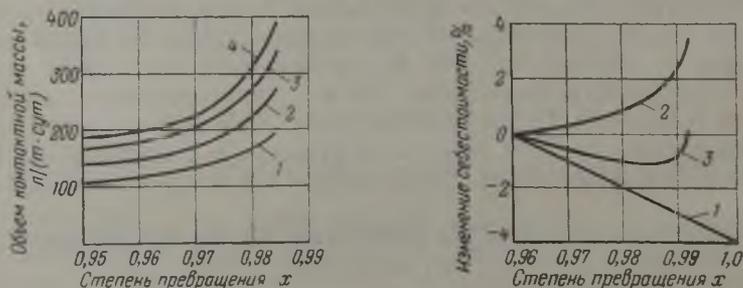


Рис. 6-11. Объем контактной массы БАВ (на 1 т/сут H_2SO_4) при окислении SO_2 , получаемой обжигом колчедана, при концентрации:
1 — 6% SO_2 и 12,7% O_2 ; 2 — 7% SO_2 и 11,3% O_2 ; 3 — 7,5% SO_2 и 10,5% O_2 ; 4 — 8% SO_2 и 9,8% O_2 .

Рис. 6-12. Влияние степени превращения на себестоимость серной кислоты:
1 — снижение себестоимости при увеличении степени превращения; 2 — повышение себестоимости при увеличении количества контактной массы; 3 — себестоимость с учетом влияния обоих факторов.

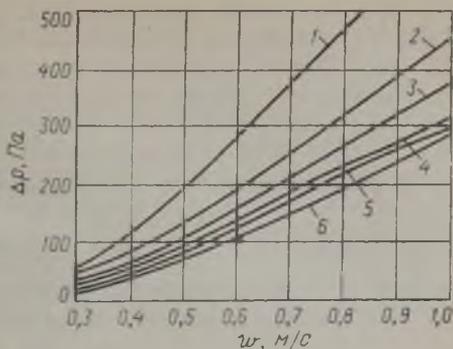
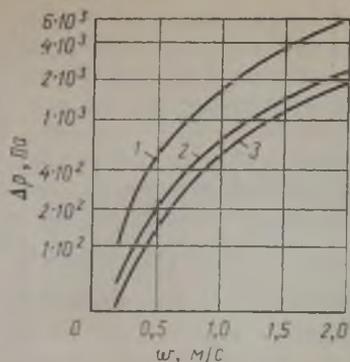


Рис. 6-13. Зависимость гидравлического сопротивления слоя катализатора высотой 100 мм (для газа 7,5% SO₂, при 500 °С) от скорости газа w :

1 — гранулы 5×9 мм; 2 — кольца 8×8 мм; 3 — кольца 10×10 мм.

Рис. 6-14. Зависимость сопротивления контактной массы от скорости газа для гранул различного размера:

1 — 4 мм; 2 — 5 мм; 3 — 6 мм; 4 — 7 мм; 5 — 8 мм; 6 — 10 мм.

Очень важный показатель работы контактного аппарата — гидравлическое сопротивление, большая часть которого создается контактной массой (рис. 6-13 и 6-14).

Гидравлическое сопротивление свежей контактной массы может быть приближенно вычислено по формулам

$$\Delta p = 9,8Aw^{1,74}\rho h \quad (\text{в Па}) \quad Aw^{1,74}\rho h \quad (\text{в мм вод. ст.}) \quad (6-21)$$

где w — фиктивная скорость газа в массе (без учета объема, занимаемого контактной массой), м/с; ρ — плотность газа, кг/м³; h — высота слоя гранулированной контактной массы, м; A — коэффициент, зависящий от формы и размера контактной массы.

По некоторым данным, для свежезагруженной гранулированной ванадиевой контактной массы при скорости газа $w = 0,4$ — $1,0$ м/с коэффициент A составляет:

Размер зерен, мм	4	5	6	8	10
A	725	500	420	340	300

Для кольцеобразной ванадиевой контактной массы с зернами размером 10×10×3 мм в ориентировочных расчетах можно принимать $A = 160$.

Гидравлическое сопротивление ванадиевой контактной массы возрастает в процессе работы, причем это увеличение тем больше, чем хуже очистка газа и чаще остановки. Особенно быстро повышается гидравлическое сопротивление контактной массы на первых полках, поэтому через каждые 2—3 года масса на этих полках либо заменяется, либо пересевается и загружается вновь.

Объем контактной массы сильно увеличивается с повышением концентрации SO₂ в газе (см. рис. 6-10), соответственно возрастает высота слоя контактной массы при одинаковом диаметре контактного аппарата. Однако с увеличением содержания

SO_2 при заданной производительности уменьшается общий объем газа и соответственно снижается его скорость в контактной массе, что приводит к резкому падению гидравлического сопротивления [скорость газа входит в уравнение (6-21) в степени 1,74].

Скорость газа w и высота слоя контактной массы h связаны с производительностью Π контактного аппарата в уравнении

$$w = c_1 (\Pi/a) \quad \text{и} \quad h = c_2 (\Pi\tau/a) \quad (6-22)$$

где a — концентрация SO_2 в газе; c_1, c_2 — постоянные; τ — время контакта.

Если эти уравнения подставить в формулу (6-21) и принять значения Δp и ρ постоянными, получим

$$\Pi = c_3 (a/\tau^0,26) \quad (6-23)$$

где c_3 — постоянная.

Решение этого уравнения позволяет установить оптимальные условия работы контактного аппарата, в которых достигается его максимальная производительность при некотором постоянном (заданном) гидравлическом сопротивлении.

Технико-экономические показатели работы завода определяются в первую очередь качеством и себестоимостью выпускаемой продукции. Поэтому при выборе оптимальных условий работы контактного аппарата необходимо учитывать не только степень превращения, но и другие факторы.

Ранее было отмечено, что с повышением концентрации SO_2 уменьшается объем газа, поэтому при прочих равных условиях пропорционально повышается и производительность основных аппаратов контактного завода.

Производительность серноокислотной системы может быть увеличена в еще большей степени, если одновременно повысить концентрацию SO_2 в газе и увеличить количество контактной массы для сохранения высокой степени превращения. Но количество контактной массы при этом настолько возрастает (см. рис. 6-11), что ее стоимость и затраты электроэнергии на преодоление дополнительного гидравлического сопротивления катализатора существенно повлияют на технико-экономические показатели работы всего завода, поэтому возможности повышения производительности указанным способом ограничены.

При работе на концентрированном диоксиде серы и при недостаточной высокой степени превращения должна быть предусмотрена очистка отходящих газов от SO_2 , что связано с дополнительными капитальными затратами на строительство очистной установки и расходами на ее обслуживание. Кроме того, с повышением концентрации SO_2 увеличивается разогрев контактной массы, особенно на первом слое катализатора, поэтому этот слой должен состоять из термически стойкой контактной массы. Таким образом, концентрацию SO_2 в газе следует устанавливать с учетом ряда факторов, влияющих на технико-экономические показатели работы серноокислотного завода.

С течением времени активность контактной массы и степень превращения x снижаются. Для сохранения заданной величины x при прочих равных условиях надо повышать температуру процесса и рассчитывать новый оптимальный режим контактно-аппарата. На некоторых заводах это осуществляется автоматически, специальным регулирующим устройством, в основу которого заложена соответствующая программа. Принимается, что с понижением активности ванадиевой контактной массы энергия активации E остается постоянной, а изменяется k_0 [уравнение (6-8)]. Следовательно, одинаковая степень превращения до и после снижения активности будет достигаться при соблюдении равенства

$$\tau_1 k_1 = \tau_2 k_2 \quad (6-24)$$

где τ_1, τ_2 — фиктивное время контакта для заданной степени превращения до и после снижения активности контактной массы, с; k_1, k_2 — константы скорости реакции на ванадиевой контактной массе до и после снижения активности.

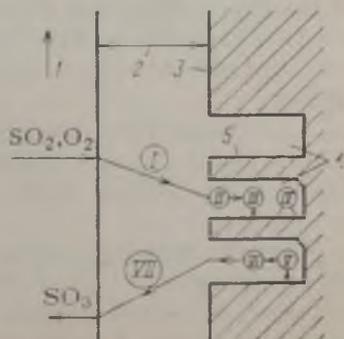
Степень использования внутренней поверхности катализатора

Процесс окисления SO_2 на пористом катализаторе состоит из семи последовательных стадий (рис. 6-15). Для установившегося процесса скорость всех стадий одинакова, но возможности каждой стадии используются неодинаково, обычно одна из них является лимитирующей — она и определяет скорость каталитического процесса. Область, в которой скорость процесса определяется первой и седьмой стадиями, называют областью внешней диффузии; область, в которой скорость процесса определяется второй и шестой стадиями, — областью внутренней диффузии; область, в которой скорость процесса определяется четвертой стадией, — кинетической областью.

Если процесс протекает в области внешней диффузии концентрации SO_2 и O_2 в турбулентном потоке газа намного больше их концентрации у поверхности катализатора; такие условия создаются на конечных стадиях процесса. Если процесс протекает в области внутренней диффузии, то концентрации

Рис. 6-15. Схема процесса окисления SO_2 на катализаторе:

I — турбулентный поток газа; *2* — пограничный слой газа; *3* — наружная поверхность катализатора; *4* — поры катализатора; *5* — внутренняя поверхность пор; *I* — диффузия SO_2 и O_2 через пограничный слой газа; *II* — диффузия SO_2 и O_2 в порах катализатора; *III* — адсорбция SO_2 и O_2 поверхностью катализатора; *IV* — химическая реакция (6-1) на поверхности катализатора; *V* — десорбция SO_3 ; *VI* — диффузия SO_3 в порах катализатора; *VII* — диффузия SO_3 через пограничный слой газа.



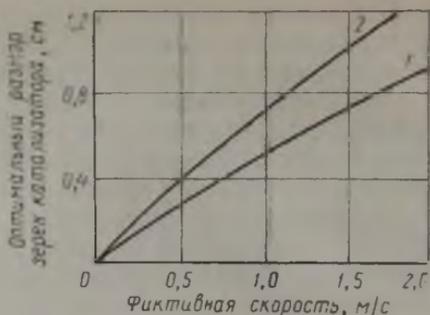
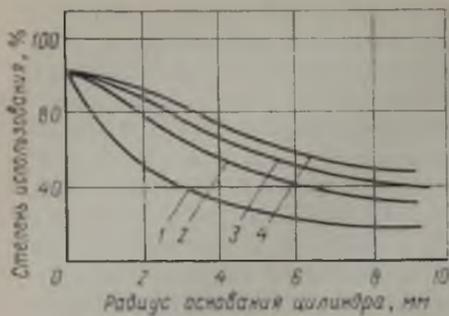


Рис. 6-16. Степень использования внутренней поверхности пор цилиндрических гранул ванадиевого катализатора при 470 °С:
1 — $x=0,2$; 2 — $x=0,5$; 3 — $x=0,7$; 4 — $x=0,9$.

Рис. 6-17. Зависимость оптимального размера зерен катализатора от линейной (фиктивной) скорости газа:
1 — $x=0,5$; 2 — $x=0,9$.

реагентов в объеме и у наружной поверхности гранул катализатора близки по величине, а градиент концентрации внутри пор значительный. Если же процесс протекает в кинетической области, то диффузионные процессы оказывают незначительное влияние на скорость процесса. Такие условия наблюдаются на начальных стадиях процесса.

Если процесс протекает во внутридиффузионной области, то внутренняя поверхность катализатора используется неполностью и тем в меньшей степени, чем крупнее гранулы катализатора (рис. 6-16) и выше температура. Для увеличения степени использования внутренней поверхности катализатора гранулы и стенки колец ванадиевой контактной массы делают возможно меньшими, учитывая, однако, что от размеров частиц катализатора зависит его прочность, объемная масса и главным образом гидравлическое сопротивление контактного аппарата.

Проникание SO_2 и O_2 во внутренние поры кольцеобразной контактной массы происходит одновременно с внутренней и наружной поверхностями колец. Размеры стенок колец меньше, чем размеры гранул (см. рис. 6-3), поэтому внутренняя поверхность кольцеобразной контактной массы используется полнее, чем поверхность гранул. Это имеет практическое значение для начальных стадий процесса, протекающих в области внутренней диффузии.

С повышением концентрации SO_2 в газе влияние процессов массоотдачи усиливается и при окислении высококонцентрированного диоксида серы эти процессы приобретают решающее значение.

Оптимальный размер зерен катализатора зависит не только от активности, но и от стоимости и срока службы катализатора, а также от линейной скорости газа в слое катализатора и стоимости энергии, затрачиваемой на преодоление гидравлического

сопротивления катализатора. При малых линейных скоростях газа расходы на преодоление гидравлического сопротивления катализатора небольшие, поэтому выгодно применение мелкозернистого катализатора; с ростом линейной скорости газа оптимальный размер зерен следует увеличивать (рис. 6-17).

Приведенные данные справедливы для катализатора БАВ со средним эквивалентным радиусом пор около 10^{-7} м. При уменьшении радиуса пор снижается и оптимальный размер зерен, и наоборот.

Приведенные на рис. 6-17 данные относятся к зернам, приближающимся по форме к сферическим. С изменением формы оптимальные размеры зерен могут меняться, поскольку сопротивление слоя зернистого материала сильно зависит от доли свободного объема. Следовательно, рационально применять катализатор, приготовленный в виде колец, отличающихся большой долей свободного объема.

Окисление SO_2 на катализаторе в кипящем слое

В кипящем слое происходит весьма интенсивное перемешивание газа с частицами катализатора, в результате чего температура и состав газа практически одинаковы во всем объеме катализатора. При этом значительно увеличивается скорость внешней диффузии SO_2 и O_2 к поверхности катализатора.

Гидравлическое сопротивление кипящего слоя не зависит от размера зерен, поэтому для каталитического окисления SO_2 в кипящем слое применяются очень мелкие сферические гранулы (радиус 0,5—2 мм), что обеспечивает практически полное использование внутренней поверхности катализатора.

Кинетика процесса окисления диоксида серы во взвешенном слое катализатора в значительной степени определяется гидродинамическими факторами, так как кроме интенсивного радиального и осевого перемешивания возможен проскок газа в виде пузырей. Учесть все факторы очень трудно. Однако опытно-промышленные и промышленные испытания показывают, что в реакторах большого диаметра достигаются условия полного перемешивания. Поэтому скорость окисления SO_2 в этом случае можно принять одинаковой во всех точках кипящего слоя и, следовательно, расчетное уравнение (6-19) можно представить в таком виде

$$\tau = \frac{ax(1 - 0,2x)}{kP(1-x) \left[\beta - \frac{1}{P} \left(\frac{x}{K_p(1-x)} \right)^2 \right]} \quad (6-19a)$$

где x — степень превращения SO_2 на выходе газа из кипящего слоя (она такая же во всем слое катализатора).

На рис. 6-18 графически показано время контакта τ , необходимое для достижения заданной степени превращения x при постоянной температуре ($t = \text{const}$). В реакторе с кипящим слоем

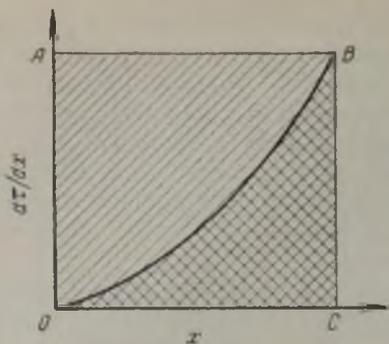


Рис. 6-18. Зависимость времени контакта от степени превращения.

катализатора — это площадь $OABC$, в реакторе со стационарным слоем катализатора и при изменяющейся температуре — площадь OBC . Из графика видно, что, по данным теоретического расчета, время соприкосновения в кипящем слое больше, чем в стационарном слое. Однако в

практических условиях для начальной стадии процесса берут коэффициент запаса $c=4$ (стр. 156). Для процесса в кипящем слое коэффициент запаса значительно меньше ($c \approx 2$).

Двойное контактирование

Из рис. 6-10 и 6-11 видно, что для газа, получаемого обжигом колчедана и сжиганием серы в воздухе, достижение степени превращения более 98% описанным выше способом нецелесообразно, так как это связано с резким увеличением количества катализатора. Между тем при высокой производительности сернокислотных установок (строящихся в настоящее время) и степени превращения 98% санитарная норма содержания SO_2 в атмосфере (Приложение XVI) может быть достигнута только в случае сооружения очень высокой (и поэтому дорогой) трубы для отходящих газов или при проведении дополнительной санитарной очистки отходящих газов от SO_2 . Например, при производительности установки 5000 т/сут количество SO_2 , выбрасываемого в атмосферу (в одной точке), составляет 100 т/сут (в пересчете на H_2SO_4).

Для увеличения конечной степени превращения SO_2 применяют двойное контактирование (ДК). Сущность его состоит в том, что окисление SO_2 (контактирование) ведут в две стадии, на первой стадии обеспечивается степень превращения 90%. Затем из реакционной смеси выделяют SO_3 , после чего проводят вторую стадию контактирования, в которой достигается $x=95\%$ от оставшегося SO_2 ; общая степень превращения составляет 99,5%.

Реакция окисления SO_2 обратима, поэтому общая скорость процесса W выражается как

$$W = \overset{\rightarrow}{r_1} - \overset{\leftarrow}{r_2} = k_1 C^l_{SO_2} C^m_{O_2} - k_2 C^n_{SO_3} \quad (a)$$

где r_1, r_2 — скорости прямой и обратной реакций; k_1, k_2 — константы скорости прямой и обратной реакций; $C_{SO_2}, C_{O_2}, C_{SO_3}$ — концентрации в газе SO_2, O_2, SO_3 ; l, m, n — порядок соответствующей реакции.

Из уравнения (а) следует, что, если SO_3 выводится из реакционной смеси после первой стадии контактирования, то пе-

ред второй стадией $C_{\text{SO}_3}=0$ и $r_2=0$. Следовательно, скорость процесса увеличивается. В этом случае конечная степень превращения выражается уравнением

$$x_n = x_1 + (1 - x_1) x_2 \quad (6-25)$$

где x_1, x_2, x_n — степени превращения на первой, второй (от оставшегося после первой ступени) и на конечной стадиях, доли.

Таким образом, $x_n = 0,9 + (1 - 0,9) 0,95 = 0,995$.

Все приведенные ранее уравнения, относящиеся к процессу окисления SO_2 на катализаторе, справедливы как для одинарного, так и для двойного контактирования; но при этом необходимо иметь в виду, что при расчете второй стадии контактирования в уравнение (6-19) следует подставлять концентрацию SO_2 (обозначаемую буквой a), соответствующую концентрации диоксида серы в газе перед второй стадией контактирования.

КОНТАКТНОЕ ОТДЕЛЕНИЕ СОВРЕМЕННОГО СЕРНОКИСЛОТНОГО ЗАВОДА

Процесс окисления SO_2 на современных установках большой мощности оформляется как процесс двойного контактирования. Серноокислотные установки, введенные в эксплуатацию ранее, оформлены на основе одинарного контактирования, поэтому вначале следует рассмотреть контактное отделение такого производства, а затем будут приведены особенности оформления процесса двойного контактирования.

Для осуществления процесса окисления SO_2 применяются различные контактные аппараты (реакторы); в последние годы преимущественное распространение получили контактные аппараты с промежуточным охлаждением (теплообменом), которые отличаются простотой, возможностью использования тепла реакции, малым гидравлическим сопротивлением и другими достоинствами (рис. 6-19).

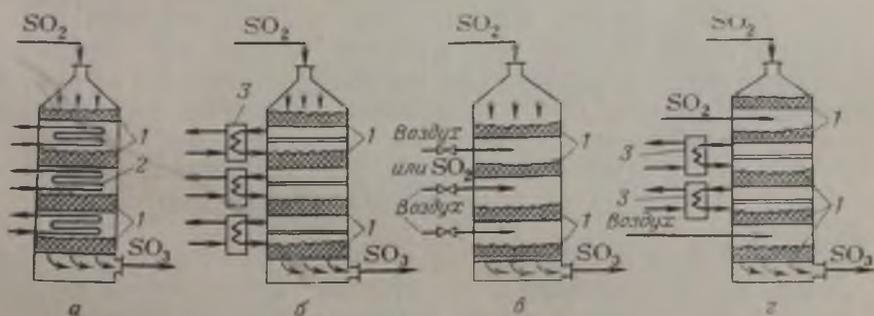


Рис. 6-19. Контактные аппараты с промежуточным охлаждением газа между слоями:

a, б — в теплообменниках; *в* — добавление холодного газа; *г* — комбинированное охлаждение; *1* — слой контактной массы; *2* — внутренний теплообменник; *3* — выносные теплообменники.

В этих реакторах теплообменники размещены внутри контактного аппарата (рис. 6-19, *а*) или вне его (рис. 6-19, *б*, *г*); последние называются контактными аппаратами с выносными теплообменниками.

Процесс окисления SO_2 в контактных аппаратах с промежуточным теплообменом, состоит в том, что газ, подогретый до температуры несколько выше температуры зажигания ($400\text{—}420^\circ\text{C}$), пропускают через первый слой контактной массы, где происходит окисление $60\text{—}80\%$ SO_2 от его общего количества. За счет выделения тепла реакции температура газа повышается до $550\text{—}580^\circ\text{C}$. Скорость реакции в таких условиях очень велика, и для ее протекания требуется небольшое количество контактной массы. Однако дальнейшее окисление диоксида серы приостанавливается, так как степень превращения практически достигает равновесной.

С понижением температуры газа на входе в первый слой контактной массы увеличивается степень превращения, достигаемая на этом слое, так как представляется возможным увеличить разность температур на выходе и входе газа в этот слой, уменьшается необходимая поверхность теплообменника, в котором нагревается газ, поэтому на первый слой загружают контактную массу с пониженной температурой зажигания (ПК-4, СВС и др.).

После первого слоя катализатора газ охлаждают до $460\text{—}480^\circ\text{C}$ в теплообменнике (рис. 6-19, *а* и *б*) или путем добавления более холодного газа (рис. 6-19, *в* и *г*). В качестве охлаждающего агента в теплообменниках 2 и 3 может применяться холодный сернистый газ, поступающий на контактирование, вода или пар (в последних случаях теплообменник является котлом-утилизатором или пароперегревателем).

После охлаждения газ поступает во второй слой контактной массы, где протекает дальнейшее окисление SO_2 . При этом температура вновь повышается и газ снова нужно охлаждать и т. д. Температурные условия процесса тем ближе к оптимальным, чем больше слоев контактной массы (см. рис. 6-8).

В промышленности используются контактные аппараты с промежуточным теплообменом, имеющие от трех до пяти слоев контактной массы. При дальнейшем увеличении числа стадий степень превращения повышается незначительно, но сильно усложняется монтаж и обслуживание контактных аппаратов, поэтому такие многослойные аппараты применяются в редких случаях.

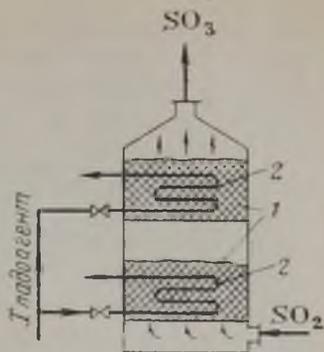
На рис. 6-21, *а* показана схема контактного отделения с оди-нарным контактированием, в которой предусмотрен четырех-слойный контактный аппарат с промежуточным теплообменом.

При двойном контактировании устройство контактных аппаратов такое же, как и при оди-нарном контактировании; общее число слоев контактной массы составляет также от четырех до пяти. Но схема движения газовой смеси изменяется — она за-

Рис. 6-20. Контактный аппарат с кипящим слоем контактной массы:

1 — слой контактной массы; 2 — холодильные элементы.

висит от числа слоев катализатора, числа устанавливаемых теплообменников, концентрации SO_2 в газе и т. д. Так, например, в схеме, показанной на рис. 6-21, б диоксид серы вентилятором 1 направляют через два теплообменника в контактный аппарат 3. За счет тепла газовой смеси (SO_3), выходящей из четвертого и первого слоя катализатора, газ нагревается, а газовая смесь после катализатора охлаждается. После контактного аппарата газовая смесь направляется в абсорбер, а из него выводится в атмосферу. В третьем слое катализатора степень превращения диоксида серы составляет $x=0,9$; после этого слоя газовая смесь направляется в промежуточный абсорбер б, где она охлаждается и из нее выделяют SO_3 . После абсорбера газовая смесь вновь нагревается в двух теплообменниках и проходит четвертый слой катализатора, после которого общая степень превращения составляет 0,995—0,997.



Схему движения в контактном отделении выбирают таким образом, чтобы обеспечивался необходимый температурный режим и наиболее выгодные условия теплообмена. Так, в схеме контактного отделения (см. с. 203) движение газовых потоков является более выгодным с точки зрения теплообмена, так как газовая смесь, выходящая из промежуточного абсорбера, нагревается перед поступлением ее на четвертый слой катализатора в теплообменнике, в который поступает SO_2 после второго слоя катализатора с более высокой температурой, чем после третьего слоя, как это показано на рис. 6-21, б.

В случае возможных нарушений режима абсорбции очистка газа от тумана может быть неполной, что способствует разрушению труб в теплообменнике, поэтому после абсорбера иногда устанавливают дополнительный небольшой и легко заменяемый теплообменник.

Так как при двойном контактировании газовая смесь дважды нагревается от начальной температуры около 50°C (после осушки в сушильной башне и выделения SO_3 на первой стадии абсорбции), то для обеспечения автотермичности процесса концентрация SO_2 в газе на входе в первую стадию контактирования должна поддерживаться в пределах 9—10%.

В контактных аппаратах с псевдооживленным слоем катализатора газ поступает под решетку, на которой находится слой зернистого катализатора. Для отвода тепла реакции в псевдооживленном слое катализатора располагают холодильные элементы, по которым движется газ, вода или другой охлаждаю-

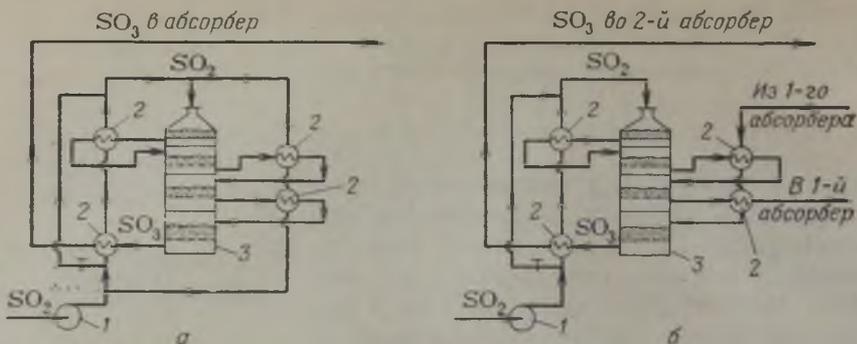


Рис. 6-21. Схема контактного отделения производства серной кислоты: *а* — одинарное контактирование; *б* — двойное контактирование; 1 — нагнетатель; 2 — теплообменник; 3 — контактный аппарат.

щий агент (рис. 6-20). Коэффициент теплоотдачи от кипящего слоя катализатора к поверхности холодильных элементов составляет 800—1200 кДж/(м²·ч·К), т. е. в 8—10 раз выше коэффициента теплоотдачи от газа к поверхности труб в обычных теплообменниках. Интенсивный отвод тепла в кипящем слое позволяет вести окисление высококонцентрированного сернистого газа без перегрева катализатора. Благодаря интенсивному перемешиванию температура газа на входе в кипящий слой может быть ниже температуры зажигания контактной массы. Это имеет большое практическое значение, особенно для первого слоя контактной массы и при окислении высококонцентрированного диоксида серы.

Присутствие некоторого количества пыли в газе, поступающем в псевдоожиженный слой катализатора, не вызывает затруднений, так как вследствие большой скорости газ и интенсивного перемешивания пыль не задерживается в кипящем слое. Замена отработанного и загрузка свежего катализатора в аппарат кипящего слоя могут производиться без остановки процесса, что важно при работе по упрощенным технологическим схемам, допускающим присутствие в газе контактных ядов. Иногда холодильные элементы в первом слое катализатора не устанавливают; в этом случае необходимый температурный режим поддерживается путем понижения температуры газа на входе в этот слой.

Для достижения высокой степени превращения в контактном аппарате КС предусматривают несколько слоев катализатора.

Достоинство процесса окисления SO₂ в кипящем слое обусловило большой интерес к нему. На основании лабораторных исследований проведены полузаводские и опытно-промышленные испытания этого процесса и запроектированы промышленные установки с кипящим слоем катализатора.

Перед поступлением в первый слой контактной массы газ во всех случаях нагревают до 400—420 °С в подогревателе, снабженном топкой для сжигания топлива (в период пуска цеха),

или в теплообменниках — горячим газом, выходящим из контактного аппарата (в период установившегося режима). Таким образом, контактное отделение любой сернокислотной системы должно быть оборудовано подогревателем, контактными аппаратами и теплообменниками (см. рис. 6-21).

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 сжигания топлива или использования электроэнергии;

2) период нормальной работы, когда газ нагревается в теплообменниках за счет 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, с помощью которых регулируется расход газа и направление газовых потоков. Для сохранения тепла, выделяющегося при контактировании, вся аппаратура контактного отделения покрыта слоем теплоизоляции (толщина слоя 150—250 мм).

Разогрев контактного аппарата при пуске и продувку контактной массы перед остановкой обычно ведут сухим атмосферным воздухом, поступающим из сушильной башни. Если контактная система включает несколько контактных аппаратов, в контактном отделении устанавливают небольшую сушильную башню и соответствующую вспомогательную аппаратуру, а в компрессорном отделении — вентилятор. Сушильную башню для воздуха включают в общую систему газопроводов, таким образом, чтобы сухой воздух можно было подавать через подогреватель в любой контактный аппарат.

Для разогрева и продувки контактной массы можно использовать атмосферный воздух и без предварительной его осушки. Однако при этом следует соблюдать особую осторожность, так как может быть испорчена дорогостоящая контактная масса. Так, при разогревании контактного аппарата, содержащего свежую контактную массу с некоторым количеством влаги, применение неосушенного воздуха вполне допустимо. При продувке контактного аппарата перед остановкой необходимо соблюдать осторожность. В случае использования для этой цели неосушенного воздуха контактную массу следует предварительно тщательно продуть при высокой температуре (420 °C) до полного удаления SO_3 из катализатора. При высокой температуре влага воздуха не оказывает вредного действия на контактную массу, так как серная кислота, образующаяся при взаимодействии SO_3 и паров воды, находится в парообразном состоянии. При низкой температуре пары серной кислоты конденсируются и разрушают контактную массу. После удаления всего триоксида серы

из контактной массы она поглощает очень небольшое количество влаги из воздуха, поэтому разогрев такой контактной массы неосушенным воздухом не вызывает последующих осложнений.

Поскольку контактное отделение в значительной степени определяет экономичность всего производства, его оформлению уделяется особое внимание. В связи с этим в основу вновь проектируемых установок положен процесс двойного контактирования.

Контактные аппараты

На рис. 6-22 изображен применяемый в отечественной промышленности контактный аппарат с промежуточным теплообменом производительностью 540 т серной кислоты в сутки, в котором для охлаждения газа после 1-го слоя добавляется 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.

Охлаждение газа после 2-го, 3-го и 4-го слоев контактной массы (II—IV) производится в промежуточных теплообменниках 1—3, смонтированных в контактный аппарат. Теплообменные трубы расположены горизонтально и могут быть очищены и отремонтированы без выгрузки контактной массы.

Основные показатели работы контактного аппарата приведены на стр. 184.

При сжигании колчедана в печах КС получают высококонцентрированный обжиговый газ. В этом случае на первом слое контактной массы иногда ведут окисление газа с повышенной концентрацией SO_2 (10—12%), а перед вторым слоем снижают содержание SO_2 в газе и повышают концентрацию кислорода, добавляя атмосферный воздух. Одновременно с уменьшением концентрации SO_2 понижается и температура газа, что исключает необходимость применения теплообменника после 1-го слоя контактной массы.

Расположение промежуточных теплообменников внутри контактного аппарата (см. рис. 6-19, а) значительно усложняет его конструкцию, поэтому в последние годы в высокопроизводительных контактных системах предусматриваются преимущественно контактные аппараты с выносными теплообменниками (см. рис. 6-19, б). Кроме простоты и надежной работы, достоинство таких аппаратов заключается еще в том, что в них легко создаются оптимальные условия для осуществления процесса окисления SO_2 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

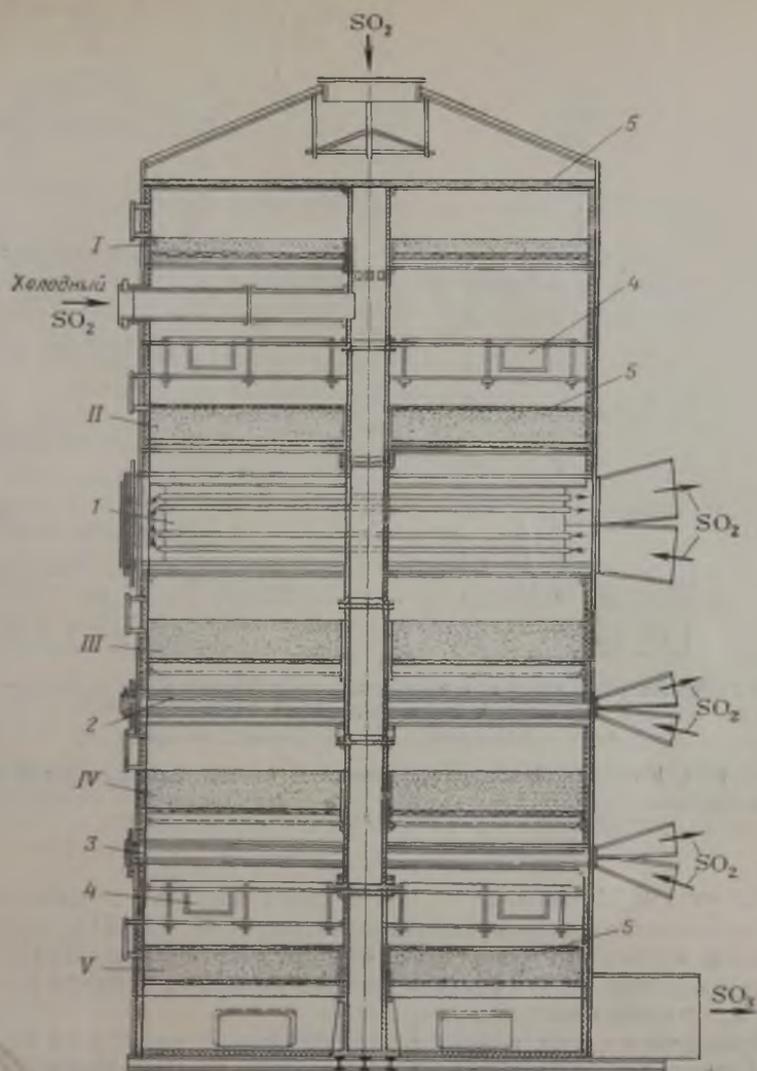


Рис. 6-22. Контактный аппарат с добавлением холодного газа после первого слоя:

I—V — слои контактной массы; 1—3 — промежуточные теплообменники; 4 — смесители; 5 — слои кварца (15—20 мм).

выносными теплообменниками газ после каждого слоя хорошо перемешивается по пути следования к теплообменникам и внутри них, что имеет большое значение для достижения высокой степени превращения особенно для аппаратов большой единичной мощности, поскольку в них наблюдается значительная неравномерность температуры катализатора по сечению аппарата.

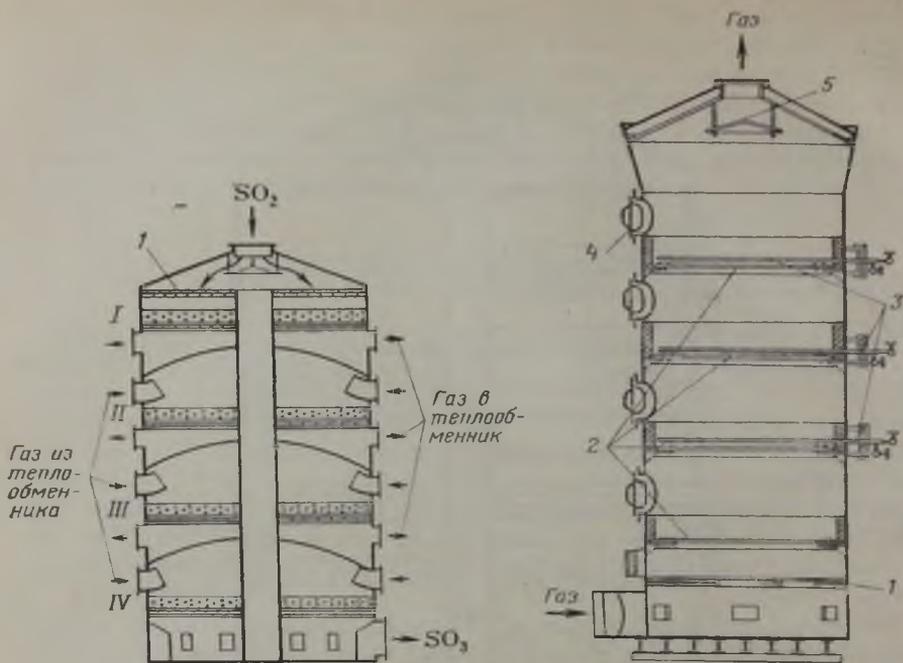


Рис. 6-23. Контактный аппарат с выносными теплообменниками производительностью 1000 т/сут:

I—IV — слои контактной массы; *I* — слой кварца.

Рис. 6-24. Контактный аппарат с кипящими слоями контактной массы:

1 — выравнивающие решетки; *2* — газораспределительные решетки; *3* — теплообменные элементы; *4* — люки; *5* — отбойник; *I—IV* — слои массы.

На рис. 6-23 изображен контактный аппарат с выносными теплообменниками производительностью 1000 т H_2SO_4 в сутки. Диаметр такого аппарата 12 м, общая высота 22 м. Для защиты от коррозии на внутренние стенки аппарата нанесен тонкий слой алюминия (распылением).

Примерная схема контактного аппарата с кипящими слоями контактной массы показана на рис. 6-24. Газ последовательно проходит снизу вверх через слои контактной массы, расположенные на газораспределительных решетках 2. Избыточное реакционное тепло отводится с помощью теплообменных элементов 3. Верхняя часть аппарата расширена и снабжена отбойником 5 для уменьшения уноса катализатора из слоя.

Распределители газа 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 около 10^4 Па, общая степень превращения 95—98%.

Основные показатели работы аппарата:

Номера слоев	Высота слоя*, мм]		t, °C	x, %
	H ₀	H		
I	250	375	550	60—75
II	300	450	480	80—90
III	350	575	455	90—95
IV	350	575	415	95—98

* H₀ — высота неподвижного слоя; H — высота кипящего слоя.

Потери контактной массы вследствие ее истирания в процессе интенсивного перемешивания в кипящем слое составляют 10—20% за год (установлено на основании пятилетнего опыта работы промышленного аппарата).

С начала разработки контактного метода производства серной кислоты и в процессе его развития сконструировано большое число разнообразных контактных аппаратов. Они отличаются конструкцией, расположением полок с контактной массой, устройством теплообменников и их размещением, приспособлениями для распределения газа по сечению контактного аппарата, устройствами для смешения 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, поскольку процесс окисления SO₂ в SO₃ является важнейшей 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 сернокислотных систем.

Теплообменная аппаратура

Теплообменник (рис. 6-25) представляет собой стальной вертикальный цилиндр с верхней и нижней решетками 1, в которые ввальцованы цельнотянутые стальные трубы. Внутри корпуса для равномерного распределения газа по сечению межтрубного пространства и увеличения коэффициента теплопередачи горизонтально расположены перегородки 2 или решетки. Горячий газ (SO₃) из контактного аппарата проходит по трубкам теплообменника сверху вниз противотоком диоксиду серы, поступающему снизу в межтрубное пространство (или наоборот).

Если обжиговой газ, проходящий в контактное отделение, содержит туманообразную серную кислоту, она частично осаждается в межтрубном пространстве теплообменника, вследствие чего стенки труб быстро разрушаются. Продукты коррозии, образующиеся на внешней поверхности труб, снижают коэффициент теплопередачи и засоряют отверстия в промежуточных ре-

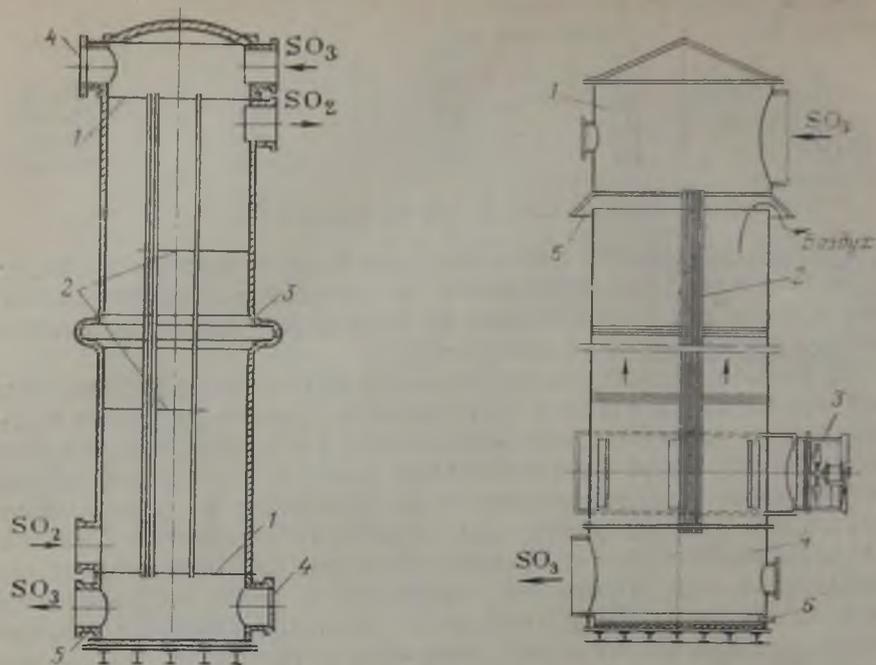


Рис. 6-25. Теплообменник:

1 — трубные решетки; 2 — перегородки; 3 — компенсатор; 4 — лазы; 5 — отверстие для слива кислоты.

Рис. 6-26. Ангидридный холодильник:

1 — верхняя (приемная) камера; 2 — теплообменные трубы; 3 — вентилятор; 4 — нижняя камера; 5 — отверстие для выхода воздуха; 6 — штуцер для слива кислоты.

шетках теплообменника. При высокой влажности газа, подаваемого на контактирование, коррозии подвергается также внутренняя поверхность труб теплообменника вследствие конденсации серной кислоты, образующейся в результате взаимодействия SO_3 с водой. Наибольшее количество серной кислоты конденсируется в первом теплообменнике — в трубах, расположенных у входа холодного сернистого газа, так как здесь его температура наиболее низка и очень высок коэффициент теплопередачи (из-за большой скорости газа, омывающего трубы у входного отверстия).

При содержании в газовой смеси после контактного аппарата 0,01% влаги образуется столько же паров H_2SO_4 , т. е. 0,01 объемн. % или 0,437 г/м³. Температура росы при такой влажности около 100 °С [рассчитана по уравнению (1-5) с использованием коэффициентов A и B , приведенных в главе 1 для 98%-ной серной кислоты].

В этих условиях серная кислота будет конденсироваться в теплообменнике при температуре стенок теплообменных труб ниже 100 °С. В случае большей влажности газа конденсация серной кислоты будет происходить и при более высокой темпе-

ратуре стенок (при влажности газа 0,1% конденсация начинается около 150°C). В случае нормальной работы сушильного отделения, когда в газе перед контактным аппаратом содержится менее 0,01% влаги, кислота в теплообменниках не конденсируется. При повышенной влажности газа выделяющуюся в трубах кислоту периодически сливают из теплообменника через отверстие 5 возле днища аппарата (см. рис. 6-25).

При малейшей неплотности в трубах теплообменника или в развальцовке газ из межтрубного пространства проникает в трубы, так как в них давление газа ниже. Содержание SO_2 в газе, поступающем на абсорбцию, увеличивается и возрастают потери диоксида серы, который не улавливается в абсорбционном отделении, а выбрасывается с отходящими газами.

Ангидридный холодильник. В теплообменнике температура газа понижается до 200—250°C, абсорбцию же триоксида серы ведут при более низкой температуре, поэтому газ дополнительно охлаждают в ангидридном холодильнике.

Применяются ангидридные холодильники различных конструкций, принципиально не отличающиеся от теплообменников. Обычно по трубам сверху вниз движется газ, поступающий из контактного отделения, в межтрубном пространстве — охлаждающий воздух или вода.

На рис. 6-26 изображен ангидридный холодильник с воздушным охлаждением. Газ поступает в приемную камеру 1, опускается по трубам 2 вниз и выходит через штуцер в нижней камере 4. Атмосферный воздух, нагнетаемый вентилятором 3, проходит межтрубное пространство и выходит через кольцевое отверстие 5 возле верхней трубной решетки. Применяются преимущественно воздушные холодильники.

В ангидридном холодильнике иногда конденсируется серная кислота, образующаяся при взаимодействии паров воды и SO_3 , содержащихся в газе. Возможность протекания этого процесса определяется количеством паров воды в газе и температурой охлаждающей воды или воздуха (такая же зависимость, как и в первом теплообменнике). Кислотный конденсат периодически выпускают из нижней камеры 4 ангидридного холодильника через отверстие 6 возле днища.

При очень низкой температуре охлаждающей воды или большой влажности газа в процессе конденсации паров серной кислоты на поверхности трубы ангидридного холодильника возникающее пересыщение пара превышает критическую величину, в связи с чем образуется сернокислотный туман. Он незначительно улавливается в абсорбционных башнях, а в основном выбрасывается с отходящими газами в атмосферу.

Чтобы предотвратить образование тумана, в ангидридный холодильник подают подогретую (темперированную) воду или создают параллельное движение потоков в трубах и межтрубном пространстве. Если для охлаждения газа применяют воздух, то вероятность образования тумана снижается, так как в

этом случае уменьшается коэффициент теплоотдачи и стенка трубы имеет более высокую температуру. Когда газ, поступающий в контактное отделение, содержит менее 0,01% влаги, в ангидридном холодильнике практически не происходит конденсации кислоты.

Недостаток ангидридных холодильников с водяным охлаждением заключается в том, что при неплотностях в развальцовке труб вода, циркулирующая в межтрубном пространстве, поступает в трубы и, соединяясь с SO_3 , образует разбавленную серную кислоту, которая быстро разрушает холодильник.

Горячая вода (или воздух) из ангидридного холодильника используется для отопления помещений или других целей.

На некоторых заводах не устанавливают ангидридные холодильники и газы, поступающие из контактного отделения, нагревают кислоту, орошающую абсорбер (см. рис. 7-9). В таких случаях применяются холодильники, имеющие большую поверхность; тепло газов при этом не используется.

Подогреватель. На рис. 6-27 показан подогреватель наиболее распространенного типа. Он состоит из топки, шахты, приемной камеры и собственно подогревателя (теплообменника). Топка 4 сложена из огнеупорного кирпича и представляет собой камеру, в которую через форсунку дувается жидкое топливо или газ. Продукты горения смешиваются с воздухом, засасываемым через окна 2 и 5, и при 600—650°C 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.

Подогреватель 11 представляет собой стальной цилиндр с верхней и нижней решетками, в которые ввальцованы трубки. Цилиндр установлен на кирпичном фундаменте. Над верхней решеткой располагают куполообразный свод 9 с отверстиями размером 80×80 мм, предназначенными для равномерного распределения газа по сечению подогревателя. Между трубными решетками на некотором расстоянии друг от друга размещены промежуточные перегородки для улучшения условий теплопередачи.

Топочные газы проходят подогреватель сверху вниз, нагревают диоксид серы, идущий противотоком в межтрубном пространстве, охлаждаются до 300—350°C и направляются в дымовую трубу. Газовая смесь, поступающая снизу в межтрубное пространство подогревателя при 50—60°C, нагревается до 450—500°C. Трубы подогревателя, обогреваемые топочными газами, имеют более высокую температуру, чем корпус аппарата, поэтому они удлиняются и могут выходить из своих гнезд. В результате возможны образование неплотностей в развальцовке и утечка SO_2 с топочными газами. Чтобы предотвратить утечку, корпус подогревателя снабжают компенсатором.

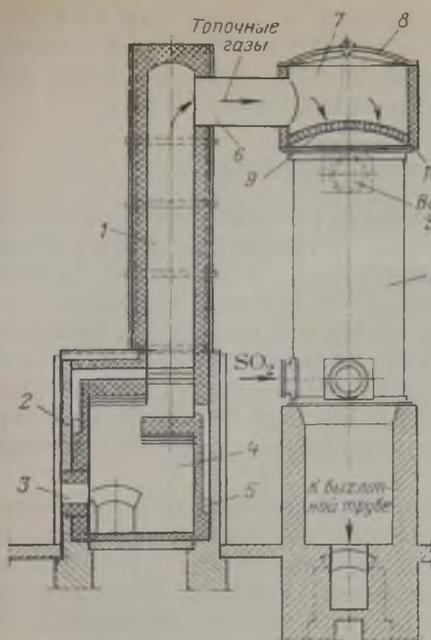


Рис. 6-28. Схема движения газа и показатели процесса в первом слое контактного аппарата с промежуточным теплообменом.

Рис. 6-27. Подогреватель:

1 — шахта; 2—5 — окна для поступления воздуха; 3 — отверстие для форсунки; 4 — топка; 6 — чугунная труба; 7 — приемная камера подогревателя; 8 — чугунная крышка; 9 — свод с отверстиями; 10 — футеровка; 11 — теплообменник (подогреватель).

Если в сернистой системе имеется несколько контактных аппаратов, то обычно устанавливают один подогреватель, который с помощью газопроводов может быть подключен к любому контактному аппарату.

Описанный подогреватель имеет малые размеры, быстро вводится в рабочий режим, процесс подогрева в аппарате легко регулируется. Однако такой подогреватель может быть рекомендован только для непродолжительной работы, так как под действием горячих топочных газов в верхней трубной решетке образуются трещины, через которые происходит утечка газа. Если по недосмотру топочные газы поступают в камеру 7 при чрезмерно высокой температуре, верхняя трубная решетка перегорает и подогреватель выходит из строя.

При контактировании газа с низким содержанием SO_2 требуется постоянный подогрев газа. В этом случае устанавливают подогреватели с чугунными трубами. Они отливаются в виде «калачей», имеющих U-образную форму, и помещаются в кирпичной камере, куда поступают горячие газы из топки подогревателя.

На некоторых заводах контактные аппараты разогреваются топочными газами, образующимися при сжигании газообразного 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—1200 °С. По выходе из топки газы разбавляются воздухом для снижения их температуры перед подачей в контактный аппарат. При нарушении указанного режима может произойти порча контактной массы (см. стр. 169).

Технологический режим окисления SO₂

Основными показателями хорошей работы контактного отделения являются высокая степень превращения и некоторый избыток тепла в системе, гарантирующий устойчивость ее температурного режима без включения пускового подогревателя даже при небольших остановках системы и понижении концентрации SO₂ в газе. В практических условиях степень превращения зависит главным образом от температурного режима. При точном регулировании температуры на всех участках контактного отделения обеспечивается постоянная высокая степень превращения.

При расчете контактных аппаратов определяют такой оптимальный режим каждого слоя контактной массы, при котором общее время контакта $\tau_{\text{общ}}$ будет минимальным. Результаты этих расчетов, полученные с помощью типовых программ на ЭВМ по уравнению (6-12) для газовых смесей, образующихся при обжиге колчедана, и при проведении процесса в контакт-

Таблица 6-3. Оптимальные режимы контактных аппаратов с промежуточными теплообменниками

Слой	Параметр*	Состав газа (a=% SO ₂ , b=% O ₂)			
		a=6,0 b=12,7	a=7,0 b=11,3	a=7,5 b=10,5	a=8,0 b=9,8
I	x_k	0,755	0,725	0,707	0,689
	T_n	440	440	440	440
	T_k	571	585	591	596
	τ	0,448	0,548	0,613	0,680
II	x_k	0,905	0,918	0,920	0,923
	T_n	486	463	451	440
	T_k	512	501	497	493
	τ	0,270	0,582	0,834	1,174
III	x_k	0,961	0,970	0,971	0,971
	T_n	450	438	436	434
	T_k	460	448	446	444
	τ	0,458	0,953	1,271	1,712
IV	x_k	0,980	0,980	0,980	0,980
	T_n	437	432	429	425
	T_k	439	434	431	427
	τ	0,714	0,976	1,418	2,134
	$\Sigma\tau$	1,890	3,059	4,136	5,700

* x — степень превращения, доли единицы; T — температура, °С; τ — время контакта, в слое, с; индексы н, к — начало и конец слоя.

Таблица 6-4. Оптимальные режимы контактных аппаратов с вводом холодного газа после 1-го слоя и промежуточными теплообменниками после остальных слоев

Слой	Параметры*	Состав газа (a=% SO ₂ , b=% O ₂)			
		a=6,0 b=12,7	a=7,0 b=11,3	a=7,5 b=10,5	a=8,0 b=9,8
I	x _к	0,661	0,655	0,662	0,641
	T _н	440	440	440	440
	T _к	554	571	581	585
	τ	0,376	0,472	0,538	0,587
	T _х	269	237	40	206
	β	0,780	0,717	0,797	0,664
II	x _н	0,516	0,469	0,528	0,426
	x _к	0,834	0,827	0,844	0,820
	T _н	492	476	471	458
	T _к	527	548	539	547
III	τ	0,229	0,359	0,462	0,591
	x _к	0,933	0,938	0,944	0,943
	T _н	473	460	452	445
	T _к	490	482	473	473
IV	τ	0,325	0,595	0,809	1,140
	x _к	0,971	0,973	0,974	0,973
	T _н	440	437	436	435
	T _к	446	444	442	441
V	τ	0,521	0,889	1,129	1,535
	x _н	0,980	0,980	0,980	0,980
	T _н	437	431	428	424
	T _к	438	433	429	426
	τ	0,481	0,783	1,131	1,817
	$\beta\tau_1 + \frac{\Sigma\tau_i}{2}$	1,849	2,964	3,960	5,473

* T_х — температура холодного (добавляемого) газа, °С; β — доля общего потока газа, подаваемого в 1-й слой; остальные обозначения — см. примечание к табл. 6-3.

ных аппаратах с промежуточным теплообменом (см. рис. 6-19, а и б) приведены в табл. 6-3; при проведении процесса в контактном аппарате с поддувом холодного газа после первого слоя массы (см. рис. 6-19, г) — в табл. 6-4.

В расчете приняты условия равномерного распределения температуры и степеней превращения в поперечных сечениях всех слоев катализатора и постоянства эксплуатационных показателей (нагрузки по газу, концентрации SO₂ в газе, температуры, активности катализатора и др.). При учете реальных условий эксплуатации в расчет следует вводить соответствующий коэффициент запаса катализатора с тем, чтобы обеспечить устойчивую работу контактного аппарата, которая зависит от многих факторов и прежде всего от температуры газа на входе в контактный аппарат и от времени контакта, т. е. от

количества загружаемого катализатора. В связи с этим рассмотрим устойчивость первого слоя массы контактного аппарата с промежуточным теплообменом (рис. 6-19, а, б).

Предположим, что температура реакционной смеси на входе в первый слой контактной массы T_0 (рис. 6-28) немного снизилась, тогда соответственно снизится и T_1 ; выходящая из слоя реакционная смесь при этой температуре поступает в теплообменник и отдает часть своего тепла поступающей исходной смеси. Вследствие снижения значения $T_{1н}$ уменьшается нагрев газа в теплообменнике, что приведет к дополнительному снижению $T_{1н}$ и т. д. Если снижение величины T_1 при уменьшении T_0 достаточно большое, могут создаться условия, при которых скорость реакции будет постепенно снижаться и произойдет «затухание» процесса вначале в первом слое, а затем и во всем реакторе. Таким образом, «затухание» связано с неустойчивой работой реактора, степень этой неустойчивости характеризуется параметрической чувствительностью отдельных слоев и реактора в целом.

Вывод уравнения для параметрической чувствительности, которая в данном случае выражается производной $dT_{1к}/dT_{1н}$ (где $T_{1н}$ и $T_{1к}$ — температуры газа на входе в первый слой и на выходе из него, К), может быть сделан исходя из следующих положений. Количество тепла, необходимое для нагревания реакционной смеси, поступающей в реактор Q_1 , и количество тепла, передаваемого реакционной смесью, выходящей из реактора, поступающей в него смеси в результате теплообмена Q_2 , выражается уравнениями

$$dQ_1 = VC_p dT_{1н} \quad (6-26)$$

$$dQ_2 = KFD(T_{1н} - T_{1к}) \quad (6-27)$$

где V , C_p — объем потока реагентов и его теплоемкость; K , F — коэффициент теплопередачи и поверхность теплообмена.

Чтобы обеспечить устойчивую работу реактора, должно соблюдаться неравенство $dQ_1 > dQ_2$. После подстановки значений имеем

$$VC_p dT_{1н} > KFd(T_{1к} - T_{1н}) \quad (6-28)$$

или

$$\frac{dT_{1к}}{dT_{1н}} < 1 + \frac{VC_p}{KF}$$

Но из теплового баланса следует

$$VC_{p1}(T_{1к} - T_{2н}) = KF\Delta T \quad (6-29)$$

где $T_{2н}$ — температура газа на входе во второй слой контактной массы.

Если обозначить через $T_{1т}$ температуру на входе в первый теплообменник, то разность температур ΔT можно определить из соотношения

$$\frac{\frac{T_{1к} - T_{1н}}{T_{1н} - T_{1т}}}{\frac{T_{1к} - T_{1н}}{T_{1н} - T_{1т}}} \quad \Delta T = \frac{(T_{1к} - T_{1н}) + (T_{1н} - T_{1т})}{2}$$

Так как обмен тепла в теплообменнике происходит между одним и тем же массовым потоком реакционной смеси, то можно принять

$$T_{1н} - T_{1г} = T_{1к} - T_{1н} \quad (6-30)$$

Следовательно

$$\Delta T = T_{1к} - T_{1н}$$

Подставив это значение в уравнение (6-29), находим

$$\frac{VC_p}{KF} = \frac{T_{1к} - T_{1н}}{T_{1к} - T_{2к}} \quad (6-31)$$

С учетом этого значения по уравнению (6-28) получаем

$$\frac{dT_{1к}}{dT_{1н}} < 1 + \frac{T_{1к} - T_{1н}}{T_{1к} - T_{2н}} \quad (6-32)$$

Для определения параметрической чувствительности реактора, соответствующей граничным условиям, рассчитывают ее значение, исходя из заданных значений параметров. Например, для первого реактора каскада эти значения по условию следующие: X_1 , X_0 , T_0 . Используя эти данные, по кинетическому уравнению определяют время τ , необходимое для достижения X_1 , а затем по уравнению адиабаты рассчитывают T_1 . Температура на входе во второй реактор каскада $T_{2н}$ также дается по условию, поэтому, подставив полученные значения в уравнение (6-30), находят $T_{1н}$, а затем по уравнению (6-32) — параметрическую чувствительность $dT_{1н}/dT_{1к}$.

Полученное таким путем значение $dT_{1н}/dT_{1к}$ является предельным, оно определяет границу устойчивой работы реактора; если $dT_{1н}/dT_{1к}$ будет меньше этой величины, то реактор имеет запас устойчивости, если — больше, то это указывает на переход режима в неустойчивую область, когда должно произойти «затухание» процесса.

Запас устойчивости может быть увеличен либо повышением $T_{1н}$, либо увеличением τ (до определенного предела), что показано на рис. 6-29. Кривая 1 на этом рисунке соответствует температуре газа на входе в слой $T_{1н}$, в этом случае степень превращения равна X_1 . При увеличении $T_{1н}$ до $T_{1н} + \Delta T$ при $\tau = \tau_1$ соответственно повышается степень превращения от X_1 до $X_1 + \Delta X_1$ (рис. 6-29, кривая 2) и, следовательно, повышается устойчивость слоя контактной массы. При этом величину ΔX_1 рассчитывают по кинетическому уравнению для расчета времени пребывания реагентов в реакторе τ_1 . После этого определяют ΔT_1 по уравнению

$$T_{1к} + \Delta T_{1к} = T_{1н} + \Delta T_1 + \lambda(X_1 + \Delta X_1) \quad (6-33)$$

а затем по найденным значениям $\Delta T_{1к}$ и $\Delta T_{1н}$ рассчитывают параметрическую чувствительность $dT_{1н}/dT_{1к} \approx \Delta T_1/\Delta T_0$.

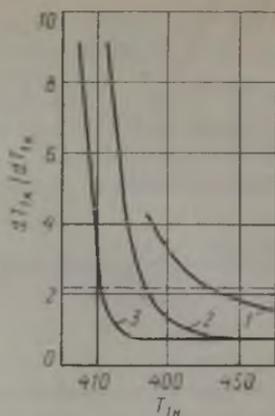
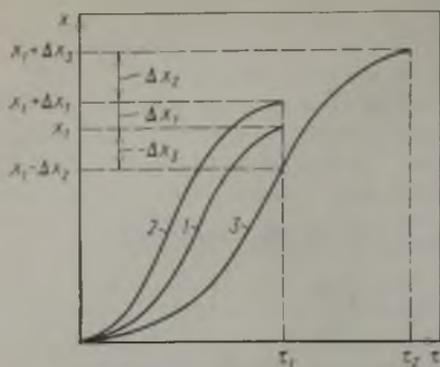


Рис. 6-29. Диаграмма $x-\tau$ для первого слоя контактного аппарата при работе в адиабатическом режиме:

1 — при температуре газа на входе в слой контактной массы T_0 и $\tau=\tau_1$; 2 — то же, $T_0+\Delta T_0$, $\tau=\tau_1$; 3 — то же, $T_0-\Delta T_0$, $\tau=\tau_2$.

Рис. 6-30. Зависимость параметрической чувствительности первого слоя катализатора dT_{1k}/dT_{1n} от начальной температуры T_{1n} .

При увеличении времени пребывания от τ_1 до τ_2 и при температурах T_{1n} и $T_{1n}+\Delta T_{1n}$ степень превращения существенно не увеличивается, так как процесс приближается к равновесию (рис. 6-29, кривые 1 и 4).

Если же температуру на входе в слой понизить до $T_{1n}-\Delta T_{1n}$, то при $\tau=\tau_2$ степень превращения увеличится до $X_1+\Delta X_3$ и, следовательно, устойчивость слоя возрастет.

На рис. 6-30 приведены рассчитанные по уравнению (6-31) значения параметрической чувствительности dT_{1k}/dT_{1n} первого слоя катализатора при различном времени контакта для газа начального состава (7,5% SO_2 и 10,5% O_2) при 400—460 °С. Пунктирная линия соответствует правой части неравенства (6-32). По данным табл. 6-3, она равна

$$1 + \frac{591 - 440}{591 - 451} = 2,1$$

Как следует из рис. 6-30 при $T_{1n}=440$ °С и времени контакта $\tau=0,613$ с, найденном для оптимального режима (см. табл. 6-3), первый слой работает вблизи границы устойчивой области (кривая 1 пересекает пунктирную кривую при $T_{1n} \approx 440$ °С). Поэтому при незначительном понижении T_{1n} режим станет неустойчивым и аппарат «затухает». При увеличении времени контакта ($\tau=1,03$ с, кривая 2) запас устойчивости будет составлять примерно 20 °С, так как кривая 2 пересечет пунктирную кривую при $T_{1n}=420$ °С.

Оптимальный режим контактного аппарата определяют с учетом предположения о постоянстве температуры как на входе газа в каждый слой во всех его точках, так и в поперечном сечении каждого слоя. В действительности это условие не выдерживается и всегда наблюдаются отклонения от средней температуры. Естественно, что такие отклонения приводят к снижению степени превращения в слое и, следовательно, к уменьшению общей степени превращения.

Температура на различных участках контактного отделения зависит главным образом от количества и концентрации поступающего газа. Наибольшее влияние на температуру в контактном отделении оказывает концентрация SO_2 в газовой смеси. Чем выше концентрация диоксида серы, тем больше тепла на единицу объема контактного аппарата выделяется в результате реакции. Это тепло расходуется главным образом на нагревание поступающего газа. Для достижения высокой степени превращения концентрация SO_2 должна быть постоянной, иначе изменяется температура в контактном аппарате и, следовательно, понижается степень превращения.

Измерение концентрации и температуры газа, поступающего в контактный аппарат, ведут непрерывно с помощью автоматических приборов. Поддержание установленной температуры газа на входе в контактные аппараты имеет большое значение, так как при ее снижении нарушается процесс контактирования.

Количество газа, поступающего в контактный аппарат, определяют с помощью измерительных приборов или приближенно оценивают по величине разрежения до нагнетателя и давлению после нее. Однако изменение разрежения и давления может быть значительным не только при увеличении количества газа, но и вследствие засорения аппаратуры, увеличения плотности орошения и т. д. Поэтому при определении количества газа нужно убедиться в исправности всей аппаратуры. Для этого измеряют давление газа после каждого аппарата контактного отделения и определяют сопротивление, создаваемое каждым из них. Оно может возрасти, например, вследствие спекания или засорения контактной массы.

Исправность подогревателя периодически проверяют путем анализа топочных газов, в которых при нормальной работе аппаратуры не должен присутствовать диоксид серы. При образовании неплотностей в трубах подогревателя SO_2 из межтрубного пространства проникает в трубы и попадает вместе с отходящими топочными газами в атмосферу. Соприкасаясь с раскаленными металлическими стенками аппарата, SO_2 частично превращается в SO_3 и в отходящих газах появляется характерный белый дым.

Ниже приведены нормы технологического режима контактного отделения, оборудованного четырехслойными контактными аппаратами с промежуточным теплообменом (газ получен об-

жигом колчедана):

Температура топочных газов, °С	Не выше 700
Допустимые колебания температуры топочных газов, град/ч	Не более 100
Температура газа, °С	
на входе в 1-й слой контактной массы	400—450
на выходе из 1-го слоя	Не выше 600
на входе во 2-й слой	450—455
» в 3-й слой	435—440
» в 4-й слой	425—430
Концентрация SO ₂ в газе, %	7,5±0,2

Расчет контактного аппарата

Фиктивное время контакта реакционной газовой смеси с катализатором обычно рассчитывают по уравнению (6-19) с помощью ЭВМ, которая выполняет эту операцию постадийно, разбивая каждый слой катализатора на небольшие участки при условии, что $dx \approx \Delta x$, $d\tau = \Delta\tau$, а затем суммируя результаты для каждого слоя.

Ниже на конкретном примере показана схема такого расчета. По этой схеме может быть рассчитано фиктивное время контакта без применения ЭВМ.

1. Расчет количества контактной массы, загружаемой в аппарат с промежуточным теплообменом.

Исходные данные:

Производительность контактного аппарата А, т/ч H ₂ SO ₄	10
Концентрация, доли единицы	
SO ₂ в газе (а)	0,075
O ₂ в газе (в)	0,105
Объем газа V, м ³ /ч	30800 (8,56 м ³ /с)
Конечная степень превращения x	0,98
Общее давление P, Па	10 ⁵

Четырехслойный контактный аппарат с промежуточным теплообменом загружен гранулированной контактной массой и работает по следующему режиму:

	Слой			
	I	II	III	IV
Температура газа на входе в контактную массу, °С	440	453	435	429
Степень превращения x	0,72	0,92	0,97	0,98

Требуемый объем контактной массы для каждого слоя находим по уравнению

$$v = cV\tau$$

Так как значение c известно (см. стр. 156), а величина V дается по условиям ($V=8,56$ м³/с), то для определения объема контактной массы необходимо установить время контакта τ для каждого слоя, а затем и для всего контактного аппарата.

Чтобы представить схему расчета, можно воспользоваться постадийным методом и определить τ для I слоя контактной массы. Принимая для каждого участка $d\tau = \Delta\tau$ и $dx = \Delta x$, уравнение (6-19) можно записать в виде $\Delta\tau = \Delta x \cdot Z$.

Просуммировав полученные значения Δt для каждого участка, находят время для всего слоя по уравнению

$$\tau = \sum_1^n \Delta \tau_n$$

где n — число участков.

Расчет первого слоя. Слой разбиваем на 5 участков; степень превращения x в каждом участке принимаем соответственно 0,14; 0,34; 0,54; 0,66 и 0,72. Для 1-го участка имеем: $a=0,075$, $b=0,105$, $x=0,14$, $\Delta x=0,14$, коэффициент $\lambda=2,12$ [уравнение (6-15)], $t_{1n}=440^\circ\text{C}$. Из уравнения (6-14) следует $t''_k=440+2,12 \cdot 0,14 \cdot 100=470^\circ\text{C}$, $P=10^5$ Па.

При $t_{1k}=470^\circ\text{C}$ значение $E=59\,871$ и $k_0=0,225$ (стр. 148). Подставив их в уравнение (6-8), находим

$$k = 0,225 \cdot 2,72^{\frac{59\,871}{8,33(470+273,1)}} = 1,36 \cdot 10^{-5}$$

Константу равновесия определяем по уравнению (6-3)

$$\lg K_p = \frac{4905,5}{470 + 273,1} - 7,1479 = -0,548$$

или $K_p=0,383$.

Подставив полученные значения в уравнения (6-13) и (6-21), получаем:

$$\beta = \frac{0,105 - \frac{0,075 \cdot 0,14}{2}}{1 - \frac{0,075 \cdot 0,14}{2}} = 0,100$$

$$\Delta \tau_1' = \frac{1 - 0,2 \cdot 0,14}{10^5 \cdot 1,36 \cdot 10^{-5} \cdot (1 - 0,14)} \cdot \frac{0,075 \cdot 0,14}{0,100 - \frac{0,075 \cdot 0,14}{10^5 \cdot 0,383^2 (1 - 0,14)^2}} = 0,087 \text{ с}$$

Для 2-го участка I слоя: $a=0,075$, $b=0,105$, $x=0,34$, $\Delta x=0,20$, $t''_k=513^\circ\text{C}$, $E=59\,871$, $k_0=0,125$, $k=2,29 \cdot 10^{-5}$, $K_p=0,125$, $P=10^5$ Па.

По уравнению (6-14) и (6-21) находим

$$\beta = \frac{0,105 - \frac{0,075 \cdot 0,34}{2}}{1 - \frac{0,075 \cdot 0,34}{2}} = 0,093$$

$$\Delta \tau_2' = \frac{1 - 0,2 \cdot 0,34}{10^5 \cdot 2,29 \cdot 10^{-5} (1 - 0,34)} \cdot \frac{0,075 \cdot 0,2}{0,093 - \frac{0,075 \cdot 0,2}{10^5 \cdot 0,125^2 (1 - 0,34)^2}} = 0,07$$

В табл. 6-5 приведены результаты расчета остальных участков 1-го слоя, а также 2—4-го слоев, разделенных соответственно на 4, 3 и 3 участка.

С увеличением числа участков на каждом слое общее время контакта τ снижается.

Площадь каждого слоя контактной массы (в м^2) определяем по уравнению

$$F = V/3600 \cdot \omega \quad (\text{a})$$

где V — объем газа при нормальных условиях в слое, $\text{м}^3/\text{с}$; ω — фиктивная скорость газа при нормальных условиях в слое, $\text{м}/\text{с}$.

Таблица 6-5. Результаты расчета времени контакта

Слой	t_n	t_k	x	Δx	β	$\Delta \tau$
I слой						
участок 1	440	470	0,14	0,14	0,100	0,087
участок 2	470	513	0,34	0,20	0,093	0,070
участок 3	513	556	0,54	0,20	0,087	0,126
участок 4	556	582	0,66	0,12	0,082	0,144
участок 5	582	595	0,72	0,06	0,080	0,329
$\tau' = \Sigma \Delta \tau'$						0,756
II слой						
участок 1	453	468	0,79	0,07	0,078	0,208
участок 2	468	485	0,87	0,08	0,075	0,362
участок 3	485	491	0,90	0,03	0,074	0,208
участок 4	491	495	0,92	0,02	0,073	0,296
$\tau'' = \Sigma \Delta \tau''$						1,074
III слой						
участок 1	435	441	0,950	0,03	0,072	0,677
участок 2	441	444	0,962	0,012	0,072	0,435
участок 3	444	446	0,970	0,008	0,071	0,687
$\tau''' = \Sigma \Delta \tau'''$						1,799
IV слой						
участок 1	429	430	0,975	0,005	0,071	0,663
участок 2	430	431	0,978	0,003	0,071	0,646
участок 3	431	431	0,980	0,002	0,071	0,802
$\tau'''' = \Sigma \Delta \tau''''$						2,111
$\tau = \Sigma \Delta \tau$						5,740

Объем контактной массы определяем по уравнению (6-18), принимая значение коэффициента запаса c в соответствии с данными на стр. 156:

$$\begin{aligned}
 v_1 &= 4V\tau^I = 4 \cdot 8,56 \cdot 0,756 = 35,89 \text{ м}^3 & 29,2 \% \\
 v_2 &= 2 \cdot 8,56 \cdot 1,074 = 18,39 & 20,5 \\
 v_3 &= 1,3 \cdot 8,56 \cdot 1,799 = 20,02 & 22,8 \\
 v_4 &= 1,35 \cdot 8,56 \cdot 2,111 = 24,39 & 27,5
 \end{aligned}$$

Всего: 88,69 100,0

или в расчете на 1 т/сут H_2SO_4

$$V = \frac{88,69 \cdot 1000}{10 \cdot 24} = 329 \text{ л}$$

Если не учитывать изменение объема газа в результате окисления SO_2 и принять $w = 0,30$ м/с, то после подстановки величин в уравнении (а) получим

$$F_1 = F_2 = F_3 = F_4 = \frac{30 \cdot 800}{3600 \cdot 0,30} = 28,5 \text{ м}^2$$

Следовательно, внутренний диаметр контактного аппарата будет равен

$$D = \sqrt{4F/\pi} = \sqrt{4 \cdot 28,5/3,14} = 6 \text{ м}$$

Высота слоев контактной массы составит

$$h_1 = \frac{v_1}{F} = \frac{25,89}{28,5} = 0,91 \text{ м} \quad h_2 = \frac{18,39}{28,5} = 0,64 \text{ м}$$

$$h_3 = \frac{20,2}{28,5} = 0,71 \text{ м} \quad h_4 = \frac{24,39}{28,5} = 0,85 \text{ м}$$

Общая высота всех слоев $H = 3,11$ м.

Гидравлическое сопротивление слоев контактной массы определяем по уравнению (6-21). Для массы БАВ с гранулами диаметром 5 мм значение $A = 500$ (стр. 159). Скорость газа и его плотность при средней температуре в I слое равны

$$w_t = 0,3 \frac{t_{\text{ср}} + 273}{273} = 0,3 \frac{\frac{440 + 595}{2} + 273}{273} = 0,867 \text{ м/с}$$

$$\rho_t = 1,4 \frac{273}{t_{\text{ср}} + 273} = 0,483 \text{ г/м}^3$$

Подставляя полученные величины в уравнение (6-21), находим

$$\Delta p = 9,8 \cdot 500 \cdot 0,867^2 \cdot 0,483 \cdot 0,91 = 1735 \text{ Па}$$

Аналогично находим

$$\Delta p_2 = 1117 \text{ Па}, \quad \Delta p_3 = 1215 \text{ Па}, \quad \Delta p_4 = 1441 \text{ Па}$$

Общее сопротивление контактной массы составляет:

$$\Delta p = 1735 + 1117 + 1215 + 1441 = 5508 \text{ Па}$$

Принятые в данном расчете температура газа на входе в каждый слой (t_n) и степень превращения как после каждого слоя, так и после каждого участка, установлены путем предварительных расчетов таким образом, чтобы общее время контакта для всего контактного аппарата (для четырех слоев) приближалось к минимальному значению.

Глава 7

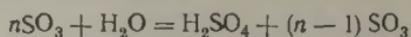
АБСОРБЦИЯ ТРИОКСИДА СЕРЫ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА АБСОРБЦИИ SO_3 ИЗ ГАЗОВОЙ СМЕСИ

Последней стадией процесса производства серной кислоты контактным методом является извлечение триоксида серы из газовой смеси и превращение его в серную кислоту. В зависимости от того, подвергается ли газ осушке перед контактным аппаратом или нет, механизм процесса выделения SO_3 различен. В первом случае он абсорбируется серной кислотой, во втором происходит конденсация серной кислоты.

На большинстве заводов газ подвергается осушке и SO_3 абсорбируется серной кислотой в башнях и абсорберах. Триок-

сид серы растворяется в серной кислоте, а затем взаимодействует с содержащейся в ней водой



В зависимости от количественного соотношения воды и SO_3 получают серную кислоту различной концентрации. При $n > 1$ образуется олеум, при $n = 1$ — моногидрид (100%-ная серная кислота), а при $n < 1$ — водный раствор серной кислоты, т. е. разбавленная серная кислота.

После абсорбции газовая смесь вместе с непоглощенным серным ангидридом удаляется в атмосферу. Для уменьшения потерь SO_3 с отходящими газами его поглощение в абсорбционном отделении должно быть возможно более полным.

Контактные установки должны быть готовы выпускать всю продукцию (кроме промывной кислоты) в виде олеума — более ценного продукта, чем другие технические сорта серной кислоты. В тех случаях, когда отсутствует потребность в олеуме, его передают в сборник моногидратного абсорбера, а моногидрат — в сборник сушильной башни, где его разбавляют до 93—95%-ной серной кислоты.

Для получения олеума газ, содержащий SO_3 , пропускают вначале через абсорбер, орошаемый олеумом (олеумный абсорбер). Здесь поглощается только часть SO_3 , окончательное поглощение происходит во втором абсорбере, орошаемом моногидратом (моногидратный абсорбер). По мере повышения концентрации олеума (вследствие поглощения SO_3) к нему добавляют кислоту из моногидратного абсорбера и избыток образующегося олеума передают на склад. Таким образом обеспечивается выпуск всей продукции в виде олеума.

Стандартом (см. табл. 1-3) предусматривается содержание в продукционном олеуме не менее 19% SO_3 (своб), им и орошают олеумный абсорбер. Концентрация H_2SO_4 , орошающей моногидратный абсорбер, составляет около 98,3%. Кислота такой концентрации хорошо абсорбирует триоксид серы, так как давление паров SO_3 и воды над ней ничтожно мало.

Количество выпускаемого олеума зависит от того, какая часть серного ангидрида поглощается в олеумном абсорбере, и от объема воды, поступающей с сушильной кислотой из очистного отделения в абсорбционное.

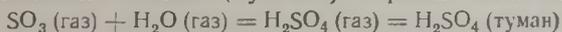
При получении серной кислоты методом мокрого катализа в газе, выходящем из контактного отделения, содержится больше паров воды, чем необходимо для образования H_2SO_4 . При охлаждении такого газа серный ангидрид образует с парами воды пары H_2SO_4 , которые затем конденсируются в башне. Таким образом, в процессе мокрого катализа происходит не абсорбция SO_3 , а конденсация паров серной кислоты. Одновременно с конденсацией паров на поверхности наблюдается конденсация паров в объеме с образованием тумана, выделяемого затем в электрофильтрах.

Если продукция сернокислотного цеха выдается в виде серной кислоты концентрацией ниже 95%, выделение триоксида серы желательно вести путем конденсации паров H_2SO_4 , которая протекает с большей скоростью, чем абсорбция SO_3 . Кроме того, конденсация происходит при высокой температуре, что облегчает отвод тепла и его использование.

Абсорбция SO_3 серной кислотой

Газообразный триоксид серы наиболее полно абсорбируется 98,3%-ной серной кислотой; при меньшей или большей концентрации H_2SO_4 способность ее к поглощению ухудшается. Такая зависимость объясняется тем, что над серной кислотой концентрацией ниже 98,3% H_2SO_4 равновесное давление SO_3 ничтожное ($p^*_{SO_3} \approx 0$), а равновесное давление паров воды значительное ($p^*_{H_2O} > 0$), поэтому с поверхности серной кислоты происходит испарение (десорбция) молекул воды (рис. 7-1).

Основное количество молекул SO_3 диффундирует к поверхности серной кислоты и абсорбируется ею, но часть их встречается с молекулами воды, испаряющимися с поверхности серной кислоты и диффундирующими в основной поток газа. Сталкиваясь, эти молекулы соединяются с образованием паров серной кислоты, которые затем конденсируются в объеме с образованием мельчайших капель (тумана) серной кислоты



Туман плохо улавливается в обычной абсорбционной аппаратуре и в основном уносится с отходящими газами в атмосферу. Чем ниже концентрация серной кислоты и выше ее темпера-

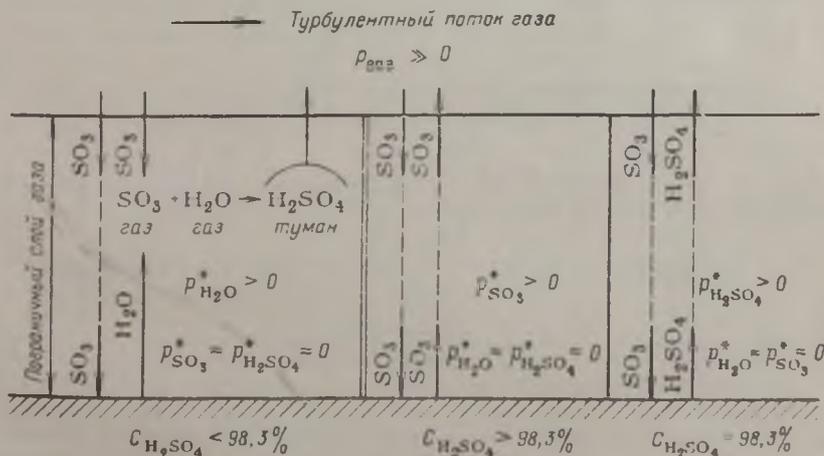


Рис. 7-1. Схема абсорбции SO_3 серной кислотой различной концентрации ($p^*_{H_2O}$, $p^*_{SO_3}$ и $p^*_{H_2SO_4}$ — равновесные давления H_2O , SO_3 и H_2SO_4 над серной кислотой).

тура, тем больше выделяется из нее паров воды, больше образуется тумана и больше теряется SO_3 .

Над кислотой концентрацией выше 98,3% H_2SO_4 равновесное давление $p^*_{\text{SO}_3} > 0$, поэтому он абсорбируется серной кислотой неполностью. В этом случае отходящие газы также уносят в атмосферу часть SO_3 . Таким образом, при концентрации орошающей кислоты менее и более 98,3% абсорбция серного ангидрида снижается; она тем ниже, чем выше температура, поскольку равновесные давления паров H_2O и SO_3 над кислотой возрастают с повышением температуры.

При концентрации кислоты 98,3% H_2SO_4 равновесные давления паров воды и SO_3 малы ($p^*_{\text{H}_2\text{O}} \approx 0$; $p^*_{\text{SO}_3} \approx 0$), но равновесное давление паров самой серной кислоты значительное ($p^*_{\text{H}_2\text{S}_4} > 0$), поэтому происходит испарение (десорбция) паров серной кислоты с ее поверхности и степень абсорбции SO_3 снижается. Однако при температуре ниже 100°C (при которой на практике ведут процесс абсорбции SO_3) равновесное давление паров серной кислоты очень мало, поэтому в производственных условиях 98,3%-ная серная кислота обладает наиболее высокой абсорбционной способностью по отношению к SO_3 (рис. 7-2).

На рис. 7-2 и в табл. 7-1 приведены расчетные данные о зависимости степени абсорбции триоксида серы в моногидратном абсорбере от концентрации и температуры орошающей кислоты. Для кислоты менее 98,3% учитывались потери SO_3 в виде тумана серной кислоты, образующегося из паров воды и SO_3 , и в виде паров H_2SO_4 (испарение серной кислоты). При большей концентрации орошающей кислоты учитывались только потери в виде SO_3 (неполная абсорбция) и в виде паров H_2SO_4 (испарение кислоты).

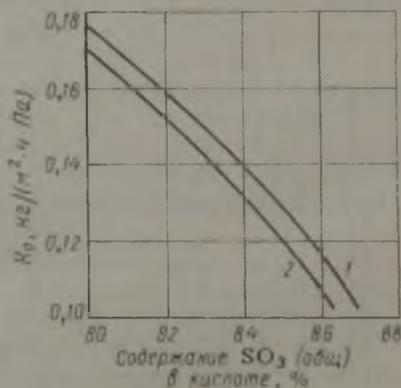
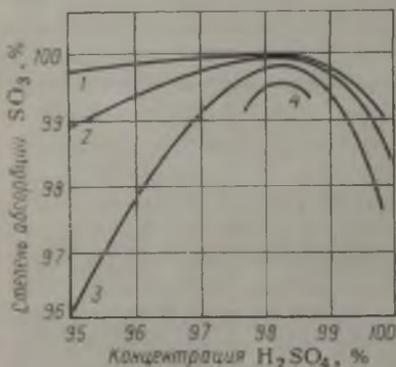


Рис. 7-2. Степень абсорбции SO_3 в моногидратном абсорбере при различной температуре:

1 — при 60°C ; 2 — при 80°C ; 3 — при 100°C ; 4 — при 120°C .

Рис. 7-3. Зависимость K_0 от концентрации и температуры серной кислоты:

1 — 30°C ; 2 — 60°C .

Таблица 7-1. Потери SO_3 в моногидратном абсорбере
(концентрация SO_3 в газе 7,2%, поверхность насадки $F=100$ м²
на 1 т/ч H_2SO_4 , скорость газа $w=0,8$ м/с)

Температура орошающей кислоты, °С	Потери SO_3 , %			Степень абсорбции, %
	неполная абсорбция SO_3	образование тумана H_2SO_4	испарение H_2SO_4	
Концентрация орошающей кислоты 95% H_2SO_4				
60	0,009	0,220	0,003	99,77
80	0,009	1,03	0,019	98,94
100	0,009	4,00	0,067	95,93
120	0,009	13,38	0,205	86,41
Концентрация орошающей кислоты 98,3% H_2SO_4				
60	0,009	0	0,006	99,99
80	0,009	0	0,037	99,95
100	0,009	0	0,135	99,86
120	0,009	0	0,415	99,58
Концентрация орошающей кислоты 101% H_2SO_4				
60	3,34	0	0,006	96,65
80	9,80	0	0,037	90,16
100	31,50	0	0,135	68,36
120	59,30	0	0,415	40,28

Поскольку отсутствуют надежные данные о парциальном давлении паров H_2O , H_2SO_4 и SO_3 над 95—98,3%-ной и 98,3—100%-ной серной кислотой, то кривые на рис. 7-2, построенные для этих интервалов концентраций, являются приближенными. Из табл. 7-1 видно, что 98,3%-ная кислота обладает наиболее высокой абсорбционной способностью.

Если концентрация серной кислоты выше 98,3%, то при соприкосновении ее с SO_3 протекает обычный процесс абсорбции. В этом случае применимы рассуждения, изложенные на стр. 112, и справедлива расчетная формула

$$Q = KF\Delta p$$

где Q — количество абсорбируемого SO_3 , кг/ч; K — коэффициент абсорбции, кг/(м²·ч·Па); F — поверхность насадки, м²; Δp — движущая сила абсорбции, Па.

Коэффициент абсорбции при поглощении SO_3 серной кислотой можно определить по уравнению (5-4)

$$K = K_0 w^{0,8}$$

где K_0 — коэффициент, зависящий от концентрации и температуры; w — фактическая скорость газа в абсорбере (без учета заполнения его насадкой), м/с.

Зависимость коэффициента K_0 от концентрации и температуры кислоты (в условиях лабораторных опытов) показана на рис. 7-3.

Из рисунка следует, что при 60°C и концентрации 98,3% H_2SO_4 [т. е. 80% SO_3 (общ)] величина K_0 составляет $1,3 \cdot 10^{-3}$ а при абсорбции олеумом, содержащим 20% SO_3 (своб) (т. е.

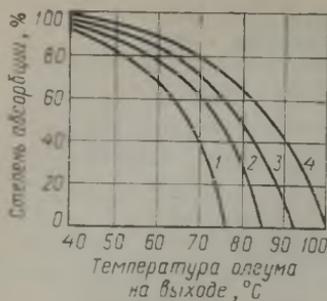


Рис. 7-4. Степень абсорбции SO_3 в олеумном абсорбере при различном содержании SO_3 в газе:

1 — 5% SO_3 ; 2 — 7,5% SO_3 ; 3 — 10% SO_3 ; 4 — 15% SO_3 .

85,3% SO_3 (общ), $K = 0,85 \cdot 10^{-3}$. В производственных условиях наиболее высокая степень абсорбции SO_3 достигается при концентрации серной кислоты несколько более высокой, чем 98,3%; такая оптимальная концентрация составляет 98,6%. Причина несоответствия между ею и теоретическим значением концентрации серной кислоты, обеспечивающей максимальную степень абсорбции, пока не установлена, поэтому все теоретические расчеты процесса абсорбции SO_3 серной кислотой сделаны для 98,3%-ной кислоты.

Абсорбция SO_3 олеумом в олеумном абсорбере также ухудшается с повышением температуры вследствие уменьшения движущей силы абсорбции, выражаемой при противоточном движении компонентов уравнением (6-5)

$$\Delta p = \frac{(p_1' - p_2'') - (p_2' - p_1'')}{2,3 \lg \frac{p_1' - p_2''}{p_2' - p_1''}}$$

где p_1' и p_2'' — парциальное давление SO_3 в газе до и после абсорбера, Па; p_1'' и p_2' — равновесное давление SO_2 над олеумом на входе его в абсорбер и выходе из него, Па.

В производственных условиях концентрация SO_3 в газовой и жидкой фазах меняется незначительно. Величина Δp зависит главным образом от температуры, поскольку входящие в уравнение величины связаны определенной зависимостью [см. уравнение (1-5)] с температурой, которая сильно возрастает при ее повышении.

При содержании в газе 7% SO_3 степень абсорбции серного ангидрида в олеумном абсорбере, орошаемом 20%-ным олеумом, зависит от температуры:

Температура, °C	30	40	50	60	70	75	79
Степень абсорбции, %	90	86	76	61	34	16,5	0

При других концентрациях SO_3 в газе зависимость степени абсорбции от температуры приведена на рис. 7-4.

Из этих данных следует, что с повышением температуры степень абсорбции SO_3 сильно уменьшается и при определенной температуре (84 °C при 7,5% SO_3 и 76 °C при 5% SO_3 в газе) абсорбция полностью прекращается. Максимальное содержание SO_3 (своб) в получаемом олеуме (при заданном содержании серного ангидрида в газе, поступающем на абсорбцию) зависит от температуры абсорбции, так как оно определяется равновесным давлением SO_3 над олеумом.

Ниже приведены данные о максимальной концентрации олеума (свободного), достигаемой при различной температуре абсорбции (содержание в газе 7% SO₃):

$t, ^\circ\text{C}$	$C_{\text{SO}_3}, \%$	$t, ^\circ\text{C}$	$C_{\text{SO}_3}, \%$	$t, ^\circ\text{C}$	$C_{\text{SO}_3}, \%$
20	50	50	38	80	21
30	45	60	33	90	14
40	42	70	27	100	7

При 60 °C можно получить олеум, содержащий 33% SO₃ (своб), а при 90 °C максимальное содержание SO₃ (своб) в олеуме составляет только 14%.

Баланс воды в контактной системе и выход олеума

В результате абсорбции паров воды из газа в сушильных башнях происходит разбавление орошающей кислоты. Эта кислота поступает далее в абсорбционное отделение, где содержащаяся в ней вода взаимодействует с триоксидом серы с образованием серной кислоты. Чем меньше воды поступает в абсорбционное отделение с сушильной кислотой, тем большая часть продукции может быть выпущена в виде олеума. Выход олеума зависит также от концентрации SO₂ в газе, так как с повышением концентрации диоксида серы уменьшается объем газа, пропускаемого через промывное отделение, и снижается количество воды, поглощаемой из газа на единицу продукции.

Количество воды, передаваемой в абсорбционное отделение, в свою очередь зависит от содержания паров воды в газе, поступающему в сушильные башни из мокрых электрофильтров. Поскольку с повышением температуры давление насыщенного пара возрастает, содержание паров воды в газе после мокрых электрофильтров фактически определяется температурой газа. Таким образом, при постоянной концентрации SO₂ в газе доля выпускаемого олеума зависит в конечном счете от температуры газа перед сушильными башнями. Если эта температура относительно высока, количество воды, поглощенной в сушильных башнях, может быть очень большим, и олеум вообще не будет получен.

Если количество воды, поглощенной в сушильных башнях, недостаточно для получения серной кислоты заданной концентрации, в абсорбционное или в сушильное отделение дополнительно вводят воду. Если сушильная кислота, передаваемая в абсорбционное отделение, содержит SO₂, целесообразно вводить воду в сборник при моногидратном абсорбере, чтобы уменьшить количество сушильной кислоты и снизить потери SO₂, растворяющегося в этой кислоте.

Для упрощения схемы кислотопроводов воду целесообразно вводить в сборник сушильной кислоты, поскольку подача воды в него обязательно предусмотрена на случай, когда вся продукция системы выпускается в виде концентрированной серной

кислоты (часто производственную кислоту выдают из сборника сушильной башни). Массу воды (в кг), добавляемой в систему, можно рассчитать исходя из материального баланса воды на 1 т производственной серной кислоты (в пересчете на 100% H_2SO_4):

$$B_1 + B_2 + B_3 = B_4 + B_5 \quad (7-1)$$

где B_1 — масса паров воды в газе после мокрых электрофильтров (перед сушильными башнями); B_2 — масса паров воды в воздухе, добавляемом перед сушильной башней для понижения концентрации SO_2 ; B_3 — масса воды, добавляемой непосредственно в систему; B_4 — масса воды, выводимой из системы в виде производственного олеума; B_5 — масса воды в производственной сушильной кислоте.

Содержание воды в газе после мокрых электрофильтров равно

$$B_1 = \frac{V_{c,r} \rho_{H_2O} M_{H_2O}}{(P - p_p - \rho_{H_2O})^{22,4}} = \frac{1,837 \cdot 10^6 \rho_{H_2O}}{(P - p_p - \rho_{H_2O})^{b\eta}} \quad (7-2)$$

$$V_{c,r} = \frac{10^7 \cdot 2,24}{M_{H_2SO_4} b\eta} \quad (7-3)$$

где $V_{c,r}$ — объем сухого газа (приведенного к нормальным условиям) после мокрых электрофильтров, m^3 ; ρ_{H_2O} — давление паров воды в газе, Па; M_{H_2O} — масса 1 моль воды (18,02); P — барометрическое давление, Па; p_p — разрежение после мокрых электрофильтров, Па; b — концентрация SO_2 в газе после мокрых электрофильтров (до разбавления), %; η — степень использования сырья в газе, поступающем на осушку, %; $M_{H_2SO_4}$ — масса 1 моль серной кислоты (98,08).

Содержание влаги в воздухе, добавляемом для разбавления газа перед сушильной башней, равно

$$B_2 = \frac{V_{c,v} \rho_{H_2O} M_{H_2O}}{(P - \rho_{H_2O})^{22,4}} = \frac{1,837 \cdot 10^6 \rho_{H_2O} (b/a - 1)}{(P - \rho_{H_2O})^{b\eta}} \quad (7-4)$$

$$V_{c,v} = \frac{10^7 (b/a - 1) 22,4}{M_{H_2SO_4} b\eta} \quad (7-5)$$

где $V_{c,v}$ — объем сухого воздуха, приведенного к нормальным условиям, m^3 .

Общее количество воды, поглощаемой при осушке газа и воздуха, составляет

$$B_1 + B_2 = \frac{1,837 \cdot 10^6}{b\eta} \left[\frac{\rho_{H_2O}}{P - p_p - \rho_{H_2O}} + \frac{(b/a - 1) \rho_{H_2O}}{P - \rho_{H_2O}} \right] \quad (7-6)$$

Расход воды на получение продукции в виде олеума может быть рассчитан по уравнению

$$B_4 = \frac{8,163X}{C_o} (122,5 - C_o) \quad (7-7)$$

где X — количество серной кислоты, выпускаемой в виде олеума, %; C_o — концентрация олеума, %.

Аналогично количество воды в производственной серной кислоте равно

$$B_5 = \frac{8,163(100 - X)}{C_{II}} (122,5 - C_{II}) \quad (7-8)$$

где C_{II} — концентрация производственной (сушильной) кислоты, %.

Подставив полученные значения в уравнение (7-1), находим количество воды, которое необходимо дополнительно внести в систему

$$B_3 = \frac{816,3}{C_n} \left(122,5 - C_n - 1,225X \frac{C_o - C_n}{C_o} \right) - B_1 - B_2 \quad (7-9)$$

Отсюда определяем долю продукции, выпускаемой в виде олеума

$$X = \frac{C_n C_o}{C_o - C_n} \left(\frac{100}{C_n} - \frac{B_3}{1000} - \frac{B_1 + B_2}{1000} - 0,8163 \right) \quad (7-10)$$

Если воду в систему не вводят (т. е. $B_3 = 0$), доля продукции, выпускаемой в виде олеума, зависит от количества воды, поглощаемой в сушильных башнях. При этом по уравнению (7-10) значение X может быть больше 100, что соответствует условиям, при которых вместо недостающей воды в систему вводят серную кислоту концентрацией C_n (в кг/т)

$$Q_{\text{ввод}} = \frac{1000 \cdot (X - 100)}{C_n} \quad (7-11)$$

Максимальный выход олеума достигается в тех случаях, когда вода, поглощаемая в сушильных башнях, полностью выводится из системы, а вся вода, необходимая для образования серной кислоты в абсорбционном отделении, поступает в систему с серной кислотой, вводимой со стороны при концентрации C_n .

В этом случае из уравнения (7-10) следует

$$X = \frac{C_o (122,5 - C_n)}{1,225 (C_o - C_n)} \quad (7-12)$$

Для получения всей продукции в виде олеума в олеумном абсорбере должно поглощаться не менее определенного количества триоксида серы. Это количество может быть найдено из баланса SO_3 в сборнике олеума (на 1 т продукции в пересчете на 100% H_2SO_4):

$$\frac{1000 (100 - A_o)}{C_m} + 8,163 A_o = \frac{10\,000}{C_o} \quad (7-13)$$

где A_o — количество SO_3 , которое должно быть абсорбировано в олеумном абсорбере для выпуска всей продукции в виде олеума, %; C_m — концентрация моногидрата, %.

Первый член левой части этого равенства выражает количество SO_3 , поступающего с моногидратом, второй член — количество SO_3 , поглощаемого в олеумном абсорбере. Первая часть равенства (7-13) выражает количество SO_3 в олеуме, выпускаемом в виде продукции.

Из приведенного баланса [уравнение (7-13)] следует

$$A_o = \frac{12\,250 (C_o - C_m)}{C_o (122,5 - C_m)} \quad (7-14)$$

где A_o — количество SO_3 , абсорбируемого в олеумном абсорбере, %.

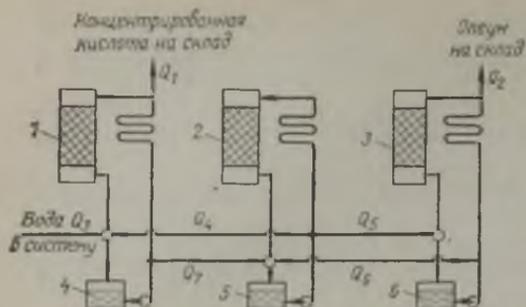


Рис. 7-5. Схема кислотообмена между сушильным и абсорбционным отделениями:

1 — сушильная башня; 2 — моногидратный абсорбер; 3 — олеумный абсорбер; 4—6 — сборники кислоты.

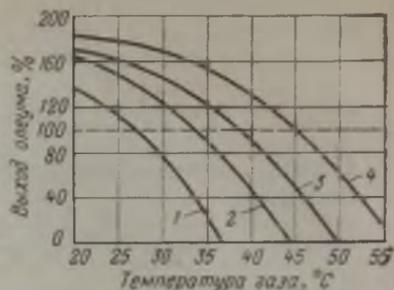


Рис. 7-6. Зависимость выхода олеума от температуры газа перед сушильной башней при различной концентрации SO_3 в газе:

1 — 5% SO_3 ; 2 — 7,5% SO_3 ; 3 — 10% SO_3 ; 4 — 15% SO_3 .

Практически в олеумном абсорбере может поглощаться значительно больше SO_3 , чем требуется для выпуска всей продукции в виде олеума, т. е. $A > A_0$.

Избыток олеума, образующийся в олеумном абсорбере, передается в сборник моногидрата и разбавляется водой или сушильной кислотой.

Если для увеличения выпуска олеума ($X > 100$) в контактную систему вводят серную кислоту со стороны, то соответственно должна быть повышена степень абсорбции SO_3 в олеумном абсорбере. В этом случае должно соблюдаться условие: $100A > A_0X$.

Если в качестве примера принять $C_n = 92,5\%$, $C_m = 98\%$, $C_o = 104,5\%$, тогда максимально возможный выход олеума равен

$$X = \frac{C_o (122,5 - C_n)}{1,225 (C_o - C_n)} = \frac{104,5 (122,5 - 92,5)}{1,225 (104,5 - 92,5)} = 213\% \quad (7-15)$$

При выпуске всей продукции в виде олеума ($X = 100$) количество SO_3 , поглощаемое в олеумном абсорбере, должно быть

$$A_0 = \frac{12\,250 (C_o - C_m)}{C_o (122,5 - C_m)} = 12\,250 \frac{104,5 - 98}{104,5 (122,5 - 98)} = 31\% \quad (7-16)$$

Между сушильными башнями и моногидратным абсорбером, а также между моногидратным и олеумным абсорберами непрерывно происходит кислотообмен, в результате чего поддерживается заданная концентрация кислоты, орошающей сушильную башню и абсорберы. На рис. 7-5 изображена схема кислотообмена между сушильным (очистным) и абсорбционным отделениями. Масса кислоты (в кг), передаваемой из аппарата в аппарат (в натуре), обозначены на схеме следующим образом:

Q_1 — производственная серная кислота,

Q_2 — производственный олеум;

- Q_3 — вода, вводимая в систему (в сушильную башню);
 Q_4, Q_5 — моногидрат, передаваемый в сборник сушильной кислоты и в сборник олеума;
 Q_6 — олеум, передаваемый в сборник моногидрата;
 Q_7 — сушильная кислота, поступающая в сборник моногидрата.

Если эти количества отнести к 1 т продукции (в пересчете на 100% H_2SO_4), то будут справедливы следующие уравнения (обозначения см. на стр. 194).

$$Q_1 = \frac{1000(100 - X)}{C_{\Pi}} = 10,81(100 - X) \quad (7-17)$$

$$Q_2 = \frac{1000X}{C_o} = 9,57X \quad (7-18)$$

Количество воды, добавляемой в систему

$$Q_3 = B_3 \quad (7-19)$$

Количество моногидрата Q_4 , передаваемого в сборник сушильной башни

$$\frac{Q_4 C_M}{C_{\Pi}} - Q_4 = B_4 + B_5 \quad (7-20)$$

Здесь $\frac{Q_4 C_M}{C_{\Pi}}$ — количество образующейся сушильной кислоты, а $(\frac{Q_4 C_M}{C_{\Pi}} - Q_4)$ — общее количество воды, поступающей в систему. После подстановки в это уравнение значений B_4 и B_5 [см. уравнения (7-7) и (7-8)] получим

$$\begin{aligned}
 Q_4 &= \frac{1000}{C_M - C_{\Pi}} \left(100 - 0,8163C_{\Pi} - 1,225X \frac{C_o - C_{\Pi}}{C_o} \right) = \\
 &= 20,84(213,2 - X) \quad (7-21)
 \end{aligned}$$

Количество моногидрата C_5 , передаваемого в сборник олеумного абсорбера, определяется из соотношения

$$\frac{\frac{Q_5 C_M}{122,5} + 8,163A}{Q_5 + 8,163A} = \frac{C_o}{122,5} \quad (7-22)$$

Числитель левой части уравнения (7-22) выражает количество SO_3 , поступающее в сборник олеума, знаменатель — общее количество кислоты, образующееся в этом сборнике.

После преобразования получаем

$$Q_5 = 8,163A \frac{122,5 - C_o}{C_o - C_M} = 22,64A \quad (7-23)$$

Количество олеума Q_6 , передаваемого в сборник моногидрата, определяется из баланса SO_3 в сборнике олеума

$$\frac{Q_5 C_M}{122,5} + 8,163A = \frac{Q_6 C_o + Q_6 C_o}{122,5} \quad (7-24)$$

После подстановки в это уравнение значений Q_2 и Q_5 и соответствующих преобразований получаем

$$Q_6 = \frac{1000}{C_o} \left(\frac{100A}{A_o} - X \right) = 9,57(3,226A - X) \quad (7-25)$$

Количество сушильной кислоты Q_7 , передаваемой в сборник моногидратного абсорбера

$$\frac{Q_7 C_{\Pi} + 8,163(100 - A) + \frac{Q_6 C_0}{122,5}}{Q_7 + 8,163(100 - A) + Q_6} = \frac{C_m}{122,5} \quad (7-26)$$

Числитель левой части уравнения (7-26) выражает общее количество SO_3 , поступающее в сборник моногидрата, в том числе с сушильной кислотой поступает $\frac{Q_7 C_{\Pi}}{122,5}$ серного ангидрида; $8,163(100 - A)$ в виде SO_3 , абсорбированного в моногидратном абсорбере, и $\frac{Q_6 C_0}{122,5}$ с олеумом. Знаменатель уравнения (7-26) выражает общее количество образующегося моногидрата. После подстановки значения Q_6 из уравнения (7-25) и преобразований получим

$$Q_7 = \frac{0,08163(122,5 - C_m)}{C_m - C_{\Pi}} (10\,000 - A_0 X) = 11,247(322,6 - X) \quad (7-27)$$

На рис. 7-6 приведены кривые, позволяющие определить выход олеума в зависимости от температуры газа перед сушильными башнями и от содержания в нем диоксида серы. График составлен по данным одного из заводов без учета выпуска промывной кислоты.

Из рисунка видно, что при повышении температуры газа всего на $3^{\circ}C$ (от 32 до $35^{\circ}C$) и концентрации SO_2 в газе 7% выход олеума понижается на 20% (от 100 до 80%).

АБСОРБЦИОННОЕ ОТДЕЛЕНИЕ СОВРЕМЕННОГО КОНТАКТНОГО ЗАВОДА

В абсорберах серная кислота извлекает из газовой смеси только триоксид серы, остальная часть газа, пройдя абсорберы, удаляется в атмосферу. Обычно SO_3 поглощается в двух последовательно соединенных абсорберах: в первом — олеумном и во втором — моногидратном (рис. 7-7).

Из контактного отделения газ поступает в ангидридный холодильник, а затем в олеумный абсорбер (см. рис. 7-7). Поглощая серный ангидрид, олеум нагревается за счет тепла реакции образования H_2SO_4 . Горячий концентрированный олеум вытекает из абсорбера 2 в сборник; сюда же добавляется необходимое количество моногидрата для разбавления. Из сборника олеум перекачивается через трубчатый холодильник 5 (или холодильник другого типа) на орошение абсорбера 2. Часть олеума непрерывно передается на склад или используется для получения концентрированной кислоты.

Газ из олеумного абсорбера 2 поступает в моногидратный абсорбер 3, орошаемый $98,3\%$ -ной серной кислотой (моногидрат). При поглощении триоксида серы кислота нагревается и концентрация ее повышается. Из абсорбера 3 моногидрат стекает в сборник, куда для разбавления добавляется кислота из сушильной башни или вода. Горячая кислота из сборника пе-

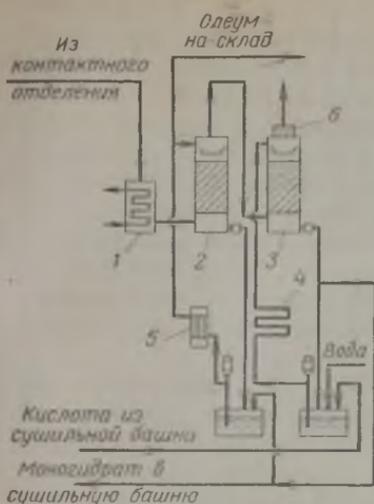


Рис. 7-7. Схема абсорбционного отделения:

1 — ангидридный холодильник; 2 — олеумный абсорбер; 3 — моногидратный абсорбер; 4 — оросительный холодильник; 5 — трубчатый холодильник; 6 — фильтр.

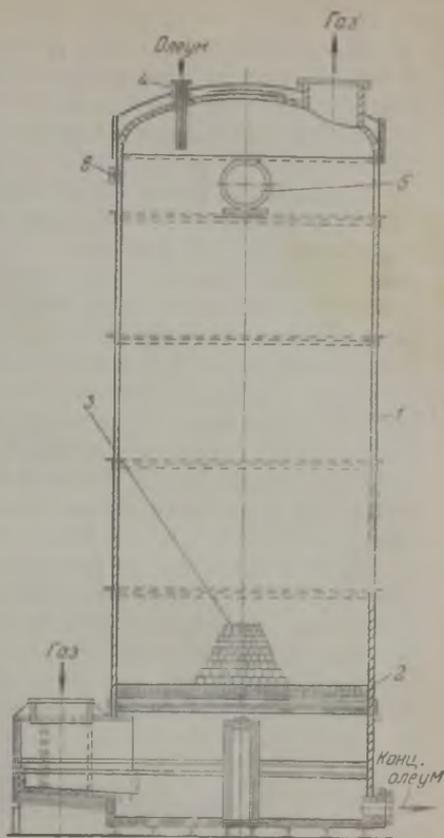


Рис. 7-8. Олеумный абсорбер:

1 — стальной цилиндр; 2 — колосниковая решетка; 3 — насадка; 4 — распылитель олеума; 5 — лаз для загрузки и выгрузки насадки; 6 — смотровое стекло.

рекачивается для охлаждения в оросительный холодильник 4 и вновь поступает на орошение моногидратного абсорбера 3. Часть моногидрата непрерывно передается в олеумный сборник и в сушильную башню. Газы из моногидратного абсорбера проходят фильтр 6 для выделения брызг и тумана серной кислоты и выводятся в атмосферу.

Как показывает расчет [см. уравнение (7-16)], для выпуска всей продукции в виде стандартного олеума доля триоксида серы, поглощаемого в олеумном абсорбере, должна составлять 31% всего количества SO_3 . В действительности, в олеумном абсорбере поглощается до 70% SO_3 . Вследствие этого уменьшается нагрузка на моногидратный абсорбер, но в нем образуется меньше серной кислоты, чем требуется для разбавления олеума и поддержания его заданной концентрации. Чтобы предотвратить нарушение установленного режима абсорбции, часть олеума направляют в сборник моногидрата и разбавляют сушильной кислотой или водой до концентрации моногидрата.

Основной показатель работы абсорбционного отделения — полнота абсорбции SO_3 ; при оптимальном режиме моногидратного абсорбера отходящие газы практически прозрачны, в них содержатся только следы серной кислоты. При концентрации кислоты, орошающей моногидратный абсорбер, менее и более 98,3% H_2SO_4 образуется туман и отходящие газы становятся видимыми. В моногидратном абсорбере туман образуется также при повышенной влажности газа. Обычно в газе после сушильных башен остается 0,01% водяных паров. Поскольку в газе после контактного аппарата содержится большое количество SO_3 , то при охлаждении газа пары воды полностью превращаются в пары H_2SO_4 , концентрация которых составляет также 0,01%, или 0,437 г/м³.

Пары серной кислоты конденсируются на поверхности насадки абсорбера. При очень низкой температуре орошающей кислоты или при повышенной влажности газа (содержание серной кислоты в газе более 0,437 г/м³) часть паров серной кислоты конденсируется в объеме с образованием тумана, который не осаждается в абсорберах и выбрасывается в атмосферу.

При отсутствии ангидридных холодильников и при высокой температуре газа на входе в абсорбер газовая фаза иногда обогащается парами серной кислоты за счет местного перегрева олеума на некоторых участках олеумного абсорбера (внизу) и испарения серной кислоты. В таких случаях содержание сернокислотного тумана в отходящих газах повышается.

Аппаратура абсорбционного отделения

Олеумный (первый) абсорбер. Газ из контактных аппаратов поступает в олеумный абсорбер, который представляет собой скруббер с насадкой (рис. 7-8), выполненный в виде стального вертикального цилиндра 1. В нижней части его расположена колосниковая решетка 2, на которую укладывают насадку 3 (стальные и керамические кольца).

На старых заводах стенки абсорбера футерованы кислотоупорным кирпичом, а колосниковая решетка смонтирована из андезитовых или других кислотоупорных плит. На новых контактных заводах стальные стенки олеумного абсорбера не футерованы, колосниковая решетка смонтирована из стальных балок.

Для равномерного распределения кислоты по насадке абсорбера применяются различные устройства и приспособления — стальные плиты, в которые вставлены стальные или фарфоровые трубки, распределительные желоба, распылители и др. На новых контактных заводах устанавливают стальные распределители кислоты, по конструкции аналогичные устройствам для распределения сушильной кислоты (см. рис. 5-19).

Поскольку даже для выпуска всей продукции в виде олеума только $\frac{1}{3}$ триоксида серы 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. Необходима поверхность соприкосновения газа с жидкостью создается путем разбрызгивания олеума.

Размеры олеумного абсорбера и количество олеума, подаваемого на орошение, зависит от производительности сернокислотной системы. Обычно на 1 т/ч продукции требуется поверхность насадки в абсорбере от 600 до 1000 м² при скорости газа в насадке до 1 м/с и плотности орошения 10—12 м³/м² сечения олеумного абсорбера.

Моногидратный абсорбер устроен так же, как сушильная башня (см. рис. 5-18); он орошается 98,3%-ной серной кислотой. В абсорбере кислота поглощает SO₃ и концентрация ее повышается. В сборнике моногидрата кислота разбавляется водой или сушильной кислотой до начальной концентрации и через холодильник вновь поступает на орошение моногидратного абсорбера; плотность орошения составляет около 20 м³/(м²·ч).

На некоторых установках олеумный абсорбер подключен к моногидратному абсорберу в шунт. В этом случае газ после ангидридного холодильника разделяется на два потока, один из которых направляется непосредственно в моногидратный абсорбер, а второй вначале поступает в олеумный абсорбер, а из него в моногидратный. Такая схема позволяет включать в работу олеумный абсорбер только в тех случаях, когда необходимо выпускать олеум.

Смесители кислоты. При добавлении воды к концентрированной кислоте (олеуму или моногидрату) можно получить кислоту любой концентрации. При смешении концентрированной серной кислоты с водой выделяется большое количество тепла, возможно бурное выделение паров и выброс раствора из сосуда, поэтому кислоту смешивают с водой в специальных аппаратах, называемых смесителями, соблюдая соответствующие меры предосторожности.

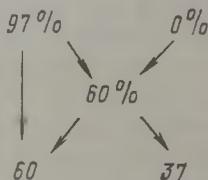
Смесители для приготовления кислоты низкой концентрации выполняются из кислотостойкого материала, для приготовления концентрированной кислоты — из чугуна.

При выпуске товарной продукции в виде технической контактной кислоты ее обычно выводят из сушильных башен. Для этого в одной из сушильных башен поддерживают концентрацию кислоты, соответствующую стандартным требованиям на контактную техническую серную кислоту, и по мере накопления ее передают из сборника на склад. В таких случаях в абсорбционном отделении (где происходит разбавление) выделяется значительно больше тепла, чем при выпуске олеума, поскольку моногидрат приходится разбавлять водой.

При смешении концентрированной кислоты с водой или с более разбавленной серной кислотой необходимо рассчитать количество смешиваемых кислот. Расчеты производятся по так называемому правилу креста. Ниже приводятся несколько примеров такого расчета.

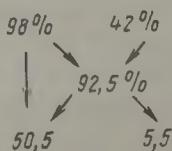
1. Из 97%-ной кислоты и воды требуется приготовить 60%-ную кислоту.

Слева указывают концентрацию более концентрированной кислоты (97%), справа — более разбавленной, в данном случае — воды (0%). Ниже между ними ставят заданную концентрацию (в данном случае 60%). Затем через эту последнюю цифру проводят две перекрещивающиеся линии, на их концах указывают разность чисел:



Числа под соответствующими концентрациями (в данном случае под 97 и 0%) обозначают, сколько частей этих кислот нужно взять. В нашем примере нужно взять 60 частей 97%-ной кислоты и 37 частей воды; смешав их, получим 60%-ную серную кислоту.

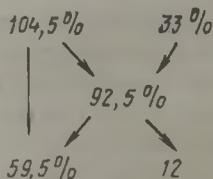
2. Из 98%-ной и 42%-ной кислот требуется приготовить 92,5%-ную серную кислоту. Делаем расчет по правилу креста



Следовательно, надо взять 50,5 частей 98%-ной кислоты и 5,5 частей 42%-ной кислоты.

3. Из 20%-ного олеума и 33%-ной кислоты требуется приготовить 92,5%-ную серную кислоту.

Для решения этой задачи необходимо пересчитать концентрацию олеума в % H_2SO_4 (коэффициент пересчета равен 1,045, см. примечание к Приложению II), т. е. 20%-ный олеум соответствует концентрации 104,5% H_2SO_4 . По правилу креста



Следовательно, надо взять 59,5 частей 20%-ного олеума и 12 частей 33%-ной кислоты.

Количество разбавленной серной кислоты (в кг), которое следует добавить к 1 кг концентрированной кислоты для получения кислоты заданной концентрации, можно определить также, исходя из общего баланса серной кисло-

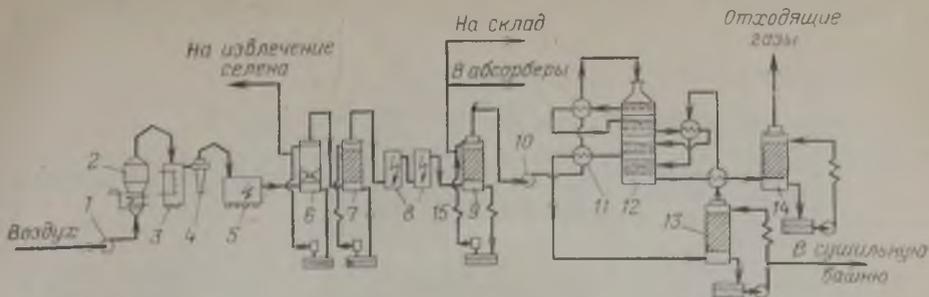


Рис. 7-9. Технологическая схема производства серной кислоты из флотационного колчедана:

1, 10 — нагнетатели; 2 — печь КС; 3 — котел-утилизатор; 4 — циклон; 5 — сухой электрофильтр; 6, 7 — 1-я и 2-я промывные башни; 8 — мокрые электрофильтры; 9 — сушильная башня; 11 — теплообменники; 12 — контактный аппарат; 13, 14 — моногидратные абсорберы; 15 — холодильники кислоты.

ты или олеума. Так, для условий второго примера можно записать равенство

$$\frac{1.98}{100} + \frac{X \cdot 42}{100} = \frac{95,5(1 + X)}{100}$$

Левая часть этого равенства соответствует количеству H_2SO_4 в смешиваемых кислотах, правая часть — количеству H_2SO_4 в кислоте после смешения. Решая это равенство, находим $X=0,109$, т. е. для получения 92,5%-ной кислоты на 1 кг 98%-ной серной кислоты надо добавить 0,109 кг 42%-ной серной кислоты. При составлении баланса по серному ангидриду концентрацию серной кислоты необходимо выразить в % SO_3 .

Технологический режим абсорбции

Схемы абсорбционных отделений на заводах мало отличаются друг от друга, сходны также применяемые технологические режимы. Ниже приведены примерные нормы технологического режима абсорбционного отделения на одном из контактных заводов:

Температура на выходе из абсорбера, °С, не более	
олеумного	60
моногидратного	60
Концентрация орошающей кислоты в абсорбере	
в олеумном, % SO_3 (своб)	20 ± 1
в моногидратном, % H_2SO_4	$98,6 \pm 0,2$
Степень абсорбции, %, не менее	99,95

Современная схема производства серной кислоты из флотационного колчедана с окислением SO_2 в процессе двойного контактирования показана на рис. 7-9. Из нагнетателя 10 газ проходит теплообменники 11 и поступает на первый, а затем на второй и третий слои контактной массы аппарата 12. После третьего слоя газ подают в промежуточный моногидратный абсорбер 13, а затем в теплообменник и в четвертый слой контактной массы. Охлажденный в теплообменнике газ проходит абсорбер 14 и далее выводится в атмосферу.

Материальный баланс сушильно-абсорбционного отделения

Исходные данные:

Производительность завода, т/ч	
H_2SO_4	10
Степень превращения x	0,98
Полнота поглощения SO_3	
в олеумном абсорбере γ	0,5
общая z	0,9995
Концентрация	
олеума, орошающего олеумный	
абсорбер C_o , % SO_3 (своб)	20 [85,3% SO_3 (общ)]
моногидрата C_m , % H_2SO_4	98 [80% SO_3 (общ)]
сушильной кислоты C_n , % H_2SO_4	93
Расход обжигового газа, $m^3/ч$	26820
в том числе:	
SO_2	2350
O_2	2220
N_2	21460
пары H_2O	660
SO_3	130
Барометрическое давление P , Па	$1,01 \cdot 10^5$
Разрежение перед сушильной башней	
P_p Па	$2,9 \cdot 10^3$
Температура газа на входе в сушиль-	
ную башню, $^{\circ}C$	32
Давление паров воды в этом газе	
p_{H_2O} , Па	$4,75 \cdot 10^3$
Содержание SO_2 в газе после раз-	
бавления воздухом и осушки a , %	7

Перед сушильной башней концентрация диоксида серы в газе снижается до 7% путем добавления воздуха при температуре 20 $^{\circ}C$, насыщенного на 50% парами воды. В результате промывки обжигового газа разбавленной серной кислотой в промывных башнях, а затем водой в увлажнительной башне газ практически полностью насыщается парами воды.

Находим общее количество газа, поступающего в контактное отделение

$$V_{\text{конт}} = \frac{V_{SO_2}}{a} = \frac{2350}{0,07} = 33\,660 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Количество добавляемого воздуха определяем по разности

$$33\,660 - (2350 + 2220 + 21\,460) = 7630 \text{ м}^3/\text{ч}$$

В этом воздухе содержится (в $m^3/ч$):

$$\begin{aligned} \text{кислорода} & \quad \quad \quad 7630 \cdot 0,21 = 1600 \\ \text{азота} & \quad \quad \quad 7630 - 1600 = 6030 \end{aligned}$$

Количество паров воды в поступающем воздухе (давление насыщенного пара воды при 20 $^{\circ}C$ составляет $2,34 \cdot 10^3$ Па)

$$V_{H_2O} = \frac{7630 \cdot 2,34 \cdot 10^3 \cdot 0,5}{1,01 \cdot 10^5 - 2,34 \cdot 10^3 \cdot 0,5} = 88 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Содержание паров воды в газе после мокрых электрофильтров

$$\begin{aligned} V_{H_2O} &= \frac{(V_2' - V'_{H_2O} - V_{SO_3}) p_{H_2O}}{P - p_p - p_{H_2O}} \\ V_{H_2O} &= \frac{(26\,820 - 660 - 130) 4,75 \cdot 10^3}{1,01 \cdot 10^5 - 2,9 \cdot 10^3 - 4,75 \cdot 10^3} = 1520 \text{ м}^3/\text{ч} \end{aligned}$$

Таким образом, общее количество кислорода, азота и паров воды в газе перед сушильной башней составит (в м³/ч)

$$V_{O_2} = 2220 + 1600 = 3820$$

$$V_{N_2} = 21\,460 + 6030 = 27\,490$$

$$V_{H_2O} = 1520 + 88 + 1608 \quad (q_{H_2O} = 1286 \text{ кг/ч})$$

Количество моногидрата Y_c , подаваемого в сборник сушильной башни для связывания воды, находим из уравнения баланса серной кислоты

$$C_m Y_c = C_n (Y_c + q_{H_2O})$$

$$98 Y_c = 93 (Y_c + 1286)$$

откуда $Y_c = 23\,920$ кг/ч.

Количество триоксида серы, образующегося в контактном отделении, равно

$$V_{SO_3} = V_{SO_2} x = 2350 \cdot 0,98 = 2304 \text{ м}^3/\text{ч}$$

$$\frac{2304 \cdot 80}{22,4} = 8240 \text{ кг/ч}$$

В пересчете на олеум оно будет равно

$$\frac{8240}{0,853} = 9660$$

Количество SO_3 в готовой продукции составит

$$q_{SO_3} = 10\,000 \cdot 0,816 = 8160 \text{ кг/ч}$$

Расхождение в балансе примерно на 1% ($8240 - 8160 = 80$ кг) составляет потери серной кислоты в абсорбционном отделении и на складе.

Количество абсорбируемого SO_3 (в кг/ч)

в олеумном абсорбере	8240	0,5 =	4120
в моногидратном абсор- бере	8240	0,499 =	4120

Количество моногидрата Y_m , передаваемого в сборник олеумного абсорбера для связывания SO_3 , определяется из уравнения баланса серного ангидрида в сборнике олеумного абсорбера

$$0,8 Y_m + 4120 = 0,853 (Y_m + 4120)$$

Откуда $Y_m = 11\,434$ кг/ч.

Количество олеума, образующегося в олеумном абсорбере, равно сумме моногидрата и SO_3

$$Q_o = 4120 + 11\,434 = 15\,554 \text{ кг/ч}$$

Часть образующегося олеума передают на склад (9660 кг), а остаток в сборнике моногидратного абсорбера составляет $15\,554 - 9660 = 5894$ кг/ч.

Количество воды q_{H_2O} , добавляемой в сборник моногидратного абсорбера, можно найти по уравнению баланса серного ангидрида в сборнике моногидратного абсорбера

$$5894 \cdot 0,853 + 4112 = 0,8 (5894 + 4112 + q_{H_2O})$$

Откуда $q_{H_2O} = 142$ кг/ч.

Количество образующегося моногидрата

$$5894 + 4120 + 142 = 10\,756 \text{ кг/ч}$$

Материальный баланс сушильно-абсорбционного отделения приведен в табл. 7-2, состав и количество газа — в табл. 7-3.

Таблица 7-2. Материальный баланс сушильно-абсорбционного отделения

Приход	Количество, кг/ч	Расход	Количество, кг/ч
<i>Сушильная башня</i>			
Вода с газом	1286	Сушильная кислота	25206
Моногидрат	23920		
<i>Итого:</i>	25206	<i>Итого:</i>	25206
<i>Олеумный абсорбер</i>			
Серный ангидрид	4120	Олеум на склад	9660
Моногидрат	11434	Олеум в сборник моногидратного абсорбера	5894
<i>Итого:</i>	15554	<i>Итого:</i>	15554
<i>Моногидратный абсорбер</i>			
Серный ангидрид	4112	Моногидрат в сборник олеумного абсорбера	11434
Сушильная кислота	25206	Моногидрат в сборник сушильной башни	23920
Олеум	5894		
Добавляемая вода	142		
<i>Итого:</i>	35354	<i>Итого:</i>	35354
<i>Общий баланс</i>			
Вода с газом	1286	Олеум на складе	9660
Добавляемая вода	142		
Серный ангидрид	8232		
<i>Всего:</i>	9660	<i>Всего:</i>	9660

Таблица 7-3. Состав газовых потоков* на различных участках контактной системы

Участок	Состав, м ³ /ч				
	SO ₂	SO ₃	O ₂	N ₂	H ₂ O
После печей	2350	130	2220	21460	660
После мокрых электрофильтров	2350	—	2220	21460	1520
Перед контактным отделением	2350	—	3820	27464	—
После контактного отделения	48	2302	2666	27464	—
Отходящие газы					
м ³ /ч	48	2,4	2666	27464	—
г/м ³	4,5	0,28	—	—	—

* Считая на объем газа, приведенный к нормальным условиям.

ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ

При степени превращения 0,98 и полноте абсорбции 99,9% в отходящих газах сернокислотных систем содержится около 0,15% SO₂ (4 г/м³) и около 0,007% SO₃ (0,3 г/м³), а также некоторое количество брызг серной кислоты, увлекаемых из абсорберов. После выделения брызг отходящие газы, содержащие примеси SO₂ и SO₃, могут быть отведены в атмосферу через трубу, высоту которой рассчитывают приближенно по эмпирической формуле

$$H = \sqrt{\frac{AMFm}{(\text{ПДК} - c_{\text{ф}}) \sqrt{V\Delta T/N}}} \quad (7-28)$$

где H — минимально допустимая высота трубы, м; A — коэффициент, учитывающий метеорологические условия (изменяется от 120 до 200); M — количество вредных веществ, выбрасываемых в атмосферу, г/с; F — коэффициент, учитывающий оседание примесей (для газовых примесей $F=1$, для пыли $F=2$); m — коэффициент, учитывающий условия выхода газовой смеси в атмосферу (изменяется от 0,8 до 1,2); ПДК — предельно допустимая концентрация вредного вещества в приземном слое воздуха, максимальная разовая (Приложение XVII), мг/м³; $c_{\text{ф}}$ — коэффициент, учитывающий фоновое загрязнение атмосферы; N — число близко расположенных труб; V — суммарный объем выбрасываемых газов из всех труб, м³/с; ΔT — разность между температурами выходящих газов и окружающего воздуха, °C.

Если принять $A=160$, $F=1$, $m=1$, $c_{\text{ф}}=0$, $N=1$ и V — объем газа, выбрасываемого из одной трубы (в м³/с), тогда уравнение примет упрощенный вид

$$H = 12,5 \sqrt{\frac{M}{\text{ПДК}^2 \sqrt{V\Delta T}}} \quad (7-29)$$

Если рассчитанная по этой формуле высота трубы будет слишком большой, отходящие газы перед удалением в атмосферу следует очищать.

Для выделения брызг кислоты из газа после абсорберов устанавливают брызгоуловитель или фильтры различного устройства (стр. 96).

Очистка отходящих газов от SO₂ производится в башнях с насадкой, орошаемой раствором соды. Обычно устанавливают последовательно две такие башни с отдельными сборниками и насосами для перекачивания жидкости. Поглотительный раствор циркулирует до тех пор, пока не достигается требуемая концентрация NaHSO₃. После этого раствор выводят из цикла для выделения бисульфита натрия, а сборник заполняют свежим поглотительным раствором.

Триоксид серы образует в отходящих газах туман, плохо улавливаемый в бисульфитных башнях, поэтому вначале газы направляют в мокрый электрофильтр. В бисульфитных башнях и в электрофильтре из газа выделяются брызги H₂SO₄.

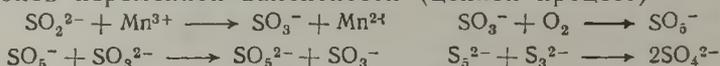
Иногда в качестве абсорбента применяют водный раствор аммиака (аммиачную воду), тогда в качестве продукта получают сульфат аммония.

В кислотно-каталитическом методе очистки отходящих газов абсорбентом является 20—30%-ная серная кислота, содержащая около 0,3% оксида марганца. Диоксид серы окисляется кислородом, поглощаемым из газа раствором серной кислоты. Находящиеся в растворе ионы марганца выполняют функцию катализатора и способствуют окислению SO₂ (при этом трехвалентный марганец восстанавливается до двухвалентного).

Особенность озono-каталитического метода состоит в том, что окисление SO₂ производится не только кислородом, поглощаемым из газа, но и озоном, который вводят в состав газа в количестве 0,002—0,005 объема. %. Введение озона в газовую фазу значительно интенсифицирует реакцию окисления SO₂, поэтому необходимые скорость процесса и степень поглощения SO₂ достигаются при более низкой концентрации ионов марганца в растворе (до 0,1%) и на меньшей поверхности абсорбции. Концентрация получаемой кислоты может быть повышена до 40—50%.

Действие озона — более сильного окислителя, чем кислород, сводится главным образом к окислению двухвалентного марганца и восстановлению его активности.

Вероятный механизм озono-каталитического процесса можно объяснить образованием свободных радикалов под действием ионов переменной валентности (цепной процесс)



Из приведенной схемы следует, что окисление SO₂ озоном на катализаторе (ионы марганца) относится к неразветвленным цепным каталитическим процессам.

Озон получают в промышленных озонаторах ионизацией чистого воздуха или кислорода в высоковольтном электрическом разряде коронного типа.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

В соответствии со стандартом (см. табл. 1-2) в СССР выпускают 11 сортов серной кислоты, из них 9 получают контактным методом. Основное количество серной кислоты (около 80%) вырабатывается в виде технической контактной и ба-шенной кислот (в % от общей выработки):

	1967 г.	1975 г.	1980 г.
Контактная техническая	50,8	73,6	76,7
Контактная улучшенная	11,0	6,3	9,7
Олеум технический	8,4	3,5	4,1
Олеум улучшенный	2,2	2,8	2,4
Аккумуляторная и реактивная	1,1	0,7	0,8
Башенная	26,0	13,1	6,3
	100,0	100,0	100,0

Относительная доля чистой серной кислоты в дальнейшем будет расти.

При получении серной кислоты по классической схеме (см. рис. 7-9) в очистном отделении газ практически полностью освобождается от остатков пыли. Кроме того, дополнительная очистка от взвешенных частиц происходит при прохождении газа через слой контактной массы, поэтому содержание твердых примесей в продукционной кислоте зависит главным образом от коррозионной стойкости аппаратуры.

Для производства контактной серной кислоты улучшенных сортов (контактная улучшенная, олеум улучшенный) аппаратуру и коммуникации сушильного и абсорбционного отделений изготавливают из кислотостойких материалов (холодильники кислоты и кислотопроводы из стали марок X18H12M2T и X18H10T), а в качестве насадки абсорберов применяют фарфоровые кольца. Одновременно стремятся снизить температуру циркулирующих кислот, для чего увеличивают поверхность теплообмена в холодильниках кислоты. Все это позволяет снизить содержание железа и твердого остатка в товарной серной кислоте. Уменьшение содержания в ней мышьяка достигается при устойчивой работе мокрых электрофильтров и улучшении очистки газа от тумана.

О механизме образования оксидов азота в процессе производства контактной серной кислоты и накопления их в продукционной кислоте отсутствуют надежные данные. Однако установлено, что при получении серной кислоты из серы оксиды азота образуются главным образом в процессе обжига серы; количество оксидов азота тем больше, чем выше температура обжига. Замечено также, что при грубом распыле жидкой серы, подаваемой в печь, содержание оксидов азота увеличивается, возможно, вследствие наличия в факеле горения зон с повышенной температурой. Небольшое количество оксидов азота образуется в сухих и мокрых электрофильтрах в результате окисления азота в области электрической короны.

По данным некоторых исследователей, незначительное окисление азота возможно и в процессе окисления SO_2 на ванадиевом катализаторе.

Известно, что оксиды азота ($NO+NO_2$) хорошо поглощаются концентрированной серной кислотой, поэтому основное их количество задерживается в олеумном абсорбере. В связи с этим целесообразно готовить чистые сорта серной кислоты из моногидрата или получать их в специальных абсорберах, куда может направляться часть газа после олеумного абсорбера. Для уменьшения брызгообразования в олеумном абсорбере (оксиды азота могут попадать с брызгами из этого абсорбера в моногидратный) кислоту распределяют по насадке с помощью плит, исключающих возможность разбрызгивания кислоты (см. рис. 5-19).

При переработке газов, содержащих большое количество углеводородов (агломерационные газы, газы, образующиеся при переработке алунитов, углистого колчедана и др.), продукционная кислота получается темного цвета, так как углеводороды не полностью выделяются в очистном отделении. В контактном и абсорбционном отделениях под действием высокой температуры, SO_2 и концентрированной кислоты происходит разложение углеводородов с выделением углерода, который придает окраску серной кислоте.

Аккумуляторную кислоту выпускают трех сортов, отличающихся содержанием примесей (см. табл. 1-2). Серная кислота большинства контактных заводов удовлетворяет требованиям, предъявляемым к качеству аккумуляторной кислоты сорта Б, а кислота ряда заводов соответствует стандарту на кислоту сорта А. Обычно аккумуляторную серную кислоту получают непосредственно на контактных заводах путем разбавления кислоты, орошающей сушильные башни или моногидратный абсорбер. Однако сушильная кислота и моногидрат, циркулирующие в системе, содержат диоксид серы, который должен быть удален при разбавлении кислоты. Эту операцию проводят в специальном смесителе (чугунный эмалированный или стальной футерованный котел).

В смесителе серную кислоту продувают предварительно очищенным в фильтре воздухом, непрерывно добавляя воду для получения кислоты нужной концентрации. При смешении серной кислоты с водой выделяется большое количество тепла, серная кислота разогревается, что облегчает удаление SO_2 из нее. Кислоту продувают воздухом до полного удаления SO_2 , отсутствие которого устанавливают периодическими анализами. Примеси органических веществ в серной кислоте окисляют путем добавления небольшого количества водного раствора перекиси водорода. Очищенную таким образом аккумуляторную кислоту перекачивают на склад или непосредственно сливают в тару, а смеситель вновь заполняют кислотой.

Для систематического выпуска высококачественной аккумуляторной кислоты со Знаком качества (см. табл. 1-2) на сернокислотных заводах имеются специальные установки, в которые отводится часть SO_2 из газохода после олеумного абсорбера, где газ освобождался от некоторых примесей и охлаждался.

При производстве аккумуляторной кислоты большое внимание уделяется тщательной очистке воздуха, подаваемого в газоход перед сушильной башней для снижения концентрации SO_2 в газе, и воздуха, подаваемого на продувку кислоты. Воздух очищают, пропуская его через фильтры, заполненные различными насадками.

При получении аккумуляторной кислоты очень важно не допускать увеличения количества примесей в циркулирующей кислоте, что может нарушить температурный режим абсорбции и изменить концентрацию орошающих кислот. Особенно труд-

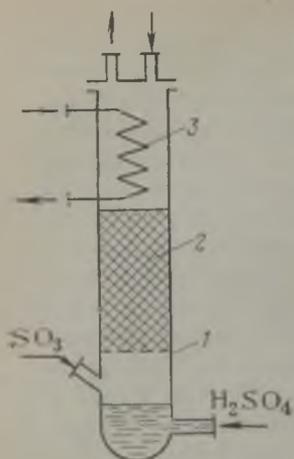


Рис. 7-11. Схема кварцевой колонны для получения реактивной серной кислоты:

1 — дырчатая плита; 2 — кольца из кварцевого стекла; 3 — холодильник.

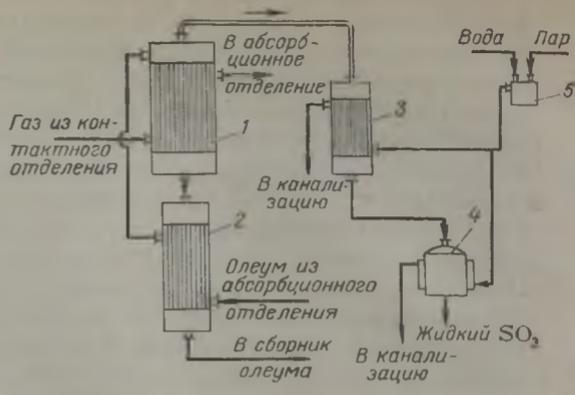


Рис. 7-12. Схема установки для получения 100%-ного SO_3 :

1 — теплообменник-испаритель; 2 — олеумный теплообменник; 3 — конденсатор SO_3 ; 4 — сборник жидкого SO_3 ; 5 — резервуар для получения теплой воды.

ный стеклянной ватой, чугунные эмалированные абсорберы 2 и брызгоуловитель 3 с насадкой в виде фарфоровых колец и соответствующую вспомогательную аппаратуру.

На рис. 7-11 изображена схема установки для получения серной кислоты из газообразного SO_3 и дистиллированной воды. Колонка состоит из кварцевой трубы диаметром 250 мм, в нижней части которой на дырчатой плите 1 расположены кольца 2 из кварцевого стекла. В верхней части колонки находится холодильник 3 из кварцевого стекла. Триоксид серы поступает в нижнюю часть колонки, вода — в верхнюю часть. Реакция образования серной кислоты протекает при 325—330 °С в насадке несколько выше отверстия, через которое поступает серный ангидрид. Часть подаваемой в колонку воды испаряется, на это расходуется около 65% выделяющегося тепла. Остальное количество тепла отводится охлаждающей водой в холодильнике 3, на поверхности которого происходит конденсация паров воды; образующаяся вода возвращается в процесс. Температура в верхней части колонки около 100 °С. Производительность установки 6 т/сут.

ПОЛУЧЕНИЕ 100%-НОГО И СТАБИЛИЗИРОВАННОГО SO_3

Триоксид серы 100%-ный обладает высокой химической активностью и широко применяется в разнообразных технологических процессах вместо серной кислоты и олеума. Его обычно получают отгонкой SO_3 из олеума, циркулирующего в абсорб-

ционном отделении контактного завода, с использованием теп-
ла газов, поступающих из контактного отделения (рис. 7-12).

Горячий газ, содержащий SO_3 , направляется из контактного
отделения в межтрубное пространство теплообменника-испари-
теля 1, по трубам которого протекает олеум, предварительно
нагретый в теплообменнике 2. Охлажденный газ направляется
на абсорбцию по обычной схеме контактных систем.

Вытекающий из испарителя горячий олеум с пониженным
содержанием SO_3 поступает в теплообменник 2, где отдает теп-
ло олеуму, идущему из абсорбционного отделения, а затем пе-
редается в сборник олеумного абсорбера, где вновь насыщает-
ся триоксидом серы до первоначальной концентрации. Газооб-
разный SO_3 , выделившийся при нагревании олеума, отводится
в конденсатор 3, откуда жидкий SO_3 поступает в сборник 4.
Сборник снабжен водяной рубашкой, в которую из резервуа-
ра 5 поступает вода, подогретая острым паром до 30—40 °С.
Это исключает возможность замерзания и кристаллизации три-
оксида серы. Следует отметить, что при нагревании техниче-
ского кристаллического серного ангидрида он не плавится, а
непосредственно переходит в газообразное состояние (возгоня-
ется).

Стопроцентный триоксид серы кристаллизуется при компат-
ной температуре (16,8 °С), поэтому его получение и перевозка
связаны с большими трудностями. Вместо него в некоторых слу-
чаях применяется высококонцентрированный олеум, содержа-
щий 65% SO_3 (своб). Температура кристаллизации такого
олеума несколько ниже 0 °С (см. рис. 1-1). Этот олеум готовят
насыщением технического олеума газообразным 100%-ным SO_3 ,
полученным одним из указанных выше способов.

В обычных условиях технический SO_3 после кристаллизации
самопроизвольно полимеризуется. После этого перевести его в
жидкое состояние путем нагревания при атмосферном давлени-
и не представляется возможным, поскольку SO_3 возгоняет-
ся. Это затрудняет применение твердого SO_3 , так как дозиро-
вать и перевозить его практически невозможно.

Чтобы сохранить триоксид серы в жидком состоянии при
охлаждении ниже температуры замерзания (а это неизбежно
при его хранении и перевозке) и таким образом предотвратить
его полимеризацию, к SO_3 добавляют стабилизаторы (B_2O_3 ,
 Na_2SO_4 , KCrO_3 и др.). Однако стабилизирующие добавки толь-
ко замедляют, но не исключают термодинамически неизбежную
полимеризацию SO_3 , особенно при отрицательных температурах.
Все же в переохлажденном состоянии стабилизированный SO_3
может находиться длительное время (несколько месяцев), не
полимеризуясь.

Наиболее широкое распространение в качестве стабилизато-
ра SO_3 получил триоксид бора B_2O_3 . Процесс стабилизации со-
стоит в следующем. К жидкому SO_3 , содержащему не менее
99,6% SO_3 (остальное влага), добавляют сухой триоксид бора

(0,7—1,0% от количества SO_3) с влажностью не более 0,3%. После перемешивания смесь нагревают до 60—70 °С и выдерживают при этой температуре в течение 3 ч.

Жидкий SO_3 , стабилизированный V_2O_5 и сохраняемый в закрытой таре из углеродистой стали, не полимеризуется в течение многих месяцев зимой при температуре до —30 °С. Сталь (тара) не оказывает вредного влияния на качество стабилизированного продукта, при этом не наблюдается и заметного разрушения обыкновенной стали.

Представляют интерес рекламные сообщения о выпуске «сухой» серной кислоты — тонкого серного порошка. Его получают адсорбцией концентрированной серной кислоты на порошке Микроцел-Е (разновидность силикагеля) в смесителе с мешалкой и охлаждающей рубашкой. Вначале к адсорбенту добавляют 20—50% серной кислоты и смешивают их при температуре ниже 100 °С. Затем при перемешивании прибавляют остальное количество и получают продукт, содержащий 80% кислоты от полной емкости адсорбента. Образующуюся массу продувают воздухом и получают сухой порошок с насыпной плотностью 0,58 г/мл. Содержащаяся в этом порошке серная кислота (98%) является реакционноспособной.

В отечественной промышленности разработан способ приготовления порошка, содержащего около 40% SO_3 , порошок не дымит и может быть транспортирован в мешках.

Интересно также сообщение о приготовлении триоксида серы в виде таблеток или гранул. Гранулы полимеризованного SO_3 (2—3 г) помещают в мешочки из различных полимерных материалов либо таблетки SO_3 покрывают тонким слоем серы.

Глава 8

ПРОИЗВОДСТВО СЕРНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ СЕРЫ И ДРУГОГО СЫРЬЯ

ПОЛУЧЕНИЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ СЕРЫ

Технологическая схема производства серной кислоты контактным методом из серы, содержащей мышьяк и селен (например, газовой серы), не отличается от схемы переработки колчедана (см. рис. 7-9). По другому оборудовано только печное отделение, в котором установлены соответствующие печи для сжигания серы, и отсутствуют сухие электрофильтры. Однако схема существенно изменяется при использовании природной серы, не содержащей мышьяка и селена. В этом случае не требуется специальной очистки обжигового газа и, следовательно, отпадает необходимость в его охлаждении и промывке. Поскольку основная масса серы, поступающей в качестве сырья для производства серной кислоты, не содержит As и Se, ниже

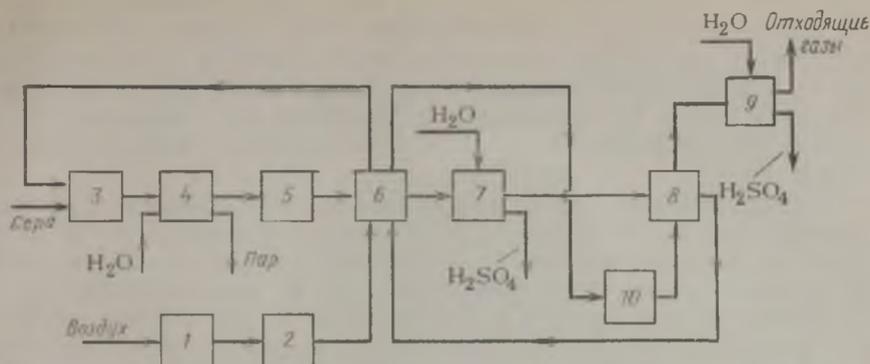


Рис. 8-1. Принципиальная схема производства серной кислоты из серы методом двойного контактирования:

1 — сжатие воздуха; 2 — осушка воздуха; 3 — сжигание серы; 4 — охлаждение газа с использованием тепла для получения пара; 5, 10 — окисление SO_2 на катализаторе; 6, 8 — подогрев SO_2 и воздуха за счет SO_3 ; 7, 9 — абсорбция SO_3 и получение H_2SO_4 .

под словом «сера» будет подразумеваться природная и газовая сера, без мышьяка и селена.

Основные технологические показатели производства серной кислоты из серы, а также применяемые аппараты такие же, как и в производстве серной кислоты из колчедана, поэтому далее будет рассмотрены лишь некоторые особенности этого производства. Отсутствие печей для обжига колчедана и трудоемкой операции удаления огарка, отсутствие специальной очистки обжигового газа при работе на сере не только упрощает схему производства, но и облегчает его аппаратное оформление, так как в основном все аппараты изготавливаются из стали. Эта особенность и отсутствие серной кислоты низкой концентрации, применяемой при специальной очистке, способствуют тому, что культура производства серной кислоты из серы выше, чем из колчедана.

Принципиальная схема производства серной кислоты из серы (рис. 8-1) состоит в том, что расплавленная и отфильтрованная сера сжигается в потоке предварительно высушенного воздуха. Полученный сернистый газ охлаждают, отводимое тепло используется для получения пара. Затем диоксид серы окисляется по методу двойного контактирования с абсорбцией получаемого SO_3 после каждой стадии контактирования.

На рис. 8-2 изображена технологическая схема производства серной кислоты из природной серы производительностью 1500 т/сут, оформленная на основе метода двойного контактирования. Сера поступает в бункер-плавитель (см. рис. 2-9), днище которого выполнено в виде решетки из стальных труб, по ним проходит водяной пар. На решетке сера плавится и стекает в отстойник, где осаждаются взвешенные в жидкой сере примеси. Далее сера подается насосом в сборник, откуда она после вторичной фильтрации направляется в форсунки печи.

Необходимый для процесса сжигания воздух, пройдя сушильную башню 5 и теплообменник 4, нагнетается в печь 1 и затем в контактный аппарат 3. Печь для сжигания серы представляет собой футерованный цилиндрический аппарат (см. рис. 3-21), продолжением которого является котел-утилизатор 2.

Образующаяся в печи газовая смесь охлаждается в котле-утилизаторе до 400—420 °С и поступает в первый слой контактной массы пятислойного контактного аппарата. После первого слоя газ проходит теплообменник 4, где охлаждается, и поступает во второй слой контактной массы; по выходе из него газ охлаждается в теплообменнике 4 и поступает в третий слой контактной массы. После третьего слоя газ охлаждается вновь в теплообменнике 4 и поступает в абсорбер 6. После него охлажденный газ проходит теплообменник 4 и направляется в четвертый слой контактной массы. Охлаждение газа после четвертого слоя осуществляется поддувом холодного сухого воздуха. После пятого слоя газ охлаждается в ангидридном холодильнике 10, проходит моногидратный абсорбер 7 и выводится в атмосферу.

Из рис. 8-2 видно, что нагнетатель расположен в начале технологической схемы и, следовательно, вся аппаратура находится под давлением. Это исключает возможность подсоса воздуха и разбавления газа при наличии неплотностей в аппаратуре. Однако условия работы печного отделения (печей и котлов-утилизаторов) осложняются тем, что требуется особая тщательность в монтаже и обслуживании аппаратуры.

Опыт показывает, что аппаратура производства серной кислоты из серы обеспечивает устойчивую работу установок в течение более двух лет. Однако, несмотря на фильтрацию серы, в ней остается некоторое количество твердых примесей (частицы

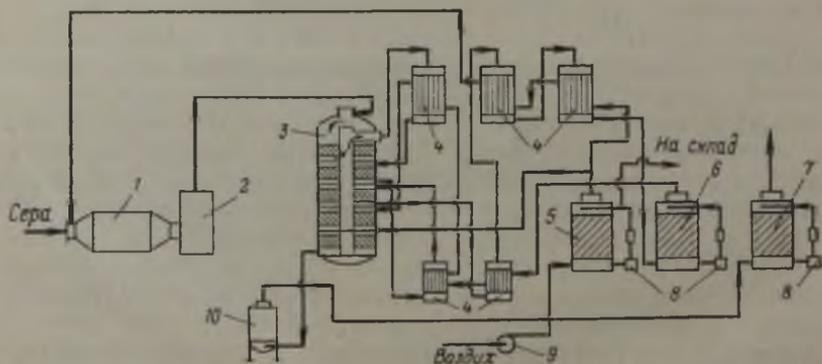
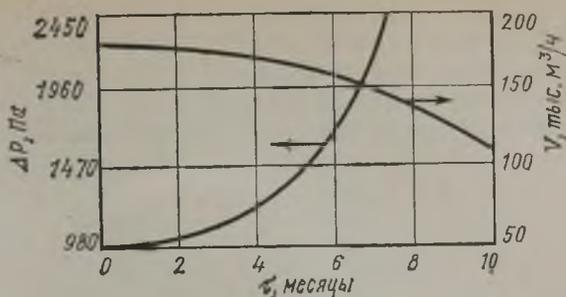


Рис. 8-2. Схема производства серной кислоты на сере:

1 — серная печь; 2 — котел; 3 — контактный аппарат; 4 — теплообменник; 5 — сушильная башня; 6, 7 — моногидратные абсорберы; 8 — холодильники; 9 — воздуходувка; 10 — экономайзер.

Рис. 8-3. Изменение гидравлического сопротивления 1-го слоя контактной массы и объема проходящего газа во времени τ .



золы), которые, поступая вместе с обжиговым газом, практически полностью осаждаются в самой верхней части первого слоя контактной массы. Для сернокислотной установки производительностью 1500 т/сут и при содержании пыли в газе после печи 0,017 кг/т (стр. 82) количество пыли (осаждающейся в верхней части первого слоя) составляет около 25 кг/сут, или более 8 т/год. В результате этого гидравлическое сопротивление первого слоя контактной массы возрастает настолько значительно (рис. 8-3), что снижается объем газа, подаваемого нагнетателем, и соответственно снижается производительность контактного аппарата. Именно поэтому через каждые 10—12 мес. производство останавливают на 8—12 рабочих дней для выгрузки первого слоя контактной массы.

Для решения этой задачи имеются два пути: улучшение очистки серы в процессе фильтрации или выделение частиц пыли из газа перед контактным аппаратом. Фильтрация серы — операция достаточно дорогостоящая, поэтому в промышленности применяют различные газовые фильтры, но они очень громоздки и не обеспечивают высокую степень очистки газа.

В результате проведенных лабораторных исследований и промышленных опытов (МХТИ им. Д. И. Менделеева и Воскресенское производственное объединение «Минудобрения») разработан каталитический фильтр, на решетке которого размещена особая контактная масса. В таком фильтре достигается высокая степень очистки газа от пыли, что обеспечивает бесперебойную работу контактного аппарата в течение двух лет.

Природная сера содержит также примеси керосина (остатки флотореагента) и битумов, которые сгорают в печи, образуя пары воды. При значительном содержании примесей количество образующихся паров (с учетом влаги, остающейся в воздухе после его осушки) превышает допустимую влажность газа (0,01%). Это приводит к образованию тумана серной кислоты в абсорбционном отделении (стр. 189) и большим потерям кислоты с отходящими газами в виде тумана.

Для уменьшения туманообразования абсорбцию SO_3 ведут в моногидратных абсорберах, орошаемых концентрированной серной кислотой (98,6% H_2SO_4), при температуре 80—90 °C на входе в абсорбер и при 110—120 °C на выходе из него (горячий

режим). С повышением температуры снижается пересыщение паров серной кислоты и туман не образуется (или же его количество значительно уменьшается).

Ниже приведены примерные показатели производства серной кислоты из серы по данным одного из заводов:

Расходные коэффициенты на 1 т H_2SO_4	
сера, т	0,34
электроэнергия, кВт·ч	85
вода, м ³	70
Баланс серы (в %):	
использовано серы	95,10
потери при фильтрации	0,13
потери при контактировании	0,11
потери при абсорбции	0,02
прочие потери	4,64
<hr/>	
Итого	100,00

Показатели работы сушильно-абсорбционного отделения:

Давление после нагнетателя, Па	$2,9 \cdot 10^4$
Содержание	
SO_2 перед контактным аппаратом, %	9—10
H_2SO_4 после сушильной башни, г/м ³	0,0007
влаги после сушильной башни, %	0,003
SO_2 в отходящих газах, %	0,003
SO_3 в отходящих газах, %	0,002
брызг в отходящих газах, г/м ³	0,03
тумана H_2SO_4 в отходящих газах, г/м ³	0,01

Показатели работы сушильного и абсорбционного отделений:

	Сушильная башня	1-й абсорбер	2-й абсорбер
Температура газа, °С			
на входе	—	235	170
на выходе	34	70	70
Температура кислоты, °С			
на входе	37	68	67
на выходе	42	86	80
Концентрация кислоты, %	93,5	98,9	98,9

Показатели работы контактного отделения:

Температура газа, °С	
перед контактным аппаратом	410—420
на выходе из 1-го слоя	600
на выходе из 5-го слоя	425
Степень превращения, %:	
после 1-го слоя	57
после 2-го слоя	85
после 3-го слоя	93
после 4-го слоя	96
после 5-го слоя	99,5
Гидравлическое сопротивление в контактном отделении, Па	
Среднесуточный съем H_2SO_4 , кг/кг катализатора	$1,6 \cdot 10^4$
	6

Расчет количества контактной массы, необходимой для процесса двойного контактирования, осуществляется с помощью

ЭВМ по схеме, приведенной на стр. 184. При этом начальную концентрацию SO_2 в газе на 2-й стадии контактирования рассчитывают исходя из степени превращения, достигнутой на 1-й стадии. Так, например, при работе на сере можно принять следующие условия:

	1-я стадия	2-я стадия
a	0,1	0,01
ρ , кг/м ³	1,45	1,30
c , кДж/(кг·°C)	1,052	1,076
x_k	0,9	—
x_p	0,928 при 500 °C 0,845 при 550 °C 0,722 при 600 °C	0,99 при 400 °C 0,986 при 420 °C 0,978 при 440 °C

Подставив приведенные значения в уравнение (6-16), находим для 1-й стадии $\text{tg } \alpha = \frac{1,45 \cdot 1,052}{4291 \cdot 0,1} = 0,00355$ и для 2-й стадии

$$\text{tg } \alpha = \frac{1,3 \cdot 1,076}{4291 \cdot 0,01} = 0,0325.$$

Принимаем (так же, как и на стр. 155) $m=20$ °C на одно деление и $n=0,1$ доли на одно деление и получаем $\text{tg}'(\alpha^\circ) = \frac{0,00355 \cdot 20}{0,1} = 0,71$; $\text{tg}''(\alpha^\circ) = \frac{0,0325 \cdot 20}{0,1} = 6,5$, или $\alpha' = 35^\circ$, $\alpha'' = 80^\circ$.

На рис. 8-4 показаны полученные адиабаты для 1-й и 2-й стадий контактирования.

Применение давления в производстве серной кислоты из серы. Как видно из уравнения (6-1) реакция окисления SO_2 сопровождается уменьшением объема, поэтому в соответствии с принципом Ле-Шателье скорость этой реакции увеличивается при повышении давления. Кроме того, при повышении давления возрастает равновесная степень превращения [см. уравнение (6-7)], пропорционально повышается интенсивность основной аппаратуры.

Первая промышленная установка по получению серной кислоты из серы производительностью 575 т/сут под давлением 0,5 МПа, была введена в эксплуатацию во Франции в 1972 г. Процесс оформлен практически по обычной схеме производства серной кислоты из серы. На этой установке достигнуты хорошие показатели: расход контактной массы в 3 ра-

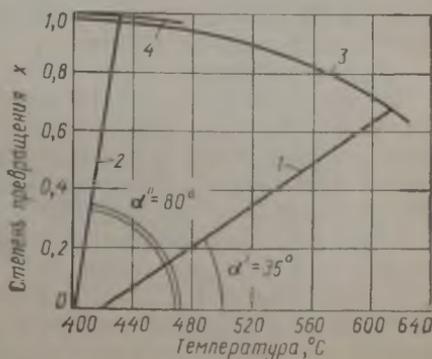


Рис. 8-4. Адиабата при двойном контактировании:

1, 2 — адиабаты на 1-й и 2-й стадиях контактирования; 3, 4 — равновесные степени превращения на 1-й и 2-й стадиях контактирования.

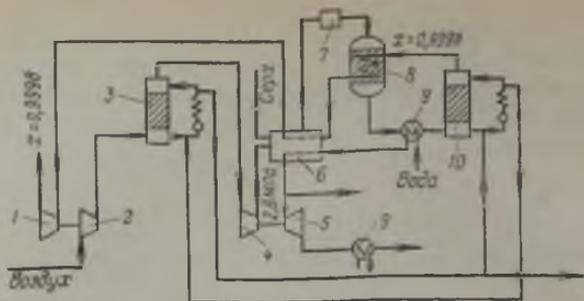


Рис. 8-5. Схема производства серной кислоты под давлением 2,8 МПа:
 1, 5 — турбины; 2, 4 — компрессоры; 3 — сушильная башня; 6 — серная печь; 7 — газовый фильтр; 8 — контактный аппарат; 9 — теплообменники; 10 — абсорбер.

за меньше, чем на существующих установках, а степень превращения SO_2 в SO_3 составила 0,9985. Установка полностью снабжала себя энергией и дополнительно выдавала в качестве продукта энергетический пар.

На рис. 8-5 показана схема производства серной кислоты из серы при более высоком давлении. Атмосферный воздух под давлением 0,78 МПа направляется в сушильную башню 3, орошаемую серной кислотой с добавлением моногидрата, поступающего из абсорбера 10. В процессе осушки воздуха одновременно происходит десорбция SO_2 из этой кислоты. Кислота, освобожденная от SO_2 , поступает в цикл орошения абсорбера 10. После сушильной башни давление воздуха увеличивается компрессором 4 до 2,8 МПа, и воздух направляется в серную печь, в которой распыляется жидкая сера.

Из печи газ, содержащий около 10% SO_2 , проходит фильтр 7 и поступает в контактный аппарат 8, где осуществляется процесс окисления SO_2 на ванадиевом катализаторе. По выходе из контактного аппарата газ охлаждается в теплообменнике 9 и направляется в абсорбер 10, орошаемый моногидратом, к которому добавлена часть кислоты, вытекающей из сушильной башни. Орошающая кислота абсорбирует не только SO_3 , но и остатки SO_2 , не окисленного в контактном аппарате, что позволяет уменьшить потери SO_2 с отходящими газами и повышает общую степень превращения.

К компрессору 2 присоединена турбина 1, в которую поступают выходящие из абсорбера 10 газы, нагретые в теплообменниках контактного аппарата и в теплообменниках, расположенных в серной печи 6. Компрессор 4 приводится во вращение паровой турбиной 5 (пар получают в паровом котле 9, затем он перегревается в серной печи 6 и поступает в турбину).

Важной особенностью описанной схемы является осуществление процесса окисления SO_2 на катализаторе при повышенном давлении (2,8 МПа), что обеспечивает высокую степень поглощения SO_2 серной кислотой в абсорбере с последующей отдувкой его в сушильной башне при более низком давлении

0,78 МПа. Газ затем возвращается в процесс, благодаря чему степень превращения повышается с 0,997 после контактного аппарата до 0,9998 после абсорбции.

Существенным достоинством схемы является также получение энергетического пара и использования его для работы вспомогательной аппаратуры.

ПОЛУЧЕНИЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ СЕРОВОДОРОДА МЕТОДОМ МОКРОГО КАТАЛИЗА

Метод мокрого катализа состоит в том, что SO_2 , полученный от сжигания сероводорода по реакции (3-9), вместе с значительным количеством паров воды, окисляется на ванадиевом катализаторе в серный ангидрид. Далее газовая смесь охлаждается в конденсаторе, где конденсируются образующиеся пары серной кислоты. Поскольку окисление SO_2 этим методом происходит в присутствии паров воды, он получил название метода мокрого катализа.

Возможность получения серной кислоты методом мокрого катализа впервые установили в СССР в 1931 г. И. А. Адауров и Д. Гернет. В дальнейшем этот процесс был подробно изучен и в настоящее время широко применяется в СССР и во многих странах мира. Особенно удобен этот метод для получения серной кислоты из сероводорода, являющегося отходом некоторых производств. Выделяющийся сероводород тщательно промывают, поэтому он не нуждается в дополнительной очистке, что упрощает процесс производства серной кислоты.

Таким образом, процесс мокрого катализа состоит всего из трех этапов: сжигания сероводорода, окисления образующегося диоксида серы на катализаторе и выделения серной кислоты.

При очистке горючих газов обычно получают концентрированный сероводородный газ (до 90% H_2S), поэтому в печах, где он сжигается, выделяется большое количество тепла. В связи с этим при сжигании H_2S в печь вводят большой избыток воздуха или располагают в ней змеевики котла-утилизатора. Стадия окисления SO_2 на катализаторе в процессе мокрого катализа оформлена примерно так же, как в схемах с использованием колчедана. Для снижения температуры в газовую смесь на выходе из слоев контактной массы обычно добавляют атмосферный неосушенный воздух. Так как в газе уже присутствуют пары воды, они не влияют на процесс катализа.

При охлаждении такого газа происходит образование серной кислоты по реакции

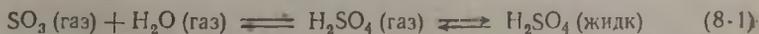


Схема производства серной кислоты из концентрированного сероводородного газа приведена на рис. 8-6.

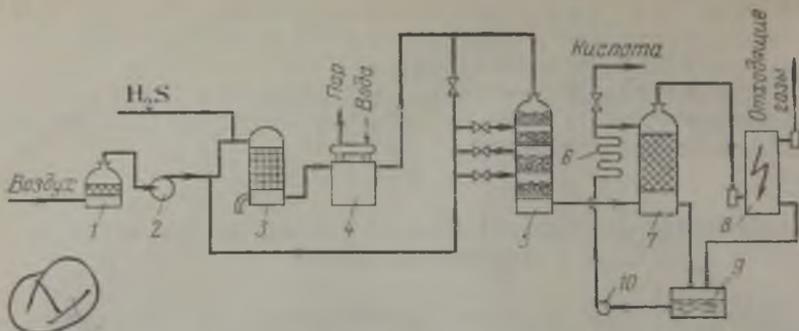


Рис. 8-6. Схема производства серной кислоты из сероводородного газа высокой концентрации:

1 — фильтр; 2 — вентилятор; 3 — печь; 4 — паровой котел-утилизатор; 5 — контактный аппарат; 6 — холодильник; 7 — башня-конденсатор; 8 — электрофильтр; 9 — циркуляционный сборник; 10 — насос.

Сероводород поступает в печь 3 для сжигания в смеси с воздухом, подаваемым вентилятором 2. Из печи газ при температуре около 1000°C поступает в котел-утилизатор 4, где тепло газа используется для получения пара. Охлажденный газ при $400\text{--}420^{\circ}\text{C}$ поступает в контактный аппарат 5. При выходе из слоев контактной массы в газ вводят атмосферный воздух.

Из контактного аппарата газ, содержащий SO_3 и пары воды, поступает в башню-конденсатор 7, заполненную кольцевой насадкой и орошаемую серной кислотой. Температура орошающей кислоты на входе в башню $50\text{--}60^{\circ}\text{C}$, на выходе из нее $80\text{--}90^{\circ}\text{C}$. При охлаждении газа SO_3 и пары воды образуют пары серной кислоты, которые затем конденсируются. В башне 7 происходит быстрое охлаждение газа, поэтому возникает высокое пересыщение паров серной кислоты. Часть паров (около 35%) конденсируется в объеме с образованием тумана, который выделяется далее в электрофильтре 8. Башня-конденсатор устроена так же, как и сушильная башня (см. рис. 5-18).

На рис. 8-7 показано соотношение между компонентами газовой смеси, содержащей 6,29% SO_3 и 10,09% H_2O , при различной температуре в соответствии с реакцией (8-1). Из этого рисунка видно, что конденсация паров серной кислоты начинается при 273°C (точка росы) и практически заканчивается при 150°C . К началу конденсации около 30% паров H_2SO_4 диссоциировано (см. кривую для SO_3); при 240°C степень диссоциации снижается до 5%. Концентрация конденсирующейся кислоты уменьшается от 97,5% в точке росы до 92% при 150°C .

Процесс конденсации паров на поверхности изучен достаточно подробно, размеры конденсационных аппаратов рассчитывают по известным уравнениям. Однако, поскольку в производстве серной кислоты конденсация паров на поверхности происходит в присутствии большого количества неконденсиру-

шегося газа, всегда образуется пересыщенный пар, приводящий к конденсации паров H_2SO_4 в объеме с образованием тумана.

Изложенные ранее теоретические представления (стр. 91) позволяют создавать такие условия конденсации серной кислоты, при которых пары H_2SO_4 могут быть сконденсированы на поверхности без образования тумана с любой заданной степенью полноты. Для этого при конденсации должна поддерживаться определенная скорость охлаждения газа и для достижения высокой степени конденсации требуется большая поверхность охлаждения. Как показывают расчеты и опыт, часто экономически выгоднее вести процесс конденсации при больших скоростях охлаждения, когда одновременно с конденсацией паров серной кислоты на поверхности происходит конденсация паров в объеме с образованием тумана, который затем выделяют в фильтрах. Выделение капель тумана происходит тем полнее, чем больше размер капель [уравнение (4-10)], поэтому при конденсации паров H_2SO_4 стремятся создать условия, при которых образуются возможно более крупные капли. Одним из таких условий является уменьшение пересыщения пара в процессе конденсации паров серной кислоты.

Конденсацию паров серной кислоты ведут в орошаемых башнях с насадкой (скрубберы), трубчатых конденсаторах, аппаратах распылительного типа (например, в трубе Вентури) или в барботажных аппаратах (например, в башне с провальными тарелками) и др. Механизм процесса во всех перечисленных аппаратах одинаков и состоит в том, что парогазовая смесь охлаждается в результате соприкосновения с более холодной поверхностью жидкости или пленки конденсата. Схема процесса, при котором возникающее пересыщение превышает критическое значение ($S > S_{кр}$) и происходит образование тумана, показана на рис. 8-8.

При движении парогазовой смеси вдоль более холодной поверхности происходит охлаждение газа (коэффициент теплоотдачи α), конденсация пара на поверхности (коэффициент массоотдачи β), образование зародышей и конденсация пара на по-

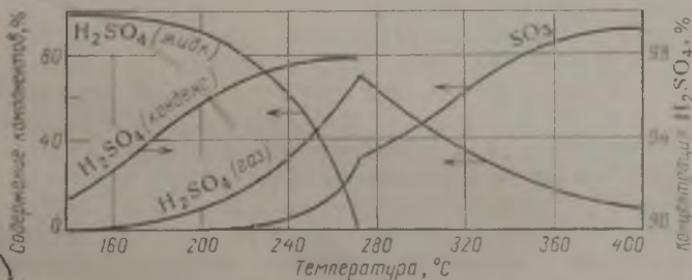


Рис. 8-7. Диаграмма состояния системы $SO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_4 (г) \rightleftharpoons H_2SO_4 (ж)$; газовая смесь содержит 6,29% SO_3 и 10,09% H_2O .

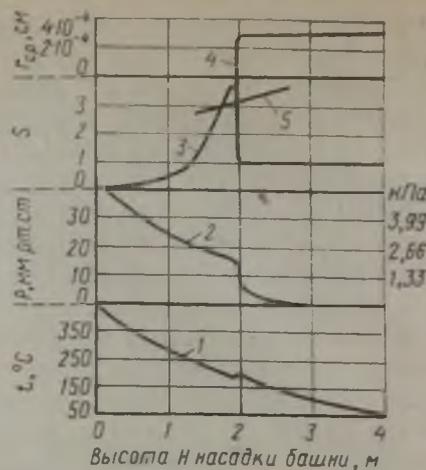
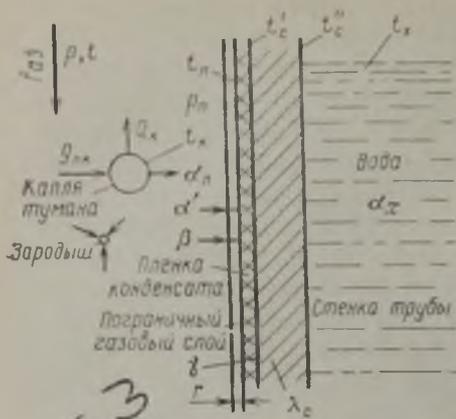


Рис. 8-8. Схема процесса конденсации пара на поверхности трубы и в объеме: α' — коэффициент теплоотдачи от газа к трубе; α_d — коэффициент лучеиспускания от капель к трубе; α_x — коэффициент теплоотдачи от трубы к хладагенту; β — коэффициент конденсации пара; γ — коэффициент теплопроводности пленки конденсата; λ_c — коэффициент теплопроводности материала стенки трубы; $t, t_n, t'_c, t''_c, t_x, t_k$ — соответственно температуры газа, пленки конденсата, внутренней и наружной стенки трубы, хладагента и капли; p_1, p_n — давление конденсирующегося пара в газе и у поверхности конденсации; $g_{плк}$ — количество паров, конденсирующихся на поверхности капель; Q_k — количество тепла, передаваемого газу от капель; z — толщина пограничного слоя.

Рис. 8-9. Показатели процесса конденсации паров серной кислоты в насадочной башне (температура кислоты на входе в башню 50°C , на выходе из нее 80°C):

1 — температура газа t ; 2 — давление паров серной кислоты p ; 3 — пересыщение пара S ; 4 — средний радиус капель $r_{ср}$; 5 — критическое пересыщение пара $S_{кр}$.

верхности зародышей, которые превращаются по мере конденсации на них пара в капли; одновременно протекает коагуляция, накладываются процессы теплообмена и др. Взаимная связь между показателями процесса в период образования тумана сложная, ее устанавливают с помощью ЭВМ. Приближенное представление можно получить на основе постадийного метода расчета (стр. 184) [см. также расчет в книге: А. Г. Амелин. Теоретические основы образования тумана при конденсации пара, М., Химия, 1972].

Башня с насадкой, применяемая для конденсации серной кислоты, устроена так же, как и сушильная башня (см. рис. 5-18). В нижней ее части пары серной кислоты конденсируются только на поверхности насадки, так как вследствие высокой температуры газа возникающее здесь пересыщение пара H_2SO_4 не превышает критической величины и туман не образуется. Расчет процесса конденсации в этой части башни ведут по обычным формулам тепло- и массоотдачи. При дальнейшем охлаждении газа, когда пересыщение достигает критического значения, этот расчет существенно усложняется.

На рис. 8-9 показано изменение показателей процесса конденсации паров серной кислоты в орошаемой башне, найден-

ное путем расчета с учетом конденсации паров в объеме и образования капель тумана. Из рисунка видно, что пересыщение S паров серной кислоты в начале процесса меньше единицы (кривая 3), затем оно быстро возрастает и достигает критической величины примерно на высоте насадки 1,8 м. На этом участке башни начинается конденсация паров в объеме с образованием тумана.

При дальнейшем продвижении газа вверх по насадке башни и охлаждении одновременно с конденсацией паров H_2SO_4 на поверхности насадки происходит конденсация их на поверхности уже образовавшихся капель. Несмотря на постепенное увеличение общей скорости процесса конденсации в результате совместного протекания этих трех процессов, пересыщение пара не снижается, а некоторое время возрастает и затем резко падает. Давление паров серной кислоты p вследствие конденсации их на поверхности насадки вначале плавно снижается (кривая 2). В момент образования тумана происходит скачкообразное уменьшение величины p , а после того, как образование капель прекращается, давление плавно снижается к концу процесса.

Средний радиус капель $r_{ср}$ постепенно увеличивается (кривая 4) за счет конденсации паров на их поверхности и коагуляции. На выходе из башни $r_{ср} = 3,2 \cdot 10^{-4}$ см.

Температура газа t в начале процесса плавно снижается (кривая 1). После образования тумана на небольшом участке

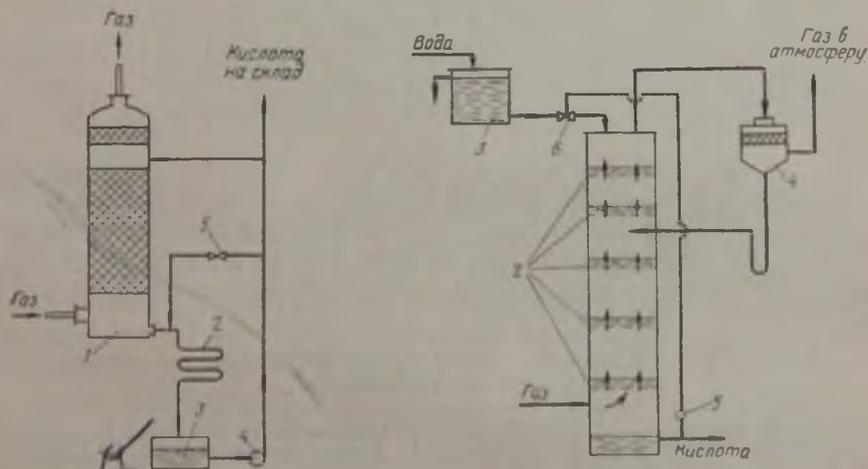


Рис. 8-10. Схема установки для конденсации паров H_2SO_4 в башне:

1 — конденсатор; 2 — холодильник кислоты; 3 — сборник кислоты; 4 — насос; 5 — регулирующий вентиль.

Рис. 8-11. Схема установки для конденсации серной кислоты в башне с провальными тарелками:

1 — башня с провальными тарелками; 2 — провальные тарелки (решетки); 3 — бак для воды или серной кислоты; 4 — фильтр.

башни (высота насадки $H=1,96-2$ м) температура газа несколько повышается вследствие интенсивной конденсации паров H_2SO_4 на каплях тумана и выделения большого количества тепла конденсации с поверхности капель.

Для повышения степени очистки газа от тумана в фильтрах желательнее, чтобы капли тумана были возможно более крупными. Это достигается повышением температуры поверхности конденсации (и уменьшением возникающего пересыщения пара, стр. 91) либо уменьшением количества кислоты, подаваемой на орошение башни, либо повышением температуры орошающей кислоты. В первом случае температура поверхности конденсации возрастает в результате разогрева кислоты в нижней части башни, т. е. в начальной стадии процесса, когда одновременно с конденсацией серной кислоты на поверхности происходит конденсация ее в объеме.

На рис. 8-10 изображена схема конденсации паров серной кислоты в башне, на орошение которой направляется только часть кислоты, подаваемой насосом; остальное количество смешивается с кислотой, вытекающей из конденсатора 1 (байпас). В этом случае температура кислоты, вытекающей из башни, повышается. Однако в холодильник 2 кислота поступает при той же температуре, что и при обычной схеме работы башни. Количество кислоты, вытекающей из башни (а следовательно, и ее температуру), регулируют с помощью вентиля 5: чем больше он открыт, тем меньше кислоты подается на орошение и тем выше температура кислоты на выходе из башни в результате уменьшения среднелогарифмической разности температуры.

В табл. 8-1 приведены результаты расчета процесса конденсации паров H_2SO_4 в башне, орошаемой различным количеством серной кислоты при различной ее температуре на входе в башню.

Из данных таблицы следует, что с уменьшением количества орошающей кислоты при ее температуре на входе в башню $50^\circ C$ снижается содержание тумана в газе после башни и увеличивается радиус капель тумана. Радиус капель возрастает в еще большей степени с повышением температуры орошающей кис-

Таблица 8-1. Содержание тумана и средний радиус его капель после башни-конденсатора*

Температура кислоты, $^\circ C$		Масса кислоты на 1 т продукции, кг	Содержание тумана в газе на выходе, г/м ³	Средний радиус капель, см $\cdot 10^4$
на входе	на выходе			
50	80	91	64	3,2
50	150	27	62	5,1
50	200	18	55	7,5
100	200	20	46	9,3
130	220	21	Нет	—

* Исходные данные для расчета: SO_2 — 5,22%, H_2O — 7,38% (объемн.)

лоты на входе в башню. При температуре орошения 130 °С туман в башне не образуется.

Отсюда можно сделать следующий вывод: путем уменьшения количества кислоты, орошающей башню-конденсатор, или повышения температуры кислоты на входе в башню можно уменьшить количество образующегося тумана или полностью устранить туманообразование. В зависимости от содержания паров серной кислоты в поступающем газе такие условия могут быть созданы в одной или в нескольких последовательно соединенных башнях.

Практический интерес представляет такой режим, при котором газ направляется в верхнюю часть башни-конденсатора и создается параллельный ход газа и кислоты. В этом случае представляется возможным поддерживать невысокую температуру кислоты на входе в башню и повышенную температуру газа на выходе из башни, исключая образование тумана.

В трубчатых конденсаторах триоксид серы и пары воды поступают на охлаждаемые трубы (или в межтрубное пространство), на внутренней поверхности которых конденсируется серная кислота. Условия теплообмена в конденсаторе могут быть таковы, что пары будут конденсироваться на поверхности без образования тумана. Однако несмотря на простоту устройства, малое гидравлическое сопротивление, возможность использования тепла конденсации для получения пара и выделения серной кислоты без образования тумана трубчатые конденсаторы пока не получили широкого промышленного применения. Это объясняется тем, что процесс конденсации ведут в трубчатых конденсаторах при сравнительно высокой температуре в условиях повышенной коррозионной активности серной кислоты. Достаточно устойчивые в этих условиях материалы очень дороги или малопригодны для интенсивных процессов теплопередачи.

В башне с провальными тарелками (рис. 8-11) газ проходит последовательно снизу вверх через отверстия нескольких решеток (тарелок) 2, на поверхности которых находится слой серной кислоты. Скорость газа в отверстиях решеток устанавливается такая, чтобы на решетках поддерживался определенный (заранее рассчитанный) слой жидкости. Избыток жидкости, накапливающейся на решетках, вытекает или «проваливается» (от этого слова башня получила свое название) через отверстия на нижние решетки.

На верхнюю решетку из бака 3 непрерывно подается вода или серная кислота; на этой жидкости конденсируются пары серной кислоты. Избыток серной кислоты с верхней полки перетекает на нижнюю и последующие полки.

В зависимости от заданных условий вода или серная кислота из бака 3 может подаваться на каждую полку в отдельности.

При подаче воды в башне создается испарительный режим, при котором выделяющееся в процессе тепло расходуется на

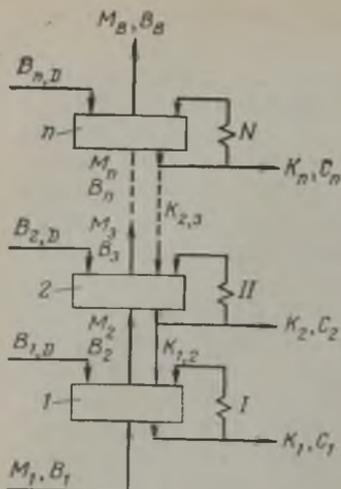


Рис. 8-12. Принципиальная схема многостадийной конденсации серной кислоты:

1, 2, ..., n — конденсаторы; I, II, ..., N — холодильники кислоты.

испарение воды (только незначительное количество тепла отводится с продукционной кислотой). В связи с этим холодильники для циркуляционной кислоты и насосы для нее [имеющиеся в случае проведения процесса в башне с насадкой (см. рис. 8-2)] отсутствуют.

Если же испарительный режим является невыгодным, то вытекающую из башни кислоту охлаждают и часть ее подают в бак 3. В этом случае тепло охлаждения поступающего газа и тепло образования серной кислоты

выводится с помощью кислоты, которая затем передает это тепло охлаждающей воде в холодильниках.

Для установления общих расчетных формул представим процесс конденсации серной кислоты в виде нескольких стадий по схеме, изображенной на рис. 8-12. Для этого составим общий баланс воды и серной кислоты (в пересчете на 100% H_2SO_4) всех конденсаторов в расчете на 1 т продукционной серной кислоты (в пересчете на 100% H_2SO_4).

Приход воды $B_{пр}$ (кг)

$$B_{пр} = B_1 + B_1 + B_2 + \dots + B_n \quad (8-2)$$

Расход воды

$$B_{расх} = B_B + \left(\frac{100K_1}{C_1} - 0,8163K_1 \right) + \left(\frac{100K_2}{C_2} - 0,8163K_2 \right) + \left(\frac{100K_n}{C_n} - 0,8163K_n \right) + \left(\frac{100M_B}{C_n} - 0,8163M_B \right) \quad (8-3)$$

где $B_1, B_2, \dots, B_n, B_B$ — общее количество воды в газе перед первым, вторым и последующими конденсаторами и после последнего конденсатора (в виде паров воды, паров серной кислоты, тумана и брызг серной кислоты), кг; $B_{1,D}, B_{2,D}, \dots, B_{n,D}$ — количество воды, добавляемой в первый, второй и последующие конденсаторы, кг; K_1, K_2, \dots, K_n — количество серной кислоты, выводимой из первого, второго и последующих конденсаторов, $K_{1,2}, K_{2,3}, \dots, K_{n-1,n}$ — количество серной кислоты, поступающей из последующих в предыдущие конденсаторы, кг; C_1, C_2, \dots, C_n — концентрация H_2SO_4 в кислоте первого, второго и последующих конденсаторов, %; $M_1, M_2, \dots, M_n, M_B$ — общее содержание серной кислоты в газе (в виде паров, тумана и брызг) перед первым, вторым и последующими конденсаторами и после последнего конденсатора, кг.

Исходя из равенства прихода и расхода воды, получаем

$$\frac{100K_1}{C_1} = B_1 + B_{1,D} + B_{2,D} + \dots + B_{n,D} - B_B - 100 \left(\frac{K_2}{C_2} + \frac{K_3}{C_3} + \dots + \frac{K_n}{C_n} + \frac{M_B}{C_n} \right) + 0,8163 (K_1 + K_2 + \dots + K_n + M_B) \quad (8-4)$$

Исходя из равенства прихода и расхода серной кислоты, имеем

$$M_1 = K_1 + K_2 + \dots + K_n + M_B \quad (8-5)$$

Из уравнений (8-4) и (8-5) находим C_1

$$C_1 = \frac{100K_1}{0,8163M_1 + B_1 - B_B + (B_{1D} + B_{2D} + \dots + B_{nD})} - \frac{100K_1}{100 \left(\frac{K_2}{C_2} + \frac{K_3}{C_3} + \dots + \frac{K_n}{C_n} + \frac{M_B}{C_n} \right)} \quad (8-6)$$

Аналогично из общего баланса воды и серной кислоты последующих конденсаторов можно получить уравнение для второго и любого последующего конденсатора m

$$C_2 = \frac{100(K_2 + K_{1,2})}{0,8163M_2 + B_2 - B_B + (B_{2D} + B_{3D} + \dots + B_{nD})} - \frac{100(K_2 - K_{1,2})}{100 \left(\frac{K_3}{C_3} + \frac{K_4}{C_4} + \dots + \frac{K_n}{C_n} + \frac{M_B}{C_n} \right)} \quad (8-7)$$

$$C_m = \frac{100(K_m + K_{m-1,m})}{0,8163M_m + B_m - B_B + (B_{mD} + B_{m+1D} + \dots + B_n)} - \frac{100(K_m + K_{m-1,m})}{100 \left(\frac{K_{m+1}}{C_{m+1}} + \frac{K_{m+2}}{C_{m+2}} + \dots + \frac{K_n}{C_n} + \frac{M_B}{C_n} \right)} \quad (8-8)$$

Содержание паров воды в газе на выходе из последнего конденсатора выражается уравнением

$$B_B = B_1 + (B_{1D} + B_{2D} + \dots + B_{nD}) - 100 \left(\frac{K_1}{C_1} + \frac{K_2}{C_2} + \dots + \frac{M_B}{C_n} \right) + 0,8163(K_1 + K_2 + \dots + K_n + M_B) \quad (8-9)$$

Для обеспечения материального баланса необходимо поддерживать такой температурный режим, который находят на основе равенства прихода и расхода тепла, т. е. на основе теплового баланса конденсаторов.

Выведение общих формул для расчета температуры газа и кислоты на различных участках конденсационной установки связано с большими трудностями, поэтому тепловой баланс составляют для каждого конкретного случая и на его основе определяют необходимые температуры. При этом, регулируя концентрацию кислоты и температуру газа в конденсаторах (т. е. поддерживая пересыщение пара $S < S_{кр}$), можно предотвратить образование тумана серной кислоты или перевести в туман только часть паров (большую или меньшую); в этом случае $M_B > 0$.

Если процесс проводят с образованием тумана, то стремятся к тому, чтобы возникающее пересыщение пара незначительно

превышало $S_{\text{пр}}$. Тогда образуются крупные капли, легко выделяемые в фильтрах.

Конденсаторами могут быть различные по устройству аппараты: башня с насадкой (см. рис. 8-10), трубчатые аппараты (см. рис. 6-25), башня с провальными тарелками (см. рис. 8-11) и др. В некоторых конденсационных аппаратах (например, в барботажных аппаратах) продукционную кислоту выводят только из первого конденсатора. В этом случае расчетные уравнения упрощаются, так как $K_2=K_3=\dots=K_n=0$. Расчетные уравнения упрощаются также в тех случаях, когда одновременно с приведенным выше условием в конденсаторы не вводится вода (или вводится только в последний конденсатор, т. е. условия, соблюдаемые в башне с провальными тарелками). В этом случае $K_2=K_3=\dots=K_n=0$; $B_{1D}=B_{2D}=\dots=B_n=0$.

При проведении процесса конденсации серной кислоты в нескольких последовательных аппаратах по схеме, приведенной на рис. 8-7, представляется возможным получить более концентрированную кислоту, чем кислоту, соответствующую составу газовой смеси. Так, если состав газовой смеси соответствует 93%-ной серной кислоте, то при осуществлении процесса конденсации серной кислоты в двух последовательных конденсаторах, часть ее может быть сконденсирована и выдана как продукционная в виде 98%-ной кислоты. Концентрация кислоты, сконденсированной во втором конденсаторе, может быть определена по уравнению (1-6), т. е.

$$\lg C_r = 0,13(98 - 83) = 1,95$$

$$C_{\text{ж}} = 89,2\% \text{ H}_2\text{SO}_4$$

Количество 98%-ной серной кислоты, конденсирующейся в первом конденсаторе, находят из соотношения

$$98x + 89,2(1 - x) = 93$$

$$x = 0,432, \text{ или } 43,2\%$$

Первый и второй члены левой части этого уравнения выражают относительные количества серной кислоты, конденсирующейся в первом и втором конденсаторе, а правая часть уравнения соответствует общему количеству серной кислоты.

Если принять, что давление паров серной кислоты в газе на входе в первый конденсатор $p_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 7,6$ кПа (7,5%), то давление паров H_2SO_4 на выходе составит $p_{\text{H}_2\text{SO}_4, \text{к}} = 7,6(1 - 0,568) = 4,3$ кПа.

Если принять, что давление паров серной кислоты в газе на выходе из первого конденсатора соответствует давлению насыщенного пара над кислотой в конденсаторе, то температуру, которую следует поддерживать в первом конденсаторе, можно определить по уравнению (1-5)

$$\lg p_{\text{H}_2\text{SO}_4, \text{к}} = 8,470 - \frac{3593}{T} + 2,126 = \lg 4,3 \cdot 10^3 = 3,634$$

Откуда $T = 516 \text{ K}$, или $t = 243^\circ \text{C}$.

ПОЛУЧЕНИЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ ГИПСА И ФОСФОГИПСА

Для производства серной кислоты используют несколько разновидностей сульфата кальция: ангидрит, или безводный сульфат кальция CaSO_4 , гипс или двухводную соль $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и фосфогипс, представляющий собой отход производства фосфорных удобрений, т. е. смесь гипса с соединениями фтора, оксидами фосфора, SO_2 и других примесей, остающихся в гипсе после его отмывки.

Все эти разновидности сырья можно перерабатывать в серную кислоту примерно по одной и той же технологической схеме, поэтому ниже будет рассмотрен только процесс получения серной кислоты из ангидрита (рис. 8-13).

Измельченный ангидрит, а также высушенные и измельченные огарок, глина и кокс соответственно поступают в бункера 1—4, из которых в определенном соотношении транспортерами они направляются в шаровую мельницу 5, где дополнительно измельчаются и тщательно перемешиваются. Обжиг шихты производится в горизонтальной вращающейся печи 6; сюда же подаются топливо и воздух, подогретый в охлаждающем барабане 7 за счет тепла огарка (клинкера), выходящего из печи 6. Охлажденный клинкер поступает в бункер 8 и из него вместе с гипсом из бункера 9 направляется в шаровую мельницу 10. Готовый цемент собирается в бункере 11.

Подготовка и обжиг шихты являются важными и наиболее дорогостоящими стадиями процесса производства серной кислоты из ангидрита (около 70% капиталовложений и эксплуатационных затрат приходится на эти операции). Образующийся в результате обжига огарок после измельчения должен соответствовать по качеству выпускаемому цементу. В связи с этим громоздкая и энергоемкая стадия подготовки компонентов шихты (измельчение, сушка, смешение) и их дозировка, а также обжиг шихты (одна из наиболее ответственных операций) про-

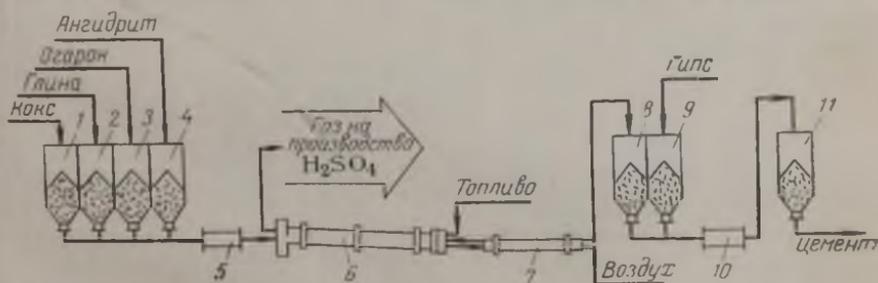


Рис. 8-13. Схема подготовки и обжига шихты в производстве серной кислоты из ангидрита (гипса):

1—4, 8, 9, 11 — бункера; 5, 10 — шаровые мельницы; 6 — вращающаяся печь; 7 — охлаждающий барабан.

водятся при строгом соблюдении установленных норм технологического режима.

Основные расходные коэффициенты (в т) на 1 т моногидрата:

Ангидрит сухой, содержащий 95% CaSO_4	1,63	Песок	0,08
Глина	0,27	Огарок	0,01
Кокс	0,13	Гипс	0,08

Газ, образующийся при обжиге ангидрита, перерабатывается в серную кислоту по обычной (классической) схеме (см. рис. 7-9). Отличие заключается в том, что в промывном отделении устанавливается только одна ступень мокрых электрофильтров, а в контактном отделении увеличивается поверхность теплообменников.

Исключение дополнительных ступеней электрофильтров обусловлено тем, что в обжиговом газе отсутствует мышьяк и содержится очень мало SO_3 (обжиг ведут при недостатке кислорода), поэтому в процессе охлаждения и промывки газа образуется незначительное количество тумана. Увеличение теплообменной поверхности в контактном отделении объясняется более низкой концентрацией SO_2 в газе, получаемом при обжиге ангидрита, чем при обжиге колчедана.

Переработка гипса менее экономична, чем переработка ангидрита, так как в первом случае затрачивается дополнительное тепло для удаления воды, выделяющейся при разложении $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, и снижается концентрация SO_2 в получаемом газе.

Процесс получения серной кислоты и цемента из фосфогипса осложняется наличием в нем примесей, ухудшающих качество цемента и осложняющих переработку получаемого газа. При переработке газа в серную кислоту наибольшие затруднения вызывают примеси фтора, содержание которого в фосфогипсе достаточно велико.

Примерный состав фосфогипса (в %, в пересчете на сухой продукт):

	Проба 1	Проба
CaO	40,70	37,20
SO_3	53,80	49,60
SiO_2	0,83	0,26
P_2O_5	0,76	1,76
F	1,54	1,85
Разные примеси	2,37	9,33
	100,00	100,00

Влажность 1-й пробы 33,00%, 2-й пробы 42,10%. Расход сухого фосфогипса, содержащего 94,5% CaSO_4 , на каждую тонну серной кислоты в моногидрате составляет 1,83 т. Состав обжигового газа приведен в табл. 8-2.

Таблица 8-2. Состав обжигового газа, получаемого при обжиге колчедана и ангидрита (в %)

Состав	При обжиге колчедана		При обжиге ангидрита	
	после печи КС	перед контактным аппаратом	после печи КС	перед контактным аппаратом
SO ₂	13,76	7,5	8,0	5,0
SO ₃	0,10	—	Следы	—
O ₂	1,95	10,5	1,0	8,0
H ₂ O	5,08	—	10,0	—
N ₂ и др.	79,11	82,0	81,0	87,0
	100,00		100,0	

Перед обжигом фосфогипс подвергается сушке во вращающихся печах при 600—800 °С таким образом, чтобы основное количество фтора перешло в состав отходящих газов. Эти газы подвергают специальной очистке от фтора, который далее используется.

При добавлении СаО выделение фтора уменьшается как при сушке фосфогипса, так и при его последующем обжиге. Имеются данные, что фосфогипс не подвергают предварительной сушке, а непосредственно направляют в печь обжига.

ДРУГИЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ КОНТАКТНЫМ МЕТОДОМ

При обжиге колчедана и других сульфидных руд могут быть созданы условия, при которых мышьяк остается в огарке. В этом случае представляется возможным не охлаждать обжиговый газ, как это предусматривается в классическом способе (см. рис. 7-9), а направлять его после очистки от пыли непосредственно в контактный аппарат, как это осуществляется при получении серной кислоты из серы (см. рис. 8-2). Такой про-

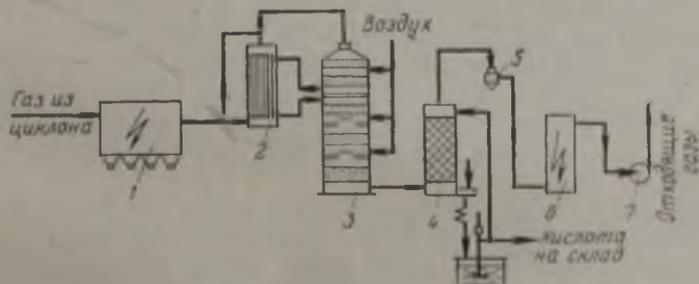


Рис. 8-14. Схема производства серной кислоты по способу СО-1:

1 — электрофильтр; 2 — теплообменник; 3 — контактный аппарат; 4 — конденсатор; 5 — стеклосетчатый фильтр; 6 — мокрый электрофильтр; 7 — нагреватель.

цесс получил название способ СО (сухая очистка), его схема показана на рис. 8-14.

Обжиговый газ после очистки от пыли направляют в теплообменник 2 и затем в контактный аппарат 3, загруженный кольцеобразной ванадиевой контактной массой. Снижение температуры газа между слоями контактной массы достигается либо добавлением атмосферного воздуха, либо в результате теплообмена в пароперегревателях.

Из контактного аппарата газ направляется в конденсатор 4, представляющий собой башню с насадкой, орошаемую 93—95%-ной серной кислотой. После конденсатора газ освобождается от тумана в стеклосетчатом фильтре 5 и в электрофилтре 6, а затем нагнетателем 7 выводится в атмосферу.

Показатели работы опытно-промышленного цеха СО производительностью 150 т/сут серной кислоты при работе его на цинковом концентрате (средние данные за 6 лет работы):

	I	II	III	IV	V	VI
Содержание в газе* перед контактными аппаратами, мг/м ³						
пыли	15	18	25	27	36	36
мышьяка	0,7	2	6	4	6	6
фтора	6	10	20	32	32	35
Концентрация SO ₂ , %	5,7	5,8	5,6	4,9	6,5	6,9
Степень превращения, %	97,5	97,0	96,8	97,3	97,2	96,4
Содержание тумана в газе, г/м ³						
после конденсатора	28	37	46	50	45	48
после волокнистого фильтра	0,13	0,13	0,20	0,31	0,48	0,39
после электрофилт- ра	0,01	0,02	0,02	0,03	0,02	0,03

* Объем газа приведен к нормальным условиям (0°С и 10⁵ Па).

На рис. 8-15 изображена схема получения серной кислоты из топочных газов ТЭЦ, работающих на угле с повышенным содержанием серы. Топочные газы, образующиеся при сжигании пылевидного угля в топке парового котла 1, после очистки от пыли (золы) в механическом фильтре 2 и электрофилтре 3 при температуре 470°С направляются в контактный аппарат 4, загруженный пластинчатым катализатором на керамической основе. Газы, поступающие на катализатор, содержат 0,2% SO₂ и 0,02% SO₃, после катализатора в газе остается 0,02% SO₂. Таким образом, степень окисления SO₂ на катализаторе составляет 90%.

После контактного аппарата газы охлаждаются в теплообменнике-конденсаторе 6 до 95°С воздухом, поступающим в топку парового котла. При охлаждении газов в теплообменнике-конденсаторе триоксид серы взаимодействует с парами воды. После конденсации образуется серная кислота концентрацией 70% H₂SO₄. Часть паров серной кислоты образует туман, ко-

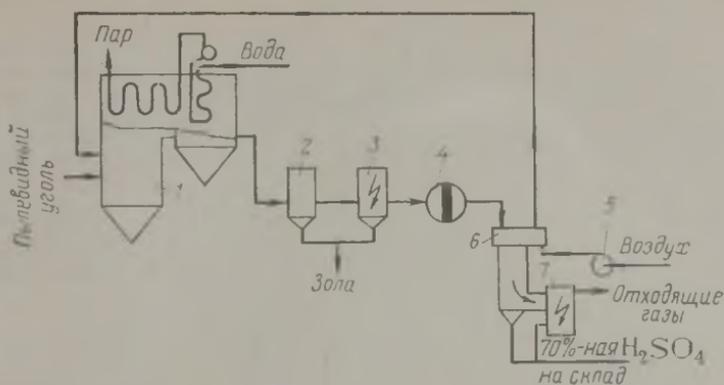


Рис. 8-15. Схема процесса получения серной кислоты из топочных газов: 1 — паровой котел; 2 — механический отделитель пыли; 3 — сухой электрофильтр; 4 — контактный аппарат; 5 — воздуходувка; 6 — конденсатор-теплообменник; 7 — мокрый электрофильтр.

торый выделяется из газов в мокром электрофильтре 7. В отходящих газах содержится 0,02% SO_2 и 85 мг/м³ серной кислоты (или 0,002% SO_3).

ПОЛУЧЕНИЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ КОНЦЕНТРИРОВАННОГО SO_2 И ОТРАБОТАННЫХ КИСЛОТ

В отходящих газах некоторых производств концентрация SO_2 невелика. Однако, поскольку объем этих газов очень большой, нельзя не учитывать содержащееся в них огромное количество серы. К ним относятся газы цветной металлургии, агломерационные, топочные и другие газы. В соответствии с требованиями Санитарной инспекции отходящие газы таких производств должны быть обезврежены, при этом могут применяться методы, обеспечивающие извлечение SO_2 и получение его в конденсированном (жидком) виде. Жидкий SO_2 выгодно перевозить на большие расстояния и перерабатывать в серную кислоту на месте ее потребления (очень часто предприятия, выбрасывающие большие количества SO_2 , находятся в районах, где потребность в серной кислоте невелика).

Технологическая схема переработки концентрированного SO_2 может быть очень простой, поскольку в системе отсутствует печное отделение. Исключается также операция очистки газа, так как уже в процессе извлечения SO_2 из сырья газ освобождается от примесей, оказывающих вредное влияние на активность ванадиевой контактной массы.

В случае применения технологического кислорода (95% O_2) для обжига серосодержащего сырья достигается высокая концентрация SO_2 в обжиговом газе (80—90%). Но в таком газе содержится пыль и другие примеси, поэтому он подвергается

очистке по обычной схеме (см. рис. 7-9) и лишь затем направляется в контактное отделение.

Кислород, необходимый для окисления концентрированного SO_2 , вводится с воздухом или в виде 95%-ного технологического кислорода. Оптимальная концентрация диоксида серы в газовой смеси при смешении 100%-ного SO_2 с воздухом составляет около 20%, однако такую смесь нельзя направить непосредственно в первый слой контактной массы, так как при этом произойдет значительный разогрев катализатора и он разрушится. Чтобы избежать перегрева контактной массы, на практике применяют следующий прием: поток 100%-ного диоксида серы делят на два примерно равных потока, в один из них вводят весь необходимый по расчету воздух. При этом концентрация SO_2 в газовой смеси снижается примерно до 7,5%. Такую газовую смесь нагревают в теплообменниках до 440 °С и подают в первый слой контактной массы. К газу, выходящему из этого слоя, присоединяют второй поток 100%-ного SO_2 (или часть потока). Газовую смесь охлаждают до 460—470 °С и направляют во второй и последующие слои контактной массы.

При проведении процесса окисления диоксида серы в кипящем слое катализатора опасность перегрева контактной массы уменьшается, поэтому концентрация SO_2 в газе может быть значительно повышена (стр. 163).

Абсорбционное отделение в данной схеме обычное. Благодаря высокой концентрации SO_3 в контактном газе можно получать высокопроцентный олеум.

Для получения контактной серной кислоты используются также отработанные кислоты. Кислоту, содержащую примеси, которые не могут быть предварительно выделены и не позволяют ее непосредственно использовать, подвергают термическому разложению. Переработка отработанных кислот этим методом состоит в том, что кислоту вместе с топливом подают в печь. При температуре в печи до 1200 °С серная кислота под действием содержащихся в ней органических соединений разлагается

$$2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{C} = 2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$$

Образующиеся газы охлаждаются в рекуператоре, нагревая воздух, поступающий в печь, а затем перерабатываются в серную кислоту по схеме, близкой к обычной (см. рис. 7-9).

При отсутствии в отработанной кислоте примесей, отравляющих ванадиевую контактную массу, газы из печи разложения можно направлять непосредственно в контактный аппарат, оформив процесс по методу мокрого катализа (см. рис. 8-3).

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОИЗВОДСТВА СЕРНОЙ КИСЛОТЫ КОНТАКТНЫМ МЕТОДОМ

Техника производства серной кислоты является одним из основных факторов, определяющих экономические показатели сернокислотного производства (стр. 324), поэтому на усовер-

шенствование технологической схемы и ее аппаратурного оформления направлены наибольшие усилия исследовательских институтов и промышленных предприятий.

Важным фактором, обеспечивающим повышение эффективности любого производства, является увеличение единичной мощности установок (стр. 324). Однако экономические расчеты и мировой опыт сернокислотной промышленности показывают, что дальнейшее увеличение мощности установок на основе существующего способа производства серной кислоты (см. рис. 8-2) является мало эффективным. Именно этим объясняется тот факт, что несмотря на увеличение производства серной кислоты в промышленно развитых странах единичная мощность установок сохраняется на уровне 1500—2000 т/сут. Из этого может следовать вывод, что настала острая необходимость в разработке принципиально новых способов получения серной кислоты.

В настоящее время наметились два направления возможного развития этого производства. Первое из них состоит в том, что при сохранении сущности современного способа процесс осуществляют под давлением. Второе направление предусматривает замену воздуха кислородом и осуществление процесса по циклической схеме при атмосферном или повышенном давлении. Какое из этих направлений является наиболее рациональным, можно установить только на основе опыта работы промышленных установок, однако ориентировочное представление дает сопоставление основных показателей, характеризующих каждое из указанных направлений.

Опубликованы сведения о работе только одной промышленной установки, работающей под давлением 0,5 МПа (стр. 219). Схема работы этой установки основана на существующем способе с введением отдельных усовершенствований непринципиального характера. Других данных о работе аналогичных промышленных установок, работающих под давлением, нет. Имеются сведения лишь о проведении опытных работ в этом направлении, опубликовано несколько патентов. Таким образом, несмотря на то, что первая установка уже работает более 10 лет (с 1972 г.), этот опыт не получил широкого распространения, по-видимому, по экономическим соображениям.

Следует отметить, что применение давления не устраняет весьма серьезные недостатки существующего способа, одним из которых является низкая степень использования выделяющегося в процессе тепла (не выше 60%, с. 315). Остальное тепло не только не используется, но на его вывод из процесса затрачивается энергия со стороны в виде охлаждающей воды; при этом обычно применяют громоздкие оросительные холодильники с низким коэффициентом теплопередачи, а теплоотвод осуществляется при малой разнице температур. Между тем полное использование выделяющегося тепла позволило бы получить до-

полнительно около 0,5 т энергетического пара на каждую тонну производимой серной кислоты.

Низкая степень использования тепла в существующем способе объясняется следующим. Тепло образования паров серной кислоты и их конденсация выделяется в результате протекания последовательных экзотермических реакций [см. уравнение (8-1)] в интервале 200—400 °С. Для использования этого тепла в сухую газовую смесь (которая образуется в существующем способе) необходимо ввести пары воды, а затем, охлаждая газовую смесь, выделить серную кислоту конденсацией. Однако обеспечение достаточно высокой степени конденсации, при которой отходящие газы можно было бы вывести в атмосферу без специальной очистки, связано с большими материальными затратами и не может быть рекомендовано для практического осуществления. Поэтому использовать конденсацию и таким образом повысить степень использования тепла в существующем способе с получением энергетического пара не представляется возможным.

При работе под давлением объем отходящих газов такой же, как и в существующей схеме (около 2000 м³/т), следовательно, выброс вредных примесей в атмосферу достаточно велик. Кроме того, аппаратура, работающая под давлением, должна соответствовать высоким требованиям в отношении герметичности и защиты от коррозии (особенно большие трудности следует ожидать при эксплуатации насосов, холодильников кислоты и др.). Недостаток существующего способа (как при атмосферном, так и при повышенном давлении) состоит также в том, что сложность технологической схемы исключает возможность автоматизации процесса вследствие связанных с этим больших затрат.

Применение кислорода в производстве серной кислоты может быть осуществлено по различным схемам (рис. 8-16).

По варианту I серосодержащее сырье обжигают в воздухе. К полученному концентрированному газу (14% SO₂) в контактном отделении вместо воздуха добавляют технологический кислород (95% O₂). Это наименее эффективный, но наиболее простой вариант, для его внедрения не требуются специальные исследования, необходимы лишь источник кислорода и некоторое дополнительное оборудование в контактном отделении. По варианту I обеспечивается повышение концентрации SO₂ в газе в сушильном, контактном и абсорбционном отделениях с 9% (содержание в смеси применяемой в настоящее время) до 13%, т. е. на 45%. Примерно так же увеличивается производительность основного оборудования перечисленных отделений серно-кислотной системы.

В варианте II воздух полностью заменен кислородом как при обжиге сырья, так и в процессе окисления SO₂ на катализаторе. Этот вариант перспективен, поскольку он обеспечивает высокую интенсивность производства серной кислоты.

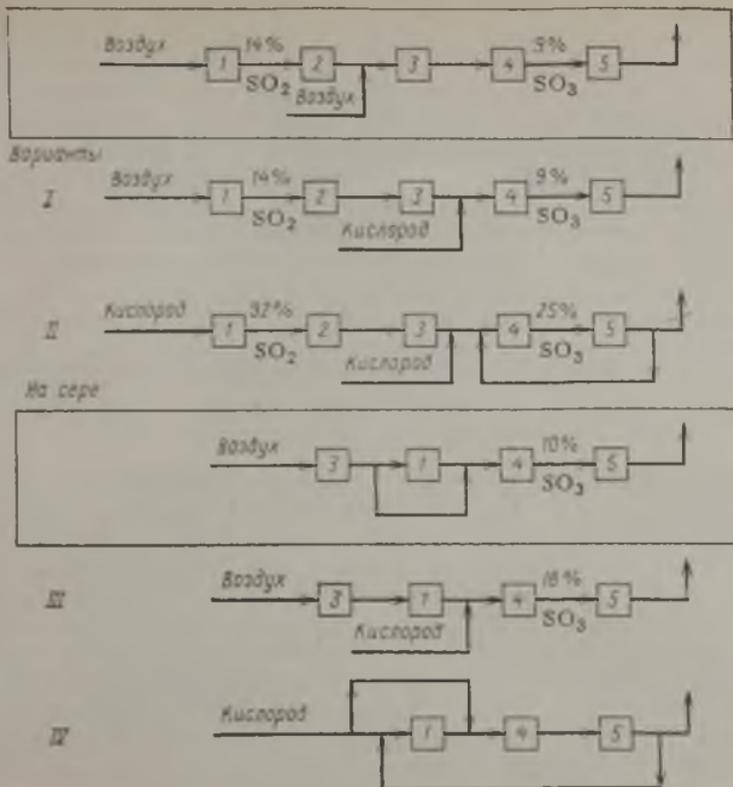


Рис. 8-16. Варианты применения кислорода в производстве контактной серной кислоты:

I — печное отделение; 2 — промывное отделение; 3 — сушильное отделение; 4 — контактное отделение; 5 — абсорбционное отделение.

Наибольшая эффективность от применения кислорода достигается при работе на сере. Здесь представляет интерес вариант IV — циклический процесс, при котором возможно практически полное использование тепла химических реакций и создание высокоэффективного энерготехнологического процесса.

При осуществлении циклической схемы и при малом числе аппаратов существенно облегчается проведение процесса под давлением, так как повышается интенсивность аппаратуры, представляется возможность создания автоматизированного производства, где контроль и регулирование процесса можно вести без непосредственного участия обслуживающего персонала (цех-автомат). Достоинством производства серной кислоты на кислороде является также сокращение объема отходящих газов в 40—50 раз и уменьшение выброса вредных примесей в атмосферу.

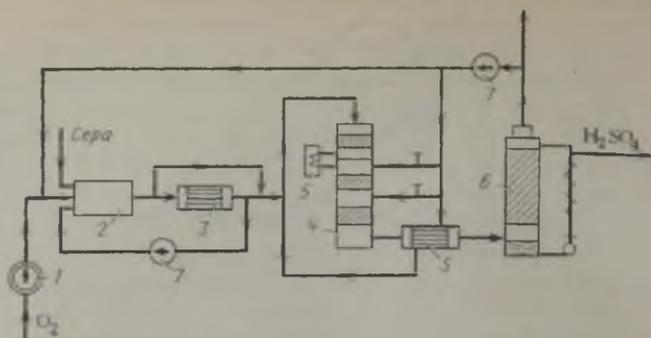


Рис. 8-17. Схема производства серной кислоты из серы и технического кислорода:

1 — компрессор; 2 — печь для сжигания серы; 3 — котел-утилизатор; 4 — контактный аппарат; 5 — теплообменники; 6 — абсорбер; 7 — нагнетатель.

На получение кислорода из воздуха затрачивается дополнительная энергия. Однако при этом можно получить дополнительное количество энергетического пара. При осуществлении подобной схемы снижается расход энергии на получение охлаждающей воды, что компенсирует расход энергии на получение кислорода. Кроме того, в настоящее время при получении кислорода из воздуха все материальные и энергетические затраты относятся лишь на кислород; между тем одновременно с кислородом получают 99%-ный азот (объем которого в четыре раза больше объема кислорода), аргон, криптон, ксенон и другие примеси, содержащиеся в воздухе. Несомненно, в дальнейшем эти продукты найдут практическое применение, что позволит снизить стоимость кислорода и расход энергии на его получение. (Велика потребность в азоте в сельском хозяйстве, так как в атмосфере азота овощи и фрукты сохраняют свою свежесть в течение длительного времени).

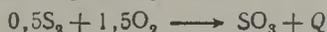
Есть основания ожидать, что в ближайшие годы кислород будет получен в качестве побочного продукта в водородной энергетике. Учитывая большую потребность в водороде, можно предположить, что стоимость такого кислорода будет ниже стоимости его при получении из воздуха.

На рис. 8-17 представлен один из возможных вариантов циклической схемы производства серной кислоты из серы. В серную печь 2 подают технический кислород, а также расплавленную и отфильтрованную серу. Образующийся газ охлаждают в котле-утилизаторе 3 и направляют в контактный аппарат 4. Часть охлажденной газовой смеси после котла-утилизатора возвращается в серную печь для снижения температуры в ней, что позволяет увеличить концентрацию SO_2 в газе после печи. Охлаждение газа после каждого слоя катализатора происходит в теплообменнике 5, а также с помощью холодного газа, добавляемого в смесь после абсорбера 6. После контактного

аппарата газ охлаждается в теплообменнике 5 и направляется в абсорбер 6, а затем нагнетателем 7 возвращается в цикл — направляется в печь 2 и в контактный аппарат 4 для охлаждения газа после слоев контактной массы. Поскольку в техническом кислороде содержится небольшое количество инертных газов и они накапливаются в цикле, часть циркулирующего газа непрерывно выводят из цикла (продувочные газы).

Приведенная схема может быть осуществлена как при атмосферном, так и при повышенном давлении.

Существенное достоинство циклического процесса состоит в том, что в нем имеются возможности для дальнейшей интенсификации и усовершенствования производства. Например, установлено, что пары серы можно окислить непосредственно до триоксида серы на ванадиевом катализаторе (Авт. свид. 75104 от 15.3.48). При этом скорость реакции



имеет такой же порядок, что и окисление SO_2 на ванадиевом катализаторе (стр. 148). Таким образом, представляется возможным исключить из схемы стадию 1 и оформить процесс в виде двух стадий 4 и 5 (см. рис. 8-16, вариант IV).

В отдельных случаях практический интерес может представлять интенсификация действующих сернокислотных установок путем повышения концентрации газа в результате частичной замены воздуха кислородом по схеме III (рис. 8-16), где кислород расходуется только на окисление SO_2 до SO_3 . В этом случае расход электроэнергии на получение кислорода в три раза ниже, чем при полной замене воздуха кислородом. В таких условиях теоретически возможная концентрация SO_2 в газе может составлять 21%, но она ограничивается температурой газа после печи. Если принять, что допустимая температура в циклонной печи $1400^\circ C$, то ей соответствует концентрация SO_2 в газе 16%. Таким образом, частичной заменой воздуха кислородом можно увеличить производительность действующих установок при сохранении такого же объема газа, который соответствует концентрации 10% SO_2 . При возврате части газа после котла-утилизатора в печь (рис. 8-17) концентрация SO_2 в газе может быть выше 16%. Но в этом случае необходимо дооборудование контактного отделения.

При частичной замене воздуха кислородом стоимость переработки сырья значительно снизится, а расход электроэнергии останется примерно тем же, так как расход электроэнергии на получение кислорода, отнесенный на дополнительное количество полученной кислоты, составит около 60 кВт/т.

Результаты опытов показывают, что при давлении 0,1 МПа окисление SO_2 протекает с заметной скоростью при $150^\circ C$ и в отсутствие катализатора. Поскольку при повышении температуры увеличивается скорость процесса, есть основания ожидать, что при более высоких давлениях и температуре некаталитиче-

ское окисление серы может протекать с достаточной для практических целей скоростью. При этом производительность автоклава будет высокой. Однако осуществить такой процесс очень трудно, так как в одном небольшом аппарате будет выделяться такое огромное количество тепла, отвести которое существующими способами невозможно. Из этого следует, что в дальнейшем интенсивность процесса получения серной кислоты будет определяться интенсивностью отвода выделяющегося тепла.

В последние годы стали известны бактериологические способы окисления серы до диоксида серы и серной кислоты. Такие процессы уже находят практическое применение, например, для очистки нефти и нефтепродуктов от серы. Бактерии перерабатывают присутствующую в нефтепродуктах серу в SO_2 .

Существуют также бактерии, способствующие восстановлению сероводорода, SO_2 , сульфитов и других серосодержащих продуктов до элементарной серы. Особый практический интерес представляют результаты промышленных опытов по бактериологическому превращению в элементарную серу серосодержащих примесей производственных сточных вод. В этом случае одновременно с выделением серы достигается очистка сточных вод.

Результаты научных исследований дают основание надеяться, что в недалеком будущем бактериологические методы получения серы, SO_2 и H_2SO_4 найдут широкое применение, так как эти методы очень просты и недороги: при создании благоприятных условий бактерии длительное время могут сохранять жизнедеятельность. В качестве примера можно привести следующий бактериологический метод очистки топочных и других отходящих газов от SO_2 .

Топочные газы ТЭЦ или другие отходящие газы поступают в градирню — полую или с насадкой башню, орошаемую водой, которую по выходе из башни собирают в большом открытом водоеме. Находящиеся в водоеме бактерии перерабатывают растворенный SO_2 в серу, которая либо осаждается на дно, либо всплывает на поверхность воды и периодически удаляется. Вода, свободная от SO_2 , с противоположной стороны водоема насосом вновь подается на башню.

Питательной средой для бактерий могут служить органические вещества, содержащиеся в топочных газах или специально вводимые в сточные воды.

При изучении перспектив развития производства серной кислоты важно решить вопрос о рациональном использовании сероводорода, выделяемого при переработке нефти и очистке природного газа, так как в ближайшие годы в нашей стране предусматривается ввод в эксплуатацию месторождений нефти и природного газа с большим содержанием серы.

Сероводород можно перерабатывать либо в серную кислоту непосредственно на месте получения сероводорода, либо в серу, которую транспортируют на предприятия, расположенные вблизи потребителей серной кислоты. Переработка сероводоро-

да в серную кислоту осуществляется по методу мокрого катализа, который оформлен на основе простой, хорошо освоенной схемы. Себестоимость получаемой при этом кислоты весьма невысока (стр. 221). Однако велика стоимость перевозки серной кислоты в цистернах, поэтому количество сероводорода, перерабатываемого непосредственно в серную кислоту, ограничено потребностью, которую испытывают в кислоте предприятия, расположенные вблизи источников сероводорода.

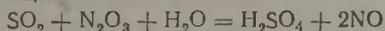
Суммарные капитальные вложения и эксплуатационные затраты на переработку сероводорода вначале до серы, а затем серы до серной кислоты велики, но стоимость перевозки серы, отнесенная к 1 т серной кислоты, в 6 раз ниже, чем перевозка серной кислоты. Таким образом, выбор способа переработки сероводорода определяется экономическими соображениями.

Поскольку многие источники сероводородного газа расположены вблизи промышленно развитых районов, следует ожидать, что в нашей стране существенное количество сероводорода должно быть эффективно переработано непосредственно в серную кислоту. В связи с этим, а также учитывая требования о снижении содержания SO_2 в отходящих газах установок мокрого катализа, необходимо обеспечить высокую степень превращения на этих установках, оформив их на основе метода двойного контактирования. Однако из-за наличия паров воды в газе, получаемом при сжигании сероводорода, невозможно осуществить двойное контактирование на установках мокрого катализа так же, как это сделано при работе на сере. Для решения указанной задачи необходимо процесс абсорбции после первой стадии контактирования заменить конденсацией (стр. 222).

Глава 9

ПРОИЗВОДСТВО СЕРНОЙ КИСЛОТЫ НИТРОЗНЫМ МЕТОДОМ

Сущность нитрозного метода состоит в том, что обжиговый газ после очистки от пыли обрабатывается серной кислотой, в которой растворены оксиды азота, — так называемой нитрозой. Диоксид серы поглощается нитрозой и затем окисляется оксидами азота по реакции:



Образующийся NO плохо растворим в нитрозе и поэтому выделяется из нее, а затем частично окисляется кислородом в газовой фазе до диоксида NO_2 . Смесь оксидов азота NO и NO_2 вновь поглощается серной кислотой и т. д. Оксиды азота, по существу, не расходуются в нитрозном процессе и возвращаются в производственный цикл. Однако вследствие неполного погло-

щения их серной кислотой они частично уносятся отходящими газами; это составляет невозвратимые потери оксидов.

Процесс производства серной кислоты нитрозным методом состоит из следующих стадий:

- 1) получение SO_2 ;
- 2) поглощение SO_2 нитрозой;
- 3) окисление SO_2 нитрозой;
- 4) освобождение нитрозы от оксидов азота (денитрация);
- 5) окисление выделившегося из нитрозы оксида азота кислородом в газовой фазе;
- 6) поглощение оксидов азота серной кислотой.

Раньше нитрозный процесс осуществляли в свинцовых камерах, потому он назывался камерным способом. В настоящее время этот способ, как малопроизводительный, в СССР не применяется. Вместо него применяют башенный способ, по которому все основные и промежуточные процессы переработки SO_2 протекают не в камерах, а в башнях, заполненных насадкой и орошаемых серной кислотой.

На рис. 9-1 изображена принципиальная схема производства серной кислоты башенным способом. Первая башня, в которую поступает горячий обжиговой газ, предназначена для выделения оксидов азота из кислоты, орошающей башню. Этот процесс называют денитрацией серной кислоты, а башня 1 носит название денитрационной. Около $\frac{1}{3}$ денитрационной кислоты, вытекающей из этой башни, передают на склад как готовую продукцию, а остальное поступает на орошение последней башни 4.

Денитрационная башня орошается небольшим количеством серной кислоты, поэтому кислота в ней сильно нагревается, что способствует выделению оксидов азота. Одновременно с денитрацией кислоты в башне 1 диоксид серы частично абсорбируется серной кислотой и окисляется оксидами азота. По характеру протекающих процессов первую башню можно схематически разделить на три зоны. В нижней зоне происходит упаривание серной кислоты с выделением паров воды в газовую фазу, в средней зоне оксиды азота выделяются из нитрозы в результате наибольшего ее разбавления, в верхней зоне конденсируются поступающие снизу пары воды и, следовательно, происходит разбавление нитрозы и частичное окисление растворяющегося в ней SO_2 .

Строгого, разделения перечисленных процессов по зонам провести нельзя, так как частично они совмещаются друг с другом. Кроме протекания этих процессов, в первой башне из газа улавливаются также остатки пыли, поглощаются мышьяковистый ангидрид и диоксид селена, конденсируются пары серной кислоты (образуются из SO_3 , присутствующего в обжиговом газе) и др. Туман серной кислоты лишь частично поглощается в первой башне, большая часть его поступает в последующие башни системы, где вследствие большой суммарной поверхности ча-

Рис. 9-1. Принципиальная схема башенной системы:

1 — денитрационная башня; 2 — продукционная башня; 3 — окислительная башня; 4 — абсорбционная башня; 5 — холодильники кислоты.

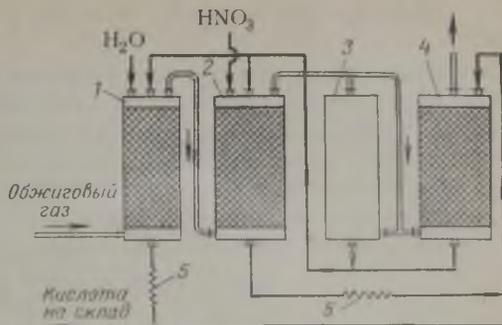
стиц тумана он оказывает существенное влияние на протекающие в башнях процессы.

Готовую продукцию в башенных системах отводят только из денитрационной башни, где почти полностью улавливаются все примеси обжигового газа, поэтому башенная кислота загрязнена мышьяком, селеном, огарковой пылью и другими примесями.

Основное назначение второй башни — абсорбция диоксида серы из обжигового газа серной кислотой и окисление SO_2 нитрозой. В этой башне образуется большая часть серной кислоты (70—80% всей продукции), поэтому ее часто называют продукционной башней. Процесс образования кислоты протекает по всей высоте башни 2, однако основное количество SO_2 окисляется в ее нижней части, где создаются условия, наиболее благоприятные для этого процесса. Оксиды азота, выделяющиеся из нитрозы при окислении SO_2 , частично поглощаются в верхней части башни орошающей ее нитрозой, но большая часть оксидов поступает вместе с газовым потоком в окислительную башню 3. Здесь окисляется такое количество оксида азота, которое требуется, чтобы соотношение между NO и NO_2 соответствовало образованию N_2O_3 ; в таком виде оксиды азота наиболее полно поглощаются в абсорбционных башнях.

В башне 3 NO окисляется кислородом, содержащимся в газе. Степень его окисления регулируют, пропуская часть газа по обводному газопроводу помимо башни (байпас). Из окислительной башни газ поступает в башню 4, где оксиды азота поглощаются орошающей ее серной кислотой; эту башню называют абсорбционной, или поглотительной.

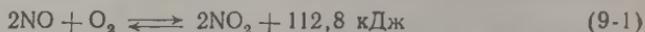
При охлаждении обжигового газа и образовании серной кислоты выделяется большое количество тепла, поэтому в денитрационной и продукционных башнях орошающая кислота нагревается и перед возвратом на орошение ее приходится охлаждать. Для этого установлены холодильники 5. При производстве башенной кислоты неизбежны потери оксидов азота с отходящими газами, с продукционной кислотой и др. Для восполнения этих потерь в денитрационную башню 1 и продукционную башню 2 подается азотная кислота. Вода, необходимая для образования серной кислоты, также вводится в эти башни.



ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ НИТРОЗНОГО ПРОЦЕССА

В нитрозном процессе окисление SO_2 происходит с помощью оксидов азота, растворенных в серной кислоте, поэтому прежде всего необходимо рассмотреть свойства оксидов азота и абсорбцию их серной кислотой.

Оксид азота NO представляет собой бесцветный газ, сжижающийся в бесцветную жидкость при атмосферном давлении и температуре $-151,8^\circ\text{C}$. Кислород окисляет NO в газовой фазе



Эта реакция отличается от большинства гомогенных реакций тем, что ее скорость понижается с повышением температуры.

В зависимости от температуры и концентрации NO и O_2 в газовой фазе устанавливается определенное равновесие между компонентами реакционной массы. Зависимость константы равновесия K_p реакции (9-1)

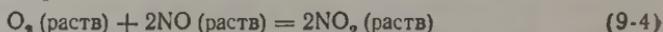
$$K_p = \frac{p^{\circ\text{NO}} p_{\text{O}_2}}{p_{\text{NO}_2}^2} \quad (9-2)$$

от абсолютной температуры T выражается уравнением

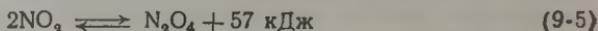
$$\lg K_p = \frac{5749}{T} + 1,75 \lg T - 0,005T + 1,839 \quad (9-3)$$

где p_{NO} , p_{O_2} , p_{NO_2} — парциальные давления NO , O_2 и NO_2 в газовой фазе, МПа.

Следует полагать, что окисление NO кислородом протекает также и в жидкой фазе



Диоксид азота NO_2 — темно-бурый газ, сжижающийся при атмосферном давлении уже в условиях комнатной температуры ($20,7^\circ\text{C}$). Диоксид азота превращается в тетраоксид (бесцветный газ) по реакции



Зависимость константы равновесия этой реакции

$$K_p = \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{p_{\text{NO}_2}^2} \quad (9-6)$$

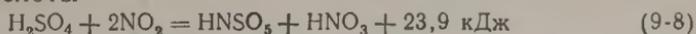
от температуры выражается уравнением

$$\lg K_p = -\frac{2692}{T} + 1,75 \lg T + 0,00484T - 7,144 \cdot 10^{-6}T^2 + 2,062 \quad (9-7)$$

где p_{NO_2} , $p_{\text{N}_2\text{O}_4}$ — парциальные давления NO_2 и N_2O_4 в газовой фазе, МПа.

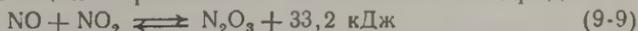
В нитрозных газах общее содержание оксидов азота меньше 15%, а степень окисления NO редко превышает 0,5, поэтому из уравнения (9-7) следует, что возможное содержание N_2O_4 в газах нитрозного процесса очень мало.

С серной кислотой диоксид азота образует нитрозилсерную и азотную кислоты



Оксид азота N_2O_3 (азотистый ангидрид) при комнатной температуре представляет собой газ; это соединение устойчиво только при высоком давлении. При 25°C и давлении $0,1 \text{ МПа}$ лишь $10,5\%$ эквимолекулярной смеси оксидов азота ($\text{NO} + \text{NO}_2$) находится в виде N_2O_3 ; остальное количество азотистого ангидрида разлагается на NO и NO_2 . При температуре $3,5^\circ\text{C}$ азотистый ангидрид снижается с образованием жидкости сине-голубого цвета, которая также быстро разлагается.

Равновесие реакции образования азотистого ангидрида



сдвигается вправо при понижении температуры и повышении давления, причем состояние равновесия устанавливается очень быстро. Константа равновесия этой реакции

$$K_p = \frac{p_{\text{NO}} p_{\text{NO}_2}}{p_{\text{N}_2\text{O}_3}} \quad (9-10)$$

определяется при различной температуре следующими уравнениями

$$\text{при } 25^\circ\text{C} \quad K_p = 2,105 - 45,63M_{\text{N}_2\text{O}_3} \quad (9-11)$$

$$\text{при } 45^\circ\text{C} \quad K_p = 6,880 - 196,4M_{\text{N}_2\text{O}_3} \quad (9-12)$$

где M — условная мольная концентрация всех оксидов азота.

В пересчете на N_2O_3 (в моль/л) условная мольная концентрация составляет

$$M_{\text{N}_2\text{O}_3} = 0,5 (p_{\text{NO}} + p_{\text{NO}_2} + 2p_{\text{N}_2\text{O}_3}) \cdot 1/RT \quad (9-13)$$

где R — газовая постоянная $8,2 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{Па}/(\text{моль} \cdot \text{град})$ или $0,082 \text{ л} \cdot \text{атм}/(\text{моль} \cdot \text{град})$; T — абсолютная температура, K .

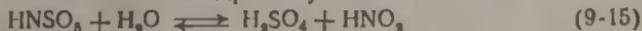
В условиях нитрозного процесса содержание азотистого ангидрида в газе по сравнению с суммарным содержанием ($\text{NO} + \text{NO}_2$) весьма незначительно.

С серной кислотой N_2O_3 образует нитрозилсерную кислоту



Свойства нитрозы. В технике нитрозой называют растворы оксидов азота (N_2O_3) в водных растворах серной кислоты. Оксиды азота в зависимости от степени их окисления образуют нитрозилсерную кислоту в соответствии с уравнением (9-14) или нитрозилсерную и азотную кислоты — с уравнением (9-8).

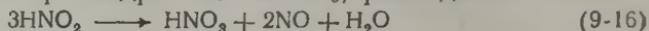
Нитрозилсерная кислота представляет собой бесцветные гигроскопические кристаллы (т. пл. 73°C), расплывающиеся при соприкосновении с влажным атмосферным воздухом. Нитрозилсерная кислота, полученная при растворении оксидов азота в безводной серной кислоте, вполне устойчива, в водных же растворах серной кислоты она гидролизуеться



Степень гидролиза нитрозилсерной кислоты увеличивается с повышением температуры и понижением конденсации серной кислоты. В зависимости от содержания H_2SO_4 в исходной кислоте степень гидролиза нитрозилсерной кислоты при комнатной температуре изменяется следующим образом:

Содержание H_2SO_4 , %	98	95	92	90	87	80	70	57
Степень гидролиза $HNSO_5$, %	1,1	4,0	7,3	12,4	19,4	27,7	49,8	100

В нитрозе, содержащей менее 73% H_2SO_4 , азотистая кислота, образующаяся при гидролизе $HNSO_5$, распадается



Растворимость NO в водных растворах серной кислоты очень мала; в нитрозе она несколько больше, растворимость повышается при увеличении концентрации нитрозилсерной кислоты и исходной серной кислоты и понижается с ростом температуры. Ниже приведены данные о растворимости оксида азота в нитрозе (в %) при давлении, равном 0,1 МПа (760 мм рт. ст.) и температуре 40 °С:

Содержание $HNSO_5$, %	. . .	2	4	6	8	10
Растворимость						
в 75%-ной H_2SO_4	. . .	0,04	0,11	0,17	0,26	0,28
в 92%-ной H_2SO_4	. . .	0,08	0,19	0,28	0,31	0,32

Растворимость N_2O_3 в водных растворах серной кислоты пропорциональна давлению оксидов азота и понижается с ростом температуры.

Над растворами смеси нитрозилсерной и азотной кислот парциальное давление оксидов азота повышается с увеличением концентрации HNO_3 . Давление над такими смесями больше, чем над растворами нитрозилсерной кислоты и растворами азотной кислоты при одинаковом содержании N_2O_3 .

Скорость абсорбции оксидов азота. В газе башенных систем содержатся оксиды азота различной степени окисления (NO , NO_2 , N_2O_3). Они должны быть возможно полнее выделены из газа в последней стадии нитрозного процесса, так как окисление NO_2 протекает в жидкой фазе, непоглощенные оксиды удаляются в атмосферу с отходящими газами и таким образом теряются.

Экспериментально показано, что скорость абсорбции оксидов азота из эквимолекулярной смеси NO и NO_2 почти в 2 раза выше, чем из газа, содержащего только NO_2 . Следовательно, эквимолекулярное соотношение NO и NO_2 в газе является оптимальным условием для протекания процесса абсорбции оксидов азота серной кислотой.

Скорость этого процесса в башне с насадкой зависит от многих факторов (скорости газа в насадке, плотности орошения, температуры и др.). Влияние каждого из них определяется конкретными условиями. Для установления оптимальных условий абсорбции оксидов азота нитрозой были проведены много-

численные исследования, позволившие определить влияние различных факторов на этот процесс. Оказалось, что до определенной скорости газового потока в насадке наиболее медленной стадией является диффузия газа через газовую пленку. Увеличение скорости газа оказывает большое влияние на скорость абсорбции оксидов азота серной кислотой, орошающей насадку. При дальнейшем же повышении скорости газа диффузия через газовую пленку перестает лимитировать процесс абсорбции и скорость газового потока уже не оказывает влияния на скорость абсорбции.

С увеличением плотности орошения насадки скорость абсорбции оксидов азота вначале возрастает; по достижении определенной плотности орошения дальнейшее увеличение скорости абсорбции не наблюдается.

С повышением концентрации H_2SO_4 скорость абсорбции N_2O_3 серной кислоты возрастает:

Концентрация H_2SO_4 , % . . .	73,4	76,6	80,8	84	95,6
Коэффициент скорости абсорбции, 10^4 кг/($m^2 \cdot ч \cdot МПа$) . . .	6,4	6,6	6,8	7,1	7,9

Увеличение температуры приводит к уменьшению скорости абсорбции оксидов азота серной кислотой:

Температура, $^{\circ}C$. . .	20	30	40	50	60
Относительная скорость абсорбции 76%-ной H_2SO_4 . . .	1	0,9	0,7	0,65	0,56

Характер зависимости скорости абсорбции оксидов азота серной кислотой от скорости газа и плотности орошения насадки башен показывает, что основное влияние на скорость поглощения оказывает химические процессы, протекающие в жидкой фазе, а не диффузионные процессы в газовой и жидкостной пленках. Об этом же свидетельствует повышение скорости абсорбции с увеличением концентрации серной кислоты и понижением температуры, так как в этих условиях уменьшается гидролиз нитрозилсерной кислоты.

На основании сказанного можно сделать следующие выводы.

1. Процесс абсорбции оксидов азота серной кислотой сопровождается химической реакцией в жидкой фазе.
2. Максимальная скорость абсорбции соответствует эквимоллярному соотношению NO и NO_2 в газе.
3. При достаточно больших скоростях газа в насадке и плотностях орошения скорость общего процесса определяется в основном скоростью химических процессов, протекающих в жидкой фазе.

Потери оксидов азота с отходящими газами в нитрозном процессе слагаются из статических потерь, обусловленных парциальным давлением оксидов над нитрозой, орошающей последнюю башню системы, и потерь, которые зависят от технологических дефектов оформления процесса (недостаточная по-

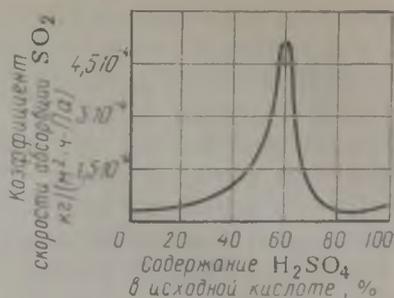
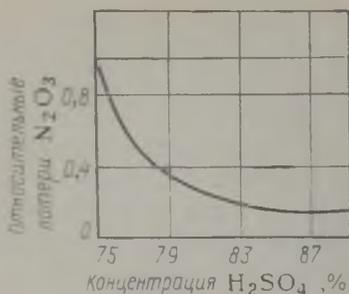


Рис. 9-2. Относительные статические потери оксидов азота (N_2O_3) с выхлопными газами.

Рис. 9-3. Зависимость скорости абсорбции SO_2 нитрозой от концентрации исходной кислоты.

верхность насадки, неравномерность орошения насадки по сечению башни, несоблюдение оптимальных условий процесса — недостаточное или слишком глубокое окисление оксидов азота и др.).

На рис. 9-2 видно, что значительное уменьшение статических потерь оксидов азота возможно при увеличении концентрации кислоты, орошающей последнюю башню, до 80% H_2SO_4 . Дальнейшее повышение концентрации кислоты незначительно влияет на статические потери, поэтому его рекомендуют лишь в тех случаях, когда 80%-ная и более концентрированная серная кислота могут быть получены без ущерба для работы продукционной зоны башенной системы или когда концентрированная серная кислота может быть введена в систему со стороны.

Абсорбция диоксида серы нитрозой. Так как в нитрозном процессе окисление SO_2 оксидами азота протекает в жидкой фазе, то оно может происходить только после того, как диоксид серы будет поглощен нитрозой. Поэтому скорость абсорбции SO_2 является одним из основных факторов, определяющих скорость нитрозного процесса получения серной кислоты.

Поскольку абсорбция диоксида серы осложняется протеканием химической реакции, скорость этого процесса зависит как от диффузии SO_2 через газовую и жидкостную пленки, так и от скорости реакции в жидкой фазе. Влияние каждого из этих факторов проявляется в определенных условиях и пределах, поэтому для установления оптимальных условий процесса следует учитывать каждый из них в отдельности и во взаимосвязи с другими факторами.

Существенное влияние процесса окисления SO_2 нитрозой на скорость его абсорбции подтверждается зависимостью скорости поглощения SO_2 от содержания оксидов азота в нитрозе, концентрации исходной серной кислоты и температуры. С ростом концентрации H_2SO_4 скорость абсорбции SO_2 нитрозой повышается вначале медленно, затем очень быстро (рис. 9-3), достигая резко выраженного максимума при 57% H_2SO_4 (что

соответствует $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Дальнейшее увеличение концентрации серной кислоты вызывает понижение скорости абсорбции SO_2 до минимума при 84,5% (т. е. $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), затем снова начинается ее медленное повышение.

Поскольку абсорбированный диоксид серы окисляется продуктами гидролиза нитрозилсерной кислоты, наиболее высокая степень абсорбции SO_2 57%-ной серной кислотой обусловлена полным гидролизом нитрозилсерной кислоты при этой концентрации H_2SO_4 . С увеличением содержания H_2SO_4 в нитрозе сверх 57% скорость абсорбции SO_2 уменьшается в соответствии со снижением степени гидролиза нитрозилсерной кислоты, что объясняется, по-видимому, уменьшением содержания HNO_2 в нитрозе, определяющего скорость окисления SO_2 .

С повышением температуры и увеличением концентрации оксидов азота в нитрозе скорость абсорбции SO_2 ею возрастает.

В нитрозном процессе концентрация SO_2 в газе изменяется в узких пределах; концентрация кислорода меняется также очень незначительно. Эти изменения не оказывают существенного влияния на скорость абсорбции диоксида серы нитрозой.

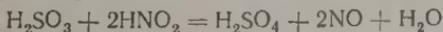
Окисление SO_2 нитрозой. Существует много теорий процесса окисления диоксида серы в нитрозном способе, но ни одна из них пока не получила широкого признания. Экспериментально установлено, что нитроза, в которой нитрозилсерная кислота не гидролизована, не реагирует с SO_2 , и нитрозилсерная кислота и продукты ее гидролиза не окисляются кислородом, если нитроза содержит 75—92% H_2SO_4 . Таким образом, сама нитрозилсерная кислота не окисляет диоксида серы и не связывает кислорода. В жидкой фазе SO_2 окисляется продуктами гидролиза нитрозилсерной кислоты (в частности, HNO_2), причем активность нитрозы по отношению к NO_2 тем больше, чем выше степень гидролиза нитрозилсерной кислоты.

Наиболее вероятной можно считать следующую схему реакций образования серной кислоты в нитрозном процессе:

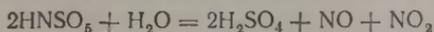
поглощение газа жидкостью (нитрозой)



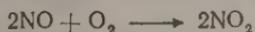
реакции в жидкой фазе



выделение оксида из жидкой фазы



окисление оксидов азота в газовой фазе



Возможность окисления SO_2 в газовой фазе не установлена. Такая реакция если и протекает, то в очень незначительной степени и не оказывает существенного влияния на общий процесс образования серной кислоты в нитрозном процессе.

Удаление оксидов азота из нитрозы (денитрация). Из кислоты, орошающей денитрационную башню, оксиды азота должны быть удалены возможно более полно. Это необходимо для уменьшения потерь оксидов азота и получения продукции высокого качества. Поэтому денитрация серной кислоты является важной стадией нитрозного процесса.

Скорость денитрации серной кислоты уменьшается с повышением ее концентрации и увеличивается с повышением температуры. С увеличением содержания SO_2 в газе скорость денитрации повышается вследствие возрастания скоростей окисления SO_2 и образования NO , плохо растворимой в кислоте. С повышением содержания кислорода в газе процесс денитрации несколько замедляется, так как часть оксида азота окисляется в жидкой фазе; образуемая при этом смесь оксидов азота лучше растворяется в серной кислоте.

Наиболее интенсивно процесс денитрации серной кислоты в денитрационной башне протекает в средней зоне, где происходит наибольшее разбавление серной кислоты. Однако в этой башне не удается полностью удалить оксиды азота из кислоты. Для некоторых же потребителей серной кислоты присутствие в ней N_xO_y недопустимо, поэтому изучалась возможность удаления оксидов азота из башенной кислоты путем добавления к ней реагентов, восстанавливающих растворенные оксиды до NO или до элементарного азота. В качестве таких реагентов испытывали элементарную серу, сероводород, сульфат аммония, карбамид (мочевину), формалин, амидосульфоновую кислоту, ее соли, сульфит, бисульфит, тиосульфат натрия. Наиболее эффективными оказались сульфат аммония, формалин, амидосульфоновая кислота и карбамид, которые реагируют с оксидами азота.

Окисление NO кислородом в газовой фазе. Оксиды азота лучше всего поглощаются серной кислотой в виде эквимолекулярной смеси NO и NO_2 . Недостаточная или слишком высокая степень окисления оксидов азота (по сравнению с содержанием их в эквимолекулярной смеси) снижает полноту абсорбции оксидов азота в поглотительных башнях и повышает их потери с отходящими газами. Поэтому в нитрозном процессе степень окисления оксидов азота тщательно контролируется и регулируется. Регулирование степени окисления оксидов ведут путем изменения времени пребывания газа в окислительной башне или режима работы продукционных башен (если отсутствует окислительная башня) с таким расчетом, чтобы на выходе газа из последней абсорбционной башни соотношение в нем NO и NO_2 было возможно ближе к составу эквимолекулярной смеси.

Степень окисления оксидов азота, соответствующую условиям равновесия, можно определить из уравнения

$$K_p = \frac{p^2_{\text{NO}} p_{\text{O}_2}}{p^2_{\text{NO}_2}} = P \frac{(1-X)^2 (n-mX)}{X^2 (1-mX)} \quad (9-17)$$

где p_{NO} , p_{O_2} , p_{NO_2} — парциальное давление соответственно NO , O_2 и NO_2 в газовой смеси, 0,1 МПа; P — общее давление газа, 0,1 МПа; X — равновесная степень окисления NO_2 , доли единицы; n — объем кислорода в 1 м³ газа, м³; m — объем NO в 1 м³ газа, м³.

Чтобы определить степень окисления NO при определенной температуре и заданном составе исходной главной смеси, необходимо в это уравнение подставить значение K_p при данной температуре, найденное по уравнению (9-3). При температуре ниже 200 °С содержание NO в равновесной газовой смеси NO , O_2 и NO_2 ничтожно. Поэтому можно принять, что в нитрозном процессе скорость диссоциации NO_2 очень мала и при подсчете скорости окисления NO по реакции (9-1) скорость обратной реакции можно не учитывать. В этих условиях время τ , необходимое для окисления NO до степени X , можно найти из уравнения

$$2kP\tau = \frac{2,303}{(n-m)^2} \left[\frac{X(n-m)}{2,303m(1-X)} + \lg \frac{1-X}{1-\frac{mX}{n}} \right] \quad (9-18)$$

где k — константа скорости реакции окисления NO по реакции (9-1).

Отсюда время окисления половины всего оксида азота ($X=0,5$) составит

$$\tau = \frac{2,303}{(n-m)kP} \left[\frac{n-m}{2,303m} - \lg \left(2 \frac{m}{n} \right) \right] \quad (9-19)$$

Ниже приведена зависимость константы k скорости реакции (9-1) от температуры t (содержание компонентов выражено через парциальные давления в МПа):

$t, ^\circ\text{C}$	0	30	60	90	140	200	240
k	247	215	147	105	68	42	34

Из этих данных следует, что скорость реакции окисления уменьшается с повышением температуры. Это и отличает реакцию (9-1) от большинства гомогенных газовых реакций.

АППАРАТУРА БАШЕННЫХ СИСТЕМ

Основными аппаратами башенных систем являются заполненные насадкой (скрубберные) башни, размеры которых в зависимости от производительности башенной системы различны: диаметр 4—14 м, высота 14—18 м.

Все башни — стальные, футерованные андезитом, бештаунитом или керамикой. На рис. 9-4 изображена стальная футерованная башня, заполненная насадкой в виде колец. Толщина футеровки в нижней подколосниковой части — от 300 до 450 мм, над колосниковой решеткой — от 120 до 250 мм. В денитраци-

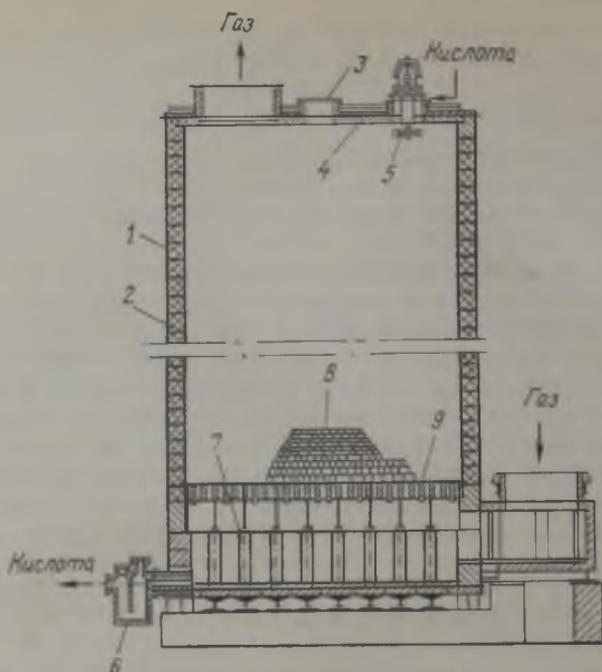


Рис. 9-4. Стальная футерованная башня:

1 — стальной корпус; 2 — футеровка; 3 — люк; 4 — крышка из армированного кислотоупорного бетона; 5 — распыливающая турбинка; 6 — гидравлический затвор; 7 — колонки колосниковой решетки; 8 — насадка; 9 — колосники.

онной и продукционной башнях футеровка имеет большую толщину, чем в других башнях системы, так как в них поступает газ с наиболее высокой температурой. Крышки башен выполняются из армированного кислотоупорного бетона.

Серная кислота вытекает из башни через гидравлический затвор, представляющий собой герметически закрытую чугунную или стальную футерованную коробку с перегородкой, не достигающей до дна. Башни соединены между собой стальными газоходами, защищенными от коррозии кислотоупорной футеровкой.

Для уменьшения расхода азотной кислоты и улучшения работы всей башенной системы целесообразно повышать температуру поступающего в систему обжигового газа. В результате в нижней части башни создается более агрессивная среда, поэтому температуру газа до входа в насадку башни иногда снижают, для чего башни оборудуют удлиненной газовой коробкой (рис. 9-5). Стекающая с насадки кислота поступает по днищу коробки к выходу, горячий газ противотоком движется над кислотой в башню. При этом температура газа снижается, выделяющиеся из кислоты пары воды вместе с газом поступают в башню.

В процессе работы башен насадка засоряется и сопротивление ее возрастает. Засорение насадки в отдельных башнях и даже внутри одной башни происходит неравномерно, поэтому установить зависимость роста сопротивления системы от продолжительности ее работы не представляется возможным. Увеличение сопротивления системы показывает степень ее засоренности и может быть весьма значительно.

Распределительные устройства для подачи жидкости. Нормальная работа башен и, следовательно, всей башенной системы зависит не только от количества орошающей кислоты, но и от равномерности ее распределения по сечению башни. При неравномерном распределении орошающей кислоты насадка на некоторых участках не смачивается или плохо смачивается жидкостью, вследствие чего уменьшается поверхность соприкосновения газа с жидкостью и ухудшаются условия процесса в башнях.

Для распределения орошающей кислоты по сечению башни применяют самые разнообразные устройства.

На современных башенных заводах получили распространение центробежные разбрызгиватели (рис. 9-6), устанавливаемые в центре крышки башни. На вертикальном валу 2 приводной турбинки вращается звездочка 5, на которую из камеры 3 льется серная кислота, разбрызгиваемая под действием центробежной силы. Звездочка имеет ребристые лучи разной длины; чем длиннее ребро, тем дальше отбрасывается серная кислота. Длину ребер подбирают так, чтобы кислота равномерно распределялась по сечению башни. Вал турбинки приводится во вращение от электродвигателя с помощью ременной передачи или через редуктор. Количество орошающей серной кислоты определяется условиями процесса в башне и обеспечивается производительностью насоса; радиус распределения кислоты зависит от числа оборотов турбинки и ее диаметра. При увеличении числа оборотов турбинки радиусом 250 мм от 40 до 190 об/мин радиус орошения изменяется от 0,8 до 3,2 м.

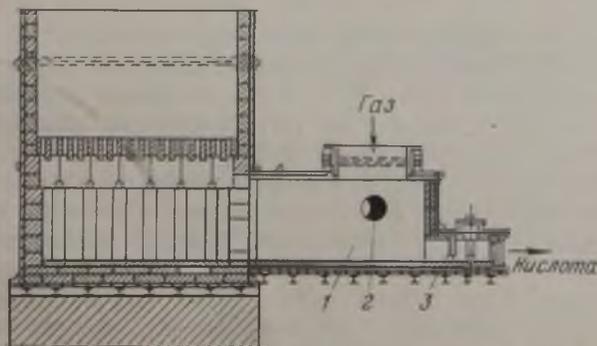


Рис. 9-5. Башня с удлиненной газовой коробкой:

1 — газовая коробка; 2 — люк; 3 — перегородка.

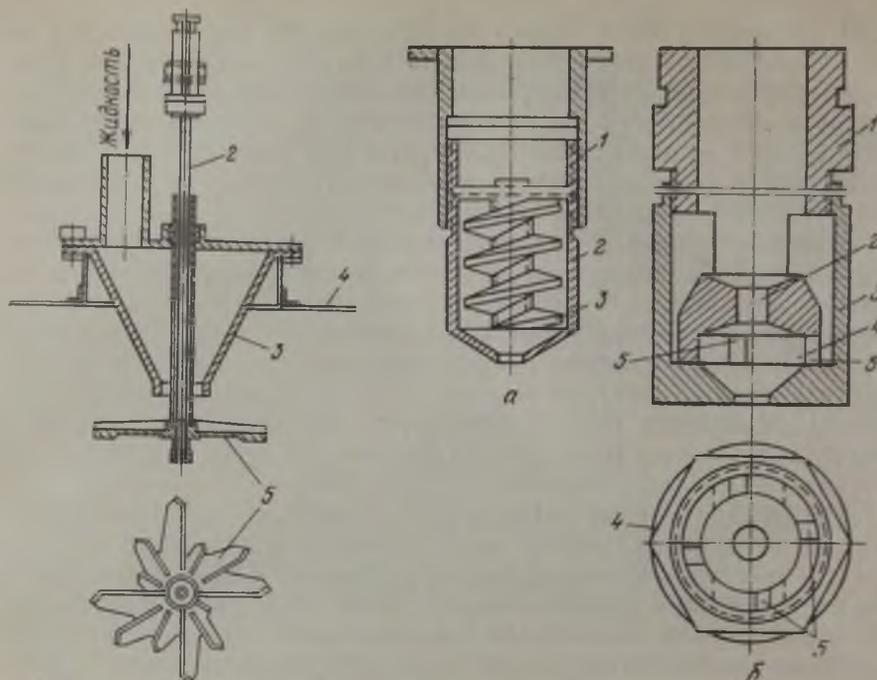


Рис. 9-6. Центробежный разбрызгиватель (приводная турбинка):

1 — привод; 2 — вал; 3 — камера для кислоты; 4 — крышка башни; 5 — турбинка (звездочка).

Рис. 9-7. Механические форсунки:

а — с червячным завихрителем; 1 — стакан; 2 — корпус; 3 — червячный винт; б — с цилиндрическим вкладышем; 1 — вкладыш; 2 — центральное отверстие вкладыша; 3 — корпус; 4 — камера смешения; 5 — прорези венца вкладыша.

В последние годы для орошения башен в производстве серной кислоты нитрозным методом начали применять механические форсунки, отличающиеся простотой устройства, равномерностью распределения кислоты и меньшей вероятностью засорения.

На рис. 9-7 изображены два типа механических форсунок, распыливающих жидкость в полых башнях. Форсунка с червячным завихрителем (рис. 9-7, а) представляет собой цилиндрический стакан 1 (диаметр 50 мм), в который ввернут корпус 2 с отверстием в нижней части. В корпусе находится четырехзаточный червячный винт 3. Средний диаметр капель жидкости, распыливаемой такой форсункой, равен примерно 2 мм, количество (масса) капель диаметром более 1 мм составляет около 90%.

Форсунка второго типа (рис. 9-7, б) выполнена в виде цилиндрического корпуса 3 (диаметр 50 мм), в который ввернут вкладыш 1. В этой части корпуса имеется центральное коническое отверстие, оканчивающееся цилиндрическим выходом, во

вкладыше — продольные прямоугольные прорези 5. Жидкость поступает в камеру смещения 4 через прорези и одновременно через центральное отверстие 2 вкладыша, из камеры смещения жидкость выбрасывается через выходное отверстие. Оси прорезей 5 не совпадают с диаметрами камеры смещения 4, благодаря чему жидкость приобретает вращательное движение, способствующее ее дроблению на капли.

Ввод в систему оксидов азота. В нитрозном процессе неизбежны потери оксидов азота с продукционной кислотой и отходящими газами через неплотности в аппаратуре, коммуникациях и др. Эти потери восполняются путем введения в систему азотной кислоты (как правило привозимой со стороны).

При перевозке концентрированной азотной кислоты в стальных цистернах в кислоту добавляют небольшое количество (около 8%) концентрированной серной кислоты. Эта смесь, называемая меланжем, не вызывает сильной коррозии стали. На сернокислотных заводах меланж хранят в стальных футерованных герметически закрытых резервуарах, куда его перекачивают насосом из железнодорожных цистерн. Над продукционными башнями устанавливают небольшие сборники меланжа, футерованные кислотоупорными плитками.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕЖИМ БАШЕННЫХ СИСТЕМ

Основной процесс окисления диоксида серы в производстве серной кислоты нитрозным методом осложнен многими одновременно протекающими химическими процессами. Эти процессы тесно связаны между собой, поэтому каждый из них нельзя рассматривать отдельно от других. На ход этих процессов весьма существенное влияние оказывают число башен, количество кислоты, орошающей эти башни, интенсивность процессов тепло- и массопередачи в газах и жидкости и др. Определение наиболее выгодного соотношения химических и физических факторов протекающих процессов позволяет установить оптимальный технологический режим.

Неизменными условиями нормальной работы башенной системы являются постоянство температуры и объема поступающего обжигового газа, а также постоянство концентрации в нем SO_2 и достаточно высокая температура газа. От этого в значительной степени зависят качественные и количественные показатели работы башенных систем. Для обеспечения высокой производительности системы весьма важна герметичность аппаратуры и коммуникаций. Подсос в продукционной зоне вреден потому, что проникающий воздух понижает скорость процесса окисления диоксида серы, а также ухудшает условия процесса денитрации серной кислоты. С увеличением объема газа в результате подсоса воздуха повышается гидравлическое сопротивление системы и возрастают потери оксидов азота вследствие увеличения объема отходящих газов.

Число башен. Процесс переработки SO_2 башенным способом состоит собственно из двух стадий:

- 1) окисления SO_2 в растворе и получения серной кислоты;
- 2) сорбции оксидов азота из отходящих газов.

Практически каждая из этих стадий включает ряд процессов и осуществляется в нескольких башнях. Строгого разграничения процессов по башням провести нельзя, так как в каждой башне одновременно с основными процессами протекают и побочные. Например, в первой башне (см. рис. 9-1) наряду с денитрацией серной кислоты происходит окисление части диоксида серы. Во второй башне одновременно протекают окисление SO_2 и оксидов азота и абсорбция их орошающей кислотой, особенно в верхней части башни. В абсорбционных башнях поглощение оксидов азота сопровождается их окислением.

Башенный процесс можно проводить не только в пяти, но и в большем или меньшем числе башен. Существуют, например, башенные системы из шести, семи и даже восьми башен. Теоретически возможна башенная система, в которой весь нитрозный процесс переработки диоксида серы будет протекать в одной башне (такие предложения имеются). С увеличением числа башен технологический режим системы становится более устойчивым, так как при этом легко устраняются отдельные его нарушения. Чем меньше башен в системе, тем труднее поддерживать ее постоянный технологический режим.

По мере изучения нитрозного процесса число башен в системе постепенно сокращают, однако с повышением интенсивности нитрозного процесса это уменьшение не всегда оправдано. Интенсивность башенной системы (в кг/м^3) характеризуется количеством серной кислоты (в пересчете на 100% H_2SO_4), получаемой в сутки на единицу суммарного объема всех башен. На отечественных заводах она составляет 100—150 кг/м^3 . В семибашенной системе (рис. 9-8) процесс состоит в следующем.

Горячий обжиговой газ поступает параллельно в две одинаковые башни — денитратор 1 и концентратор 2, являющийся первой продукционной башней. По выходе из этих башен газ объединяется в один общий поток, который проходит во вторую продукционную башню 3. Далее газ поступает в окислительный объем — башню 4 и три абсорбционные башни 5—7. Из последней абсорбционной башни 7 газ направляется в электрофильтр 8 для выделения брызг и тумана серной кислоты. Отходящие газы затем через трубу удаляются в атмосферу. Для перемещения газа через башенную систему служит вентилятор 9, устанавливаемый между первой абсорбционной башней 5 и вторым абсорбером 6. Таким образом, башни 1—5 работают при разрежении, башни 6, 7 и электрофильтр 8 — под давлением.

Установка дополнительной башни в начале системы позволяет получить в одной из них (башне 1) продукционную серную кислоту с минимальным содержанием оксидов азота (0,03%),

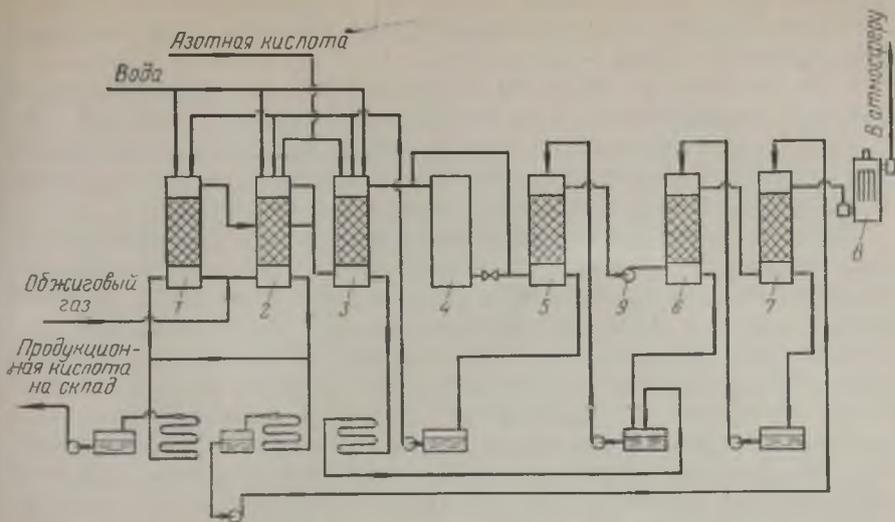


Рис. 9-8. Схема современной семибашенной системы установки окисления:
 1 — денитриационная башня (денитратор); 2 — первая производственная башня (концентратор); 3 — вторая производственная башня; 4 — полная окислительная башня (окислительный объем); 5—7 — абсорбционные башни (абсорберы); 8 — электрофильтр; 9 — хвостовой вентилятор.

а во второй производственной башне 2 — менее денитрированную серную кислоту (до 0,5% оксидов азота), подаваемую на орошение последней абсорбционной башни 7. Присутствие 0,5% оксидов азота в кислоте, орошающей эту башню, не влияет существенно на абсорбцию в ней оксидов азота, а количество кислоты достаточно велико для создания требуемой плотности башни. Кроме того, концентрация кислоты во второй производственной башне выше, чем в первой, а, как известно, с повышением концентрации H_2SO_4 улучшается абсорбция оксидов азота в последней башне системы.

По описанной схеме окисление SO_2 во второй производственной башне 3 происходит с высокой скоростью, так как эта башня орошается концентрированной нитрозой. Установка дополнительной абсорбционной башни 7 в конце системы обусловлена необходимостью глубокой очистки отходящих газов от оксидов азота в соответствии с санитарными требованиями, поэтому такую башню часто называют санитарной.

Схема орошения. Общая схема орошения, т. е. передача кислоты от башни к башне, зависит от технологического режима системы и числа башен.

В башенной системе, показанной на рис. 9-8, концентрированная и денитрированная серная кислота из башни (концентратора) 2 подается на орошение последней абсорбционной башни 7, благодаря чему достигается высокая степень поглощения оксидов азота. Кислота с максимальным содержанием

оксидов азота (из башни 5) орошает производционные башни 2, 3 и башню-денитратор, что способствует высокой скорости окисления диоксида серы.

Если количество кислоты, вытекающей из производционной башни 2, недостаточно для полного смачивания насадки последней абсорбционной башни, то часть кислоты, вытекающей из абсорбера 7, возвращается на ее орошение, т. е. последняя абсорбционная башня частично орошается «на себя».

Плотность орошения. Для экономии электроэнергии плотность орошения должна быть минимальной, но достаточной для полного смачивания насадки. Минимально необходимую плотность орошения можно подсчитать исходя из поверхности насадки и толщины пленки кислоты, смачивающей эту поверхность. По лабораторным данным, минимальная плотность орошения составляет 3—4 м³/(м²·ч). В производственных условиях плотность орошения обычно значительно выше — 10—20 м³/(м²·ч), так как применяемые разбрызгиватели кислоты пока не обеспечивают равномерного ее распределения по всему сечению башни, с увеличением же плотности орошения неравномерность распределения кислоты уменьшается. Кроме того, повышенная плотность орошения в производционной зоне вызывается необходимостью подачи в нее достаточного количества оксидов азота и снижением температуры газа до оптимального значения.

Для характеристики работы башни пользуются также термином «кратность орошения». Под ним понимают отношение общего количества кислоты, орошающей все башни, к количеству готовой продукции. Кратность орошения определяют по данным материального баланса и обычно составляет 30—50. Чем интенсивнее работает система, тем меньше кратность орошения при одинаковой плотности орошения. В малоинтенсивных системах для создания достаточной плотности орошения приходилось повышать ее кратность путем частичного орошения башен «на себя».

Концентрация орошающей кислоты. Из рис. 9-1 видно, что кислота, орошающая башни, циркулирует в едином общем цикле: из абсорбционных башен кислота направляется на орошение производционных башен, затем часть кислоты поступает на орошение последней абсорбционной башни, остальное перекачивается на склад готовой продукции. Поэтому выбор концентрации башенной кислоты определяется не только технологическими факторами, но и требованиями, которые предъявляются потребителями кислоты, условиями ее перевозки и др.

Согласно ГОСТ, концентрация башенной кислоты должна быть не менее 75% H₂SO₄. Температура кристаллизации такой кислоты — 51 °С, поэтому при перевозке и хранении ее в зимнее время практически исключается возможность замерзания кислоты.

Башенные сернокислотные заводы могут выпускать более концентрированную кислоту, удовлетворяющую по качеству

широкий круг потребителей. Однако с повышением концентрации H_2SO_4 в первой башне (денитраторе) ухудшается степень денитрации кислоты, а в производственных башнях уменьшается скорость окисления SO_2 и т. д.

Орошение башен кислотой пониженной концентрации (менее 75% H_2SO_4) нецелесообразно вследствие ухудшения условий абсорбции оксидов азота и увеличения их потерь. Кроме того, кислота концентрацией ниже 75% H_2SO_4 вызывает усиленную коррозию стальной и чугунной аппаратуры.

На некоторых заводах для получения более концентрированной кислоты в денитрационной башне денитратор орошают небольшим количеством кислоты; кислота нагревается горячим обжиговым газом и упаривается до концентрации 90—91% H_2SO_4 . Однако это усложняет технологический процесс и потому практикуется лишь в особых случаях.

Температура и нитрозность орошающей кислоты. Чем выше температура и нитрозность кислоты, тем больше скорость абсорбции диоксида серы нитрозой. Поэтому в производственных башнях целесообразно поддерживать возможно более высокие температуру и нитрозность орошающей кислоты. Но производственные башни орошаются кислотой из абсорбционных башен (см. рис. 9-1), в которых с повышением температуры и нитрозности ухудшается поглощение оксидов азота. В связи с этим в башенном процессе следует подбирать оптимальные температуру и нитрозность орошающих кислот.

Температура кислоты, орошающей последнюю абсорбционную башню, должна быть как можно ниже; она определяется температурой охлаждающей воды, подаваемой в оросительные холодильники. По нормам технологического режима температура кислоты, орошающей последнюю башню системы, не должна превышать 40°C. При этом создаются хорошие условия для абсорбции оксидов азота, а низкая температура кислоты, поступающей из последней абсорбционной башни, влияет на температурный режим производственных башен незначительно.

Кислота, поступающая в первую абсорбционную башню, имеет температуру 45—55°C. В результате выделения тепла при абсорбции оксидов азота и конденсации паров воды кислота нагревается на 15—20°C и выходит из башни при температуре 60—75°C, поступая далее на орошение денитратора и производственных башен. Температура кислоты, вытекающей из денитрационной башни, зависит главным образом от концентрации в ней H_2SO_4 и от температуры обжигового газа, подаваемого в денитратор. Чем выше эта температура, тем полнее денитруется серная кислота и тем больше получается кислоты, свободной от оксидов азота, что имеет существенное значение для работы последней абсорбционной башни.

Нитрозность кислоты, орошающей производственные башни, должна обеспечивать практически полную переработку диоксида серы в серную кислоту: содержание SO_2 в газе, выходящем

из последней производственной башни, не должно превышать 0,1%. С повышением нитрозности орошающей кислоты интенсивность переработки SO_2 в башнях возрастает, поэтому в современных башенных системах нитрозность кислоты, орошающей производственные башни, достигает 15—16% (в пересчете на HNO_3).

На рис. 9-9 показаны кривые, построенные по практическим данным. Из рисунка видно, что основное количество SO_2 перерабатывается в башнях 1 и 2, а максимальное количество оксидов азота содержится в газе, находящемся примерно в средней части производственной башни 3. В нижней части этой башни протекает главным образом процесс переработки SO_2 , сопровождающийся выделением оксида азота в газовую фазу, в верхней части башни — процесс их абсорбции, причем содержание оксидов азота в газовой фазе начинает уменьшаться.

Кривые I и II на рис. 9-9 характеризует работу современных башенных систем и наглядно показывают пути их интенсификации, поскольку процессы переработки SO_2 и абсорбции оксидов азота протекают в основном в начале (в «голове») системы.

В газе башенных систем многих зарубежных предприятий содержание $\text{NO} + \text{NO}_2$ ниже, поэтому интенсивность нитрозного процесса в них значительно меньше (см. рис. 9-9, кривые Ia и IIa).

Подготовка оксидов азота к абсорбции. Расчеты и практический опыт показывают, что при одновременном окислении NO и абсорбции N_2O_3 серной кислотой оба процесса протекают значительно медленнее, чем в случае раздельного протекания обоих процессов. Это объясняется быстрым поглощением кислотой части NO_2 вместе с эквивалентным количеством NO . В результате содержание NO в газе понижается, уменьшается и скорость окисления остального количества NO . Процесс абсорбции оксидов азота значительно ускоряется, если вначале провести окисление NO в N_2O_3 , а затем поглощение оксидов азота.

В башенной системе оксиды азота окисляются в полый окислительной башне, снабженной обводным газопроводом (байпас), по которому часть газа может поступать, минуя эту башню, непосредственно в абсорбционную башню. Таким путем регулируют степень окисления оксидов азота, поступающих на абсорбцию.

В абсорбционных башнях продолжается окисление оксидов азота. Чтобы избежать окисления слишком большого количества NO (переокисления), что может привести к снижению скорости поглощения оксидов азота в абсорбционных башнях, в окислительном объеме (башне) окисляют несколько меньше NO , чем это соответствует эквимолекулярному соотношению NO и NO_2 . Тогда в результате дополнительного окисления NO в абсорбционных башнях достигается благоприятное для процесса поглощения эквимолекулярное соотношение оксидов азота. Степень окисления оксидов азота регулируется по составу отходя-

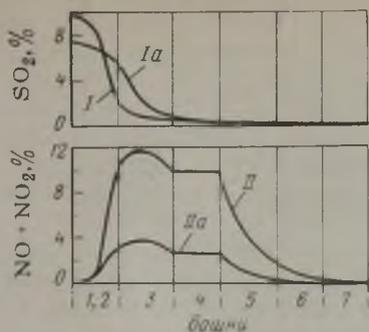


Рис. 9-9. Содержание оксидов азота и SO_2 в газе башенных систем:

I, Ia — содержание SO_2 ; *II, IIa* — содержание $\text{NO} + \text{NO}_2$. Башни: *1* — денитриационная; *2, 3* — продукционные; *4* — окислительная; *5-7* — абсорбционные.

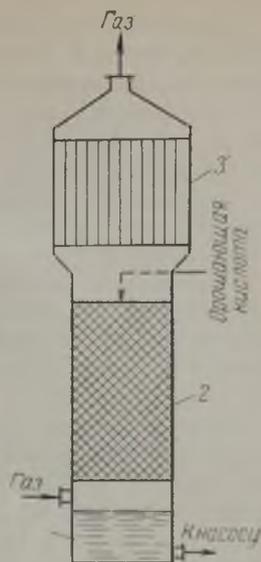


Рис. 9-10. Санитарная башня для очистки отходящих газов башенных систем:
1 — сборник кислоты; *2* — насадка; *3* — электрофильтр.

щих газов, в которых соотношение NO и NO_2 также должно быть эквимолекулярным.

Для предварительного окисления NO иногда вместо полой башни устанавливают башню с насадкой, орошаемую 50—60%-ной кислотой, нитрозность которой такова, что оксиды азота не поглощаются кислотой из газов. При этом создается самостоятельный цикл орошения, не связанный с циклом орошения остальных башен. Преимущества насадочной окислительной башни перед полой заключаются в том, что в насадочной башне перерабатываются остатки диоксида серы, а газовая смесь охлаждается, благодаря чему в последующей башне улучшается абсорбция оксидов азота. Однако окислительная башня с насадкой, орошаемой разбавленной кислотой, значительно дороже полой башни, так как кожух башни и холодильники необходимо выполнять из свинца или других кислотостойких материалов. Эти недостатки насадочной башни не компенсируются ее преимуществами.

Требуемая степень окисления NO в башенном процессе может быть достигнута и без выделения специально предназначенного для этой цели окислительного объема. Для этого в продукционных башнях следует создать такой режим и поддерживать соответствующие температуры (и нитрозность кислоты), чтобы в последней продукционной башне не только заканчивалось окисление SO_2 , но и обеспечивалась необходимая степень окисления NO .

Отходящие газы нитрозного производства подвергаются специальной очистке от оксидов азота, а также от брызг и тумана серной кислоты.

Содержание оксидов азота в газах после абсорбционной башни (см. рис. 9-9) достигает 0,25% (4,7 г/м³). Выводить в атмосферу такой газ недопустимо по санитарным условиям. Кроме того, при этом увеличиваются потери азотной кислоты, в связи с чем отходящие газы подвергают специальной очистке от оксидов азота.

Наиболее эффективный способ очистки отходящих газов — обработка газа концентрированной серной кислотой. Для этого устанавливают санитарную абсорбционную башню (рис. 9-10), орошаемую «на себя» концентрированной кислотой, получаемой со стороны или в денитрационной башне.

Сернокислотный туман образуется в денитрационной и концентрационной башнях при охлаждении обжигового газа. Размеры капель тумана очень малы, поэтому их суммарная поверхность весьма велика. В дальнейшем на поверхности этих капель происходит окисление диоксида серы и образование серной кислоты, вследствие чего по выходе газа из производственных башен размеры капель и общее количество сернокислотного тумана в газе увеличиваются.

По данным специального обследования, содержание тумана серной кислоты после каждой башни при концентрации SO₂ в обжиговом газе 14 г/м³ (в пересчете на H₂SO₄) составляет:

Башни ;	I	II	III	IV	V	VI	VII
Содержание тумана, г/м ³	24	40	20	13	7	6	5

ЧАСТЬ ЧЕТВЕРТАЯ

Глава 10

ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

Основные аппараты серноокислотного производства обычно снабжаются вспомогательным оборудованием, которое в значительной степени влияет на эффективность работы серноокислотной установки.

Для перемещения газа служат нагнетатели (газодувки), устанавливаемые в системе (см. рис. 7-9) после сушильного отделения (при работе на колчедане). Газ, поступающий в газодувку, охлажден и очищен от примесей, которые могли бы вызвать коррозию и нарушить работу нагнетателя. В производстве серной кислоты из колчедана все аппараты, расположенные до нагнетателя (в печном и очистном отделениях), работают при разрежении (в условиях вакуума); аппараты, расположенные в контактном и абсорбционном отделениях, т. е. после нагнетателя, — под некоторым избыточным давлением. Если в газопроводе или в каком-либо другом аппарате до нагнетателя имеются неплотности, то через них засасывается воздух и газ разбавляется; особенно недопустим подсос воздуха на участке от сушильной башни до нагнетателя (включительно), так как при этом резко возрастает влажность газа. Например, при засасывании 1% воздуха концентрация газа снижается с 7,5 до 7,43%, а влажность повышается с 0,01 до 0,02%, т. е. в 2 раза. Неплотности в аппаратуре и газопроводах являются причиной утечки газа в помещение.

На установках, работающих на сере, нагнетатель расположен в начале процесса (см. рис. 8-2); в этом случае все аппараты находятся под давлением, что исключает возможность разбавления газа воздухом, а также исключает осаждение кислоты в нагнетателе.

Обычно для одной системы устанавливают один рабочий и один резервный нагнетатель, для двух систем — два рабочих и один резервный и т. д. Таким образом, число нагнетателей соответствует числу серноокислотных систем с добавлением одной резервной газодувки, которая работает при остановке (на осмотр или ремонт) какого-либо нагнетателя.

В большинстве случаев нагнетатели устанавливаются в специальном помещении, изолированном от остальных отделений цеха.

Общее гидравлическое сопротивление аппаратуры контактных систем колеблется в широких пределах; в большинстве слу-

Таблица 10-1. Гидравлическое сопротивление аппаратов контактной системы

Место измерения разрежения	Разрежение		Место измерения давления	Давление	
	Па	мм вод. ст.		Па	мм вод. ст.
Перед первой промывной башни	1150	120	После нагнетателя	$1,88 \cdot 10^4$	1920
После первой промывной башни	1450	150	После наружного теплообменника	$1,6 \cdot 10^4$	1660
После второй промывной башни	2150	220	После контактного аппарата	$6,7 \cdot 10^3$	680
После первой пары мокрых электрофильтров	3000	310	После наружного теплообменника	$4,7 \cdot 10^3$	475
После второй пары мокрых электрофильтров	3500	360	После ангидридного холодильника	$2,6 \cdot 10^3$	268
После сушильной башни	4000	410	После олеумного абсорбера	$2 \cdot 10^3$	204
Перед нагнетателем	5000	520	После моногидратного абсорбера	350	36

чаев оно составляет $2,5 \cdot 10^4$ — $3,0 \cdot 10^4$ Па (2500—3000 мм вод. ст.), наибольшее сопротивление возникает в контактном отделении. В каждом отдельном аппарате основная доля гидравлического сопротивления часто определяется устройством для входа и выхода газа.

В табл. 10-1 приведены данные, характеризующие гидравлическое сопротивление аппаратуры на одном из контактных заводов (общее гидравлическое сопротивление системы $2,4 \cdot 10^4$ Па, или 2440 мм вод. ст.).

НАГНЕТАТЕЛИ (ГАЗОДУВКИ)

По конструкции и принципу действия нагнетатели, изготовленные различными заводами, отличаются лишь некоторыми деталями.

На рис. 10-1 показан нагнетатель производительностью 42 000 м³/ч. Внутри чугунного корпуса (улитка) 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 нагнетатель и выделение SO₂ в помещение устраняются за счет лабиринтного уплотнения 4. Оно соединено с улиткой перепускной трубой, по которой в лабиринтное уплотнение подается небольшое количество газа, что уменьшает подсос воздуха. На перепускной трубе установлен манометр, по его показаниям регулируют степень открывания крана на этой трубе.

Подшипники вала непрерывно смазывают и охлаждают специальным турбинным маслом, которое подается насосом, имеющим привод от вала нагнетателя. Смазочное масло в свою оче-

редь охлаждается водой, которая циркулирует в змеевиках, помещенных в маслосборнике.

В настоящее время в производстве серной кислоты контактным методом применяются преимущественно одноступенчатые нагнетатели, характеристики которых приведены в табл. 10-2.

Для регулирования количества газа, подаваемого нагнетателем, на всасывающих и нагнетательных трубопроводах установлены задвижки. При пуске нагнетателя закрывают задвижку на линии всасывания и полностью открывают задвижку на линии нагнетания. По достижении нормального числа оборотов электродвигателя постепенно открывают задвижку на линии всасывания до тех пор, пока нагнетатель не будет подавать необходимое количество газа. Дальнейшее регулирование количества перемещаемого газа осуществляется с помощью задвижки на линии всасывания.

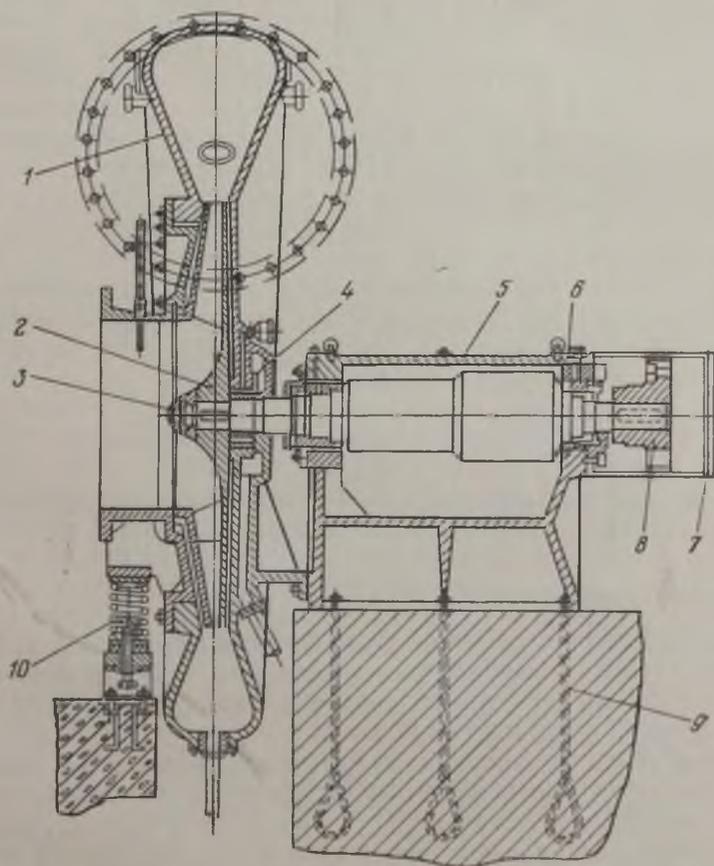


Рис. 10-1. Турбовоздуходувка 700-12-1М (разрез):

1 — корпус (улитка); 2 — рабочее колесо; 3 — вал; 4 — лабиринтное уплотнение; 5 — корпус подшипников; 6 — уплотнение; 7 — кожух муфты; 8 — муфта соединительная; 9 — фундаментный болт; 10 — пружинная опора.

Таблица 10-2. Характеристика нагнетателей
(плотность газа $\rho=1,4$ кг/м³, разрежение на входе 4,9 кПа,
температура газа на входе 50 °С)

Тип	Производи- тельность, м ³ /ч	Общий напор, кПа	Мощность электродви- гателя, кВт	Частота враще- ния вала нагне- тателя, об/мин
		мм вод. ст.		
Э101-11-4	6 000	$\frac{19,62}{2 000}$	75	7 000*
200-Ш-1М	12 000	$\frac{17,66}{1 800}$	100	6 970*
400-12-3	25 000	$\frac{17,15}{1 850}$	250	2 965
700-11-2	42 000	$\frac{2,3}{2 350}$	400	2 975
700-12-2	42 000	$\frac{18,7}{1 900}$	350	2 975
700-13-2	42 000	$\frac{2,7}{2 760}$	450	2 975
Э1050-11-4	64 800	$\frac{19,62}{2 000}$	630	2 975
Э1050-12-4	64 800	$\frac{2,3}{2 350}$	630	2 975
Э1050-13-4	64 800	$\frac{2,75}{2 800}$	630	2 975
Э1700-11-2	100 200	$\frac{2,9}{3 000}$	1 250	2 980
2900-11-1	180 000	$\frac{2,75}{2 800}$	2 100	3 000

* Вал электродвигателя вращается с частотой 1480 об/мин.

Пуск нагнетателя можно также производить при открытой задвижке на линии всасывания и закрытой — на линии нагнетания. В этом случае для дальнейшего регулирования пользуются задвижкой на линии выхода газа.

В нагнетателе происходит сжатие газа, вследствие чего он нагревается. При большой степени сжатия температура газа в нагнетателе повышается до 50 °С.

Мощность, расходуемая нагнетателем на сжатие (в кВт), определяется по уравнению

$$N = \frac{QH\rho g}{10^3 \eta} \quad (10-1)$$

где Q — производительность нагнетателя, м³/с; H — полный напор, Па; ρ —

плотность газа, кг/м^3 ; g — ускорение силы тяжести, $9,8 \text{ м/с}^2$; η — коэффициент полезного действия нагнетателя (0,7—0,85).

Как видно из диаграммы, приведенной на рис. 10-2, с увеличением производительности нагнетателя возрастает потребляемая мощность N и сначала увеличивается, а затем уменьшается коэффициент полезного действия η . Производительность нагнетателя может быть значительно повышена, если уменьшить общее гидравлическое сопротивление системы.

При наличии в газе перед нагнетателем тумана серной кислоты его капли осаждаются в нагнетателе под действием большой окружной скорости. Поэтому иногда в нагнетателях накапливается кислота, которая вызывает коррозию рабочего колеса (нарушается его баланс и возникает вибрация), разрушение лабиринтных уплотнений и т. д., что снижает производительность нагнетателя, уменьшает его к. п. д. и даже приводит к выходу машины из строя.

Туман в газе перед нагнетателем может присутствовать по следующим причинам:

1) плохая очистка газа от тумана серной кислоты в мокрых электрофильтрах;

2) орошения сушильной башни кислотой, концентрация которой выше 98,3% H_2SO_4 (в случае, если сушильная башня и абсорбер орошаются кислотой из общего сборника), или кислотой при высокой температуре;

3) унос брызг кислоты газом, выходящим из последней сушильной башни или из брызгоуловителя.

Кроме того, в газовой смеси после сушильной башни всегда содержатся пары серной кислоты (например, при 50°C и орошении 95%-ной кислотой газ содержит 6 мг/м^3 паров H_2SO_4 , см. Приложение V), которые могут конденсироваться в нагнетателе и на стенках газопроводов. Это происходит потому, что температура окружающего воздуха ниже температуры газа. В нагнетателе температура газовой смеси повышается при ее сжатии, вследствие чего возможность конденсации серной кислоты на стенках газопроводов после нагнетателя уменьшается. Часть кислоты в виде паров уносится газовым потоком.

При нормальной работе очистного отделения туман и брызги серной кислоты в газе отсутствуют, кислота в нагнетателе не накапливается.

Для подачи воздуха в печи КС и на охлаждение валов механических печей, а также для

Рис. 10-2. Характеристика нагнетателя типа 700-12-1М:

1 — повышение давления Δp , Па; 2 — коэффициент полезного действия; 3 — потребляемая мощность N , кВт.

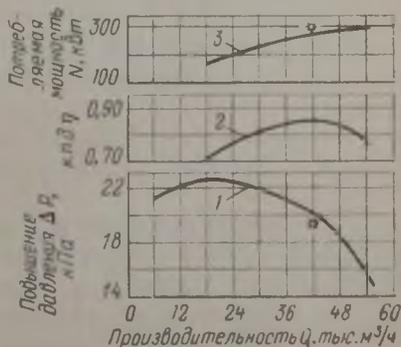


Таблица 10-3. Техническая характеристика турбовоздуходувок

(Давление всасывания $0,98 \cdot 10^{-5}$ Па, температура 20°C , частота вращения вала 2950 об/мин)

Тип	Производительность, м ³ /ч	Общий напор (давление на выходе газа), кПа	Мощность электродвигателя, кВт
		мм вод. ст.	
ТВ-50-1,6	3 000	58,8	100
		6000	
ТВ-80-1,8	5 000	58,8	125
		6000	
ТВ-150-1,12	9 000	11,8	55
		1200	
ТВ-250-1,12	15 000	11,8	100
		1200	
ТВ-350-1,06	21 000	5,88	55
		600	

Таблица 10-4. Техническая характеристика специальных вентиляторов

Назначение	Производительность, м ³ /ч	Общий напор, кПа	Мощность электродвигателя, кВт	Частота вращения вала, об/мин
		мм вод. ст.		
Подача воздуха на охлаждение валов механических печей	15 000	3,92	62	1 450
		400		
Перемещение диоксида серы	30 000	8,67	180	950
		884		
	50 000	9,0	300	950
		920		
	65 000	12,0	500	950
		1225		

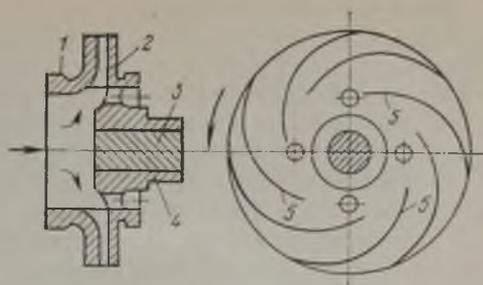
перемещения газовой смеси в башенных системах устанавливаются турбовоздуходувки и специальные вентиляторы (табл. 10-3 и 10-4).

НАСОСЫ

Для орошения башен и абсорберов в сернокислотных системах приходится перекачивать большое количество кислоты. Орошающая кислота должна подаваться непрерывно и равномерно, перебои в ее подаче приводят к нарушению технологического режима, что совершенно недопустимо.

Рис. 10-3. Схема центробежного насоса:

1 — всасывающий патрубок; 2 — рабочее колесо; 3 — вал; 4 — втулка; 5 — лопасти (перегородки).



Кислоту перекачивают центробежными насосами различной конструкции. Устройство такого насоса (рис. 10-3) следующее. Внутри закрытого корпуса вращается рабочее колесо 2 с лопастями 5. Жидкость, попадая на эти лопасти у центра колеса, отбрасывается центробежной силой к стенкам корпуса. При этом создается давление, которое выталкивает жидкость в нагнетательный трубопровод. Это давление пропорционально диаметру рабочего колеса и квадрату числа оборотов рабочего колеса.

Центробежный насос для перекачивания кислоты показан на рис. 10-4.

К фланцу 1 чугунной станины 7 прикрепляется корпус 2 насоса, вынесенный за пределы станины, благодаря чему на нее не попадают капли кислоты, которые могут вытекать из сальника. Часть вала 3, проходящего через сальник 6, защищена от действия кислоты втулкой 4, 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 3 монтируется на шарикоподшипниках 9, один из которых (ближайший к муфте 12) воспринимает максимальную нагрузку. В крупных насосах для этой цели устанавливают специальный упорный подшипник. Станина насоса снабжена крышкой 10, через которую в ванну 8 заливают масло. Вал насоса соединен с валом электродвигателя с помощью эластичной муфты 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.

Мощность, потребляемую насосом (в кВт), можно вычислить по формуле (10-1). Коэффициент полезного действия насоса 0,35—0,55.

Перед пуском насос и всасывающий кислотопровод необходимо заполнить кислотой. Кислота подается в насос непосредственно из сборника самотеком через патрубок (рис. 10-5, а) либо через сифон (рис. 10-5, б) или полусифон (рис. 10-5, в). При непосредственном соединении насоса со сборником для за-

ливки кислоты необходимо только открыть ventиль; простота пуска является большим достоинством данной схемы. Недостаток ее состоит в том, что при ремонте ventиля необходимо удалять всю кислоту из сборника; ремонтировать же запорные устройства приходится довольно часто, так как в настоящее время они еще недостаточно надежны в работе.

Сифонное присоединение также очень простое. Для отключения насоса по этой схеме нужно впустить воздух в сифон 4 («разрядить» сифон). При этом подача кислоты по нему прекращается и можно приступить к ремонту ventиля и насоса. Однако монтаж сифона и особенно его «зарядка» путем заливки кислоты или засасывания ее в вакууме связаны с некоторыми трудностями.

При подводе кислоты к насосу с помощью полусифона (укороченный сифон) его можно «разрядить» и проводить ремонт ventиля и насоса. Для «зарядки» полусифона повышают уровень кислоты в сборнике до верхнего колена полусифона и открывают верхний ventиль, выпуская таким образом воздух. При этом сифон «зарядается» и насос заливается кислотой.

Принцип работы вертикального погружного насоса такой же, как описанного выше центробежного насоса. В отличие от последнего погружной насос расположен вертикально и погру-

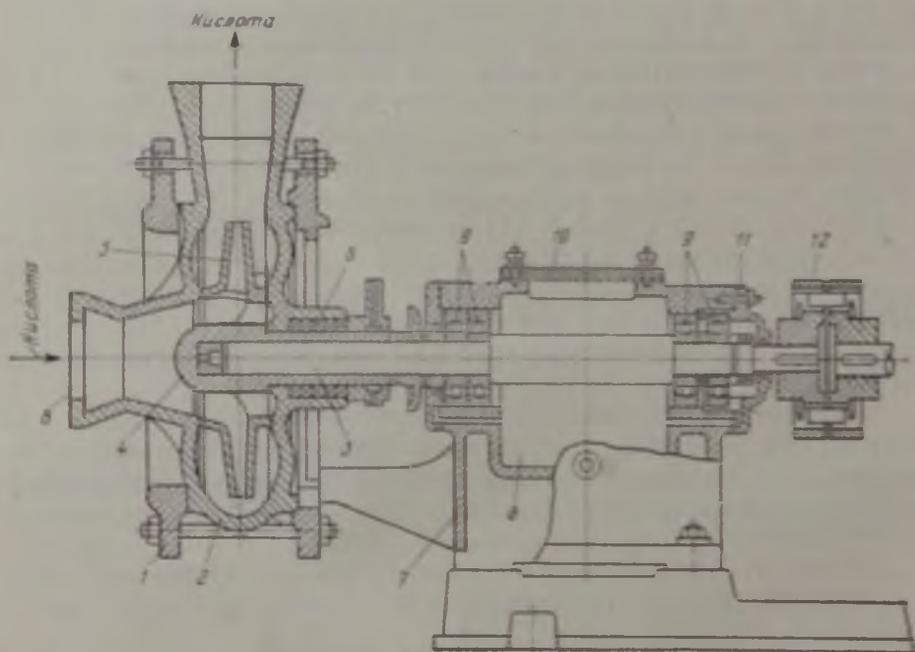


Рис. 10-4. Центробежный кислотный насос:

1 — фланец станины; 2 — корпус; 3 — вал; 4 — защитная втулка; 5 — рабочее колесо; 6 — сальник; 7 — станина; 8 — ванна с маслом; 9 — шарикоподшипники; 10 — крышка станины; 11 — заглушка; 12 — эластичная соединительная муфта.

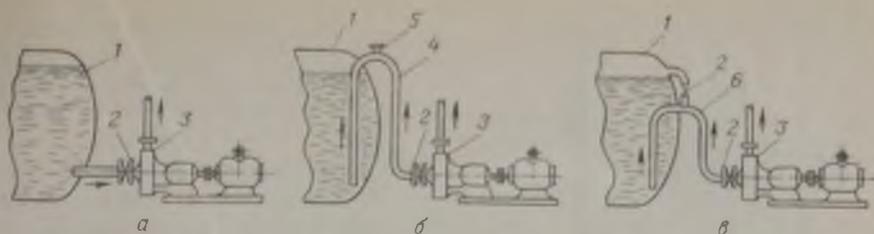


Рис. 10-5. Схемы присоединения насоса к сборнику кислоты:

а — непосредственное присоединение; *б* — через сифон; *в* — через полусифон; 1 — сборник; 2 — вентили; 3 — насос; 4 — сифон; 5 — воздушник; 6 — полусифон.

жен 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 с помощью лебедки или специального приспособления и вновь устанавливают на место по окончании ремонта.

На рис. 10-6 изображен погружной насос типа ХП, предназначенный для перекачивания серной кислоты, не содержащей взвешенных частиц. Характеристика выпускаемых погружных насосов приведена в табл. 10-5.

Насос погружают в жидкость и прикрепляют к емкости, в которой находится эта жидкость. По двум трубам *б* перекачиваемую жидкость подают вверх рабочим колесом *1*, вращающимся на валу *5*. Выше опорной плиты оба потока жидкости соединяются в один поток, поступающий в напорный трубопровод по патрубку *7*.

Вал насоса вращается в одном шариковом подшипнике и в одном, двух или нескольких подшипниках скольжения (число их зависит от длины вала насоса и глубины его погружения). Шариковый подшипник расположен в стойке насоса, подшипники скольжения — на опорах между трубами. Подшипники скольжения выполняются из керамики или фторопласта-4.

Подшипники смазываются и охлаждаются перекачиваемой серной кислотой.

ХОЛОДИЛЬНИКИ КИСЛОТЫ

При получении серной кислоты выделяется большое количество тепла, рациональный отвод которого имеет важное значение в производственных условиях. Температурный режим основных участков контактного и нитрозного процессов определяется работой холодильников кислоты.

В сернокислотной промышленности применяются разнообразные холодильники кислоты: погружные, оросительные, спиральные, трубчатые, воздушные и др. Погружные холодильники по-

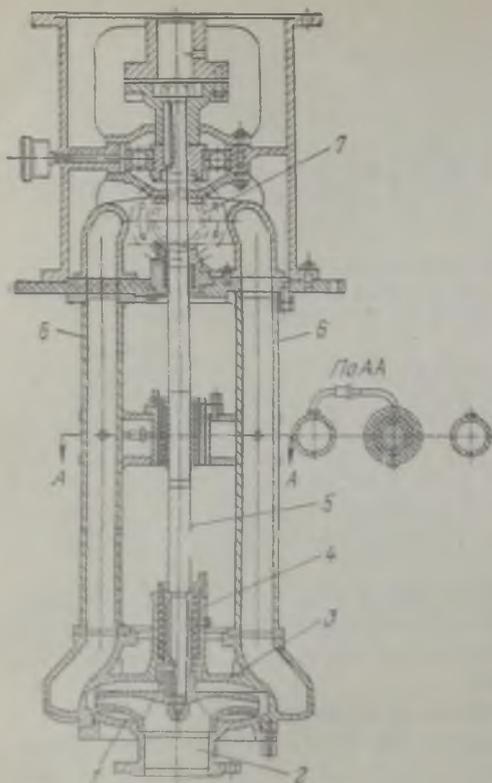


Рис. 10-6. Погружной насос:
 1 — рабочее колесо; 2 — всасывающий патрубок; 3 — корпус; 4 — подшипники; 5 — вертикальный вал; 6 — напорные трубы; 7 — нагнетательный патрубок.

ступенно вытесняются оросительными и спиральными, удобными и обеспечивающими более высокий коэффициент теплопередачи. Все более и более широкое применение находят также воздушные холодильники, исключающие использование охлаждающей воды, что имеет большое практическое значение.

Важнейшей характеристикой холодильников кислоты является коэффициент теплопередачи; чем он выше, тем меньше размеры холодильника. При выборе типа холодильника учитывается также концентрация и температура охлаждающей кислоты (так как от этого зависит коррозионная стойкость материала), наличие твердых примесей в кислоте (которые могут осаждаться на охлаждаемой поверхности).

Погружные холодильники еще применяются для охлаждения кислоты первой и второй промывных башен в производстве серной кислоты контактным методом и различных кислот в нитрозном процессе. Эти холодильники представляют собой стальные резервуары, футерованные изнутри свинцом или кислотоупорным кирпичом. В резервуаре устанавливаются несколько свищовых змеевиков из труб диаметром 50—60 мм. Охлаждающая вода поступает в нижний виток каждого змеевика и проходит по нему снизу вверх. Горячая кислота вводится в центральную часть холодильника несколько ниже уровня кислоты и выводится из нижней части через несколько труб — стояков.

Кислота промывных башен содержит взвешенные твердые частицы (остатки пыли), которые осаждаются на поверхности холодильников, снижая коэффициент теплопередачи, поэтому холодильники периодически останавливают для очистки.

Наиболее существенным недостатком погружных холодильников является малая скорость движения кислоты, обуславливающая низкий коэффициент теплопередачи. Последний не превышает $420 \text{ кДж}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{К})$.

Таблица 10-5. Характеристика погружных насосов для перекачивания олеума и 93—98%-ной серной кислоты

Показатели	Тип			
	3 ХП-6А 3 ХП-6Е	4 ХП-9А 4 ХП-9Е	5 ХП-6А 5 ХП-6Е	7 ХП-9А
Производительность, м ³ /ч	45	90	162	288
Напор, м столба жидкости	54	49	49,5	42
Частота вращения вала, об/мин	3000	3000	1500	1500
Мощность электродвигателя, кВт	28	40	75	100
Температура перекачиваемой кислоты, °С не выше	100	100	100	100
Размеры, мм				
диаметр	405	410	670	760
высота	2581	2615	2818	2818
Масса, кг	310	350	620	720

Примечание. Насос ХП — погружной для химических жидкостей; буква А в обозначении типа насосов — углеродистая сталь и чугун; буква Е — кислотостойкая сталь; первая цифра — диаметр входного патрубка (в дюймах); вторая цифра характеризует коэффициент быстроходности насоса.

На рис. 10-7 показаны наиболее распространенные типы холодильников кислоты; их основные характеристики (в расчете на отвод 4,19 млн. кДж тепла) приведены ниже:

	Оросительные	Спиральные	Воздушные
Поверхность теплообмена, м ²	90	80	2000
Диапазон температур охлаждаемой кислоты (на входе)* °С	60—95	45—70	45—70
Расход энергии для транспортирования кислоты и хладагента, кВт·ч	12,5	19,5	26,5
Площадь для установки холодильников, м ²	60	4	14
Капитальные затраты на установку холодильников, условные единицы	1	2,3	5

* Зависит от материала, используемого для изготовления холодильника.

Оросительный холодильник (рис. 10-8) состоит из ряда горизонтальных труб; над каждым рядом расположен распределитель воды, из которого охлаждающая вода льется на теплообменные трубы и далее стекает в поддон холодильника 4. Горячая кислота поступает в нижний коллектор 3, распределяется на параллельные потоки по трубам, охлаждается в них и выходит из холодильника через верхний коллектор 2.

Оросительные холодильники просты, надежны в работе, легко ремонтируются и могут применяться для охлаждения всех кислот, циркулирующих в сернокислотных установках, что обеспечивается применением соответствующих материалов для изготовления труб. Например, холодильники промывных башен изготавливаются из антегмита или свинца, холодильники для ох-

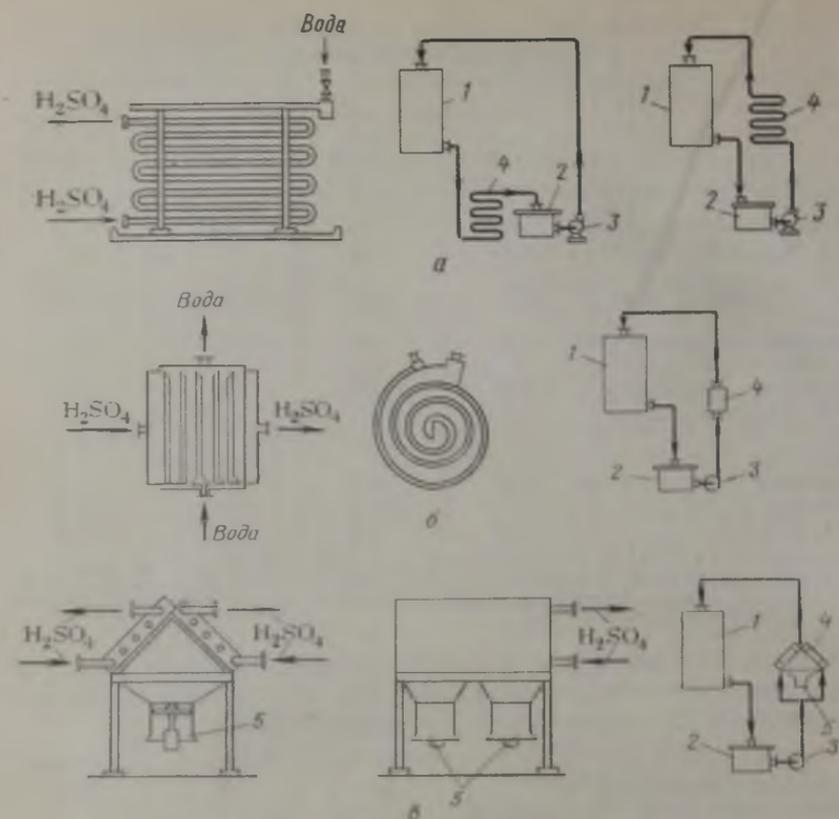


Рис. 10-7. Холодильники кислоты:

а — оросительный; *б* — спиральный; *в* — воздушный; 1 — башня; 2 — сборник; 3 — насос; 4 — холодильники; 5 — воздушный вентилятор.

лаждения олеума — из углеродистой стали, холодильники сушильных кислот и моногидрата — из серого чугуна или кислотостойких сталей X18H10T и X17H13M2T. Холодильники из кислотостойких сталей целесообразно применять в производствах, вырабатывающих чистые сорта серной кислоты.

Недостатком оросительных холодильников является неполное использование охлаждающей воды. Объясняется это тем, что значительная часть воды, поступающей из оросительного устройства, стекает в поддон, минуя трубы холодильника. Другой существенный недостаток оросительных холодильников заключается в наличии условий для парообразования. Расположение оросительных холодильников внутри помещения способствует сильной увлажненности воздушной среды, установка же холодильников вне помещения приводит в зимнее время к замерзанию воды в оросительных устройствах и затрудняет ремонт аппаратов.

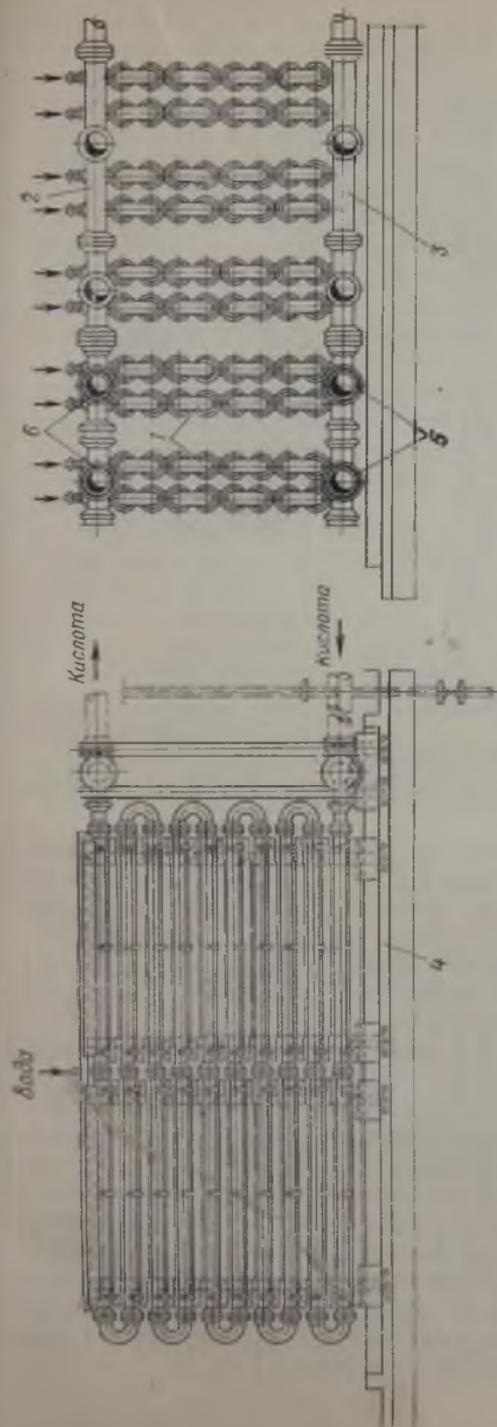


Рис. 10-8. Оросительный холодильник моногидрат:

1 — секция холодильника; 2, 3 — верхний и нижний коллекторы; 4 — поддон; 5 — штуцера для входа кислоты;

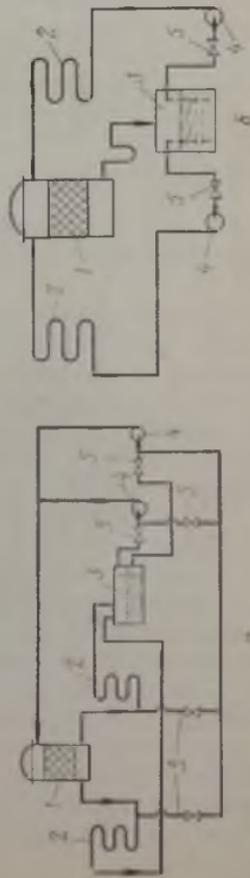


Рис. 10-9. Схемы работы оросительных холодильников:

а — под давлением; б — под давлением; 1 — оросительная башня; 2 — холодильный; 3 — сборник; 4 — насосы; 5 — вентили.

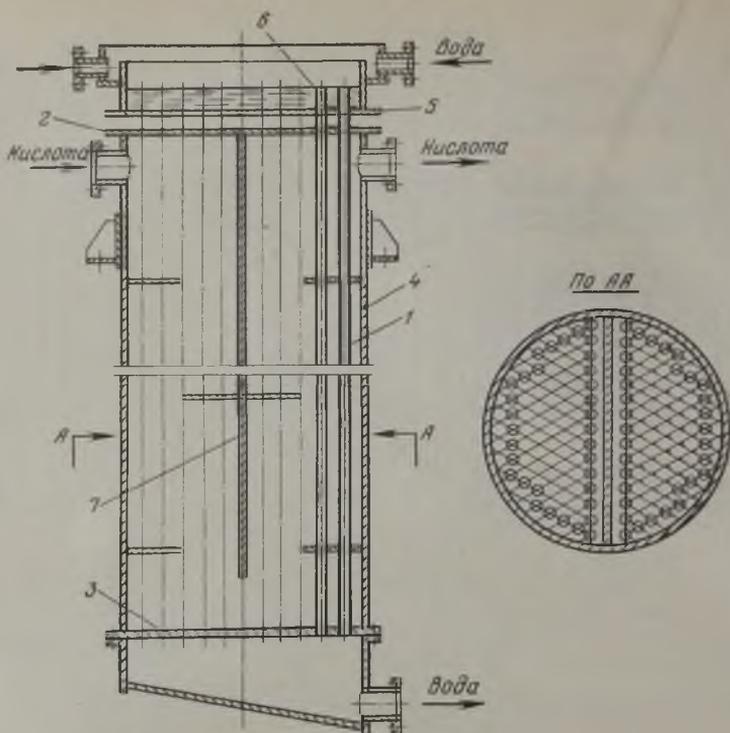


Рис. 10-10. Кожухотрубчатый холодильник:

1 — стальные трубы; 2, 3 — решетки; 4 — стальной кожух; 5 — дополнительная решетка; 6 — короткие трубы; 7 — перегородка.

Оросительные холодильники кислоты устанавливают так, чтобы они работали «под заливом», т. е. между орошаемой башней и сборником кислоты (рис. 10-9, а), или «под давлением», т. е. между насосом и орошаемой башней (рис. 10-9, б). В первом случае гидравлический напор создается благодаря установке орошаемой башни выше холодильников, во втором случае — кислота подается насосом.

Недостаток установки холодильников кислоты «под заливом» состоит в том, что в них не достигается высокая скорость кислоты и, следовательно, не обеспечивается высокий коэффициент теплопередачи, так как для этого необходимо установить орошаемые башни на большой высоте. Кроме того, из этих холодильников трудно удаляется кислота.

При работе оросительных холодильников «под давлением» каждый из них снабжается отдельным насосом (см. рис. 10-9, б), что облегчает их ремонт и обслуживание; при остановке насоса кислота самотеком сливается из холодильников в сборник кислоты. Кроме того, можно ремонтировать один холодильник или насос, не прекращая работы всей установки.

На некоторых заводах, где холодильники работают «под давлением», вентили не устанавливают ни перед насосом, ни после него. При этом исключается возможность регулирования количества орошающей кислоты, однако в производственных условиях в этом нет особой необходимости. Для уменьшения подачи кислоты на длительное время на трубопроводе можно установить диафрагму.

Оросительные холодильники монтируются из труб внутренним диаметром от 50 до 150 мм. Общая длина труб в каждой секции составляет от 2 до 24 м. Чем больше общая длина труб каждой секции при той же теплообменной поверхности холодильника, тем меньше сечение, по которому протекает кислота, и, следовательно, тем большее ее скорость.

Большое распространение для охлаждения олеума получил вертикальный кожухотрубчатый пленочный холодильник (рис. 10-10). Он состоит из стальных цельнотянутых труб 1, вальцованных в трубные решетки 2 и 3 и заключенных в стальной кожух 4. Олеум движется в межтрубном пространстве, вода — по трубам.

Чтобы исключить возможность соприкосновения олеума с водой при неплотностях развальцовки, устанавливают дополнительную решетку 5, в которой укреплены короткие трубы 6. Концы их свободно входят в верхнюю воронкообразную расширенную часть труб 1 холодильника. Вода поступает в трубы 6 и с большой скоростью в виде пленки стекает вниз по внутренней их поверхности, благодаря чему достигается высокий коэффициент теплопередачи.

В межтрубном пространстве расположена перегородка 7, позволяющая увеличить скорость движения кислоты в межтруб-

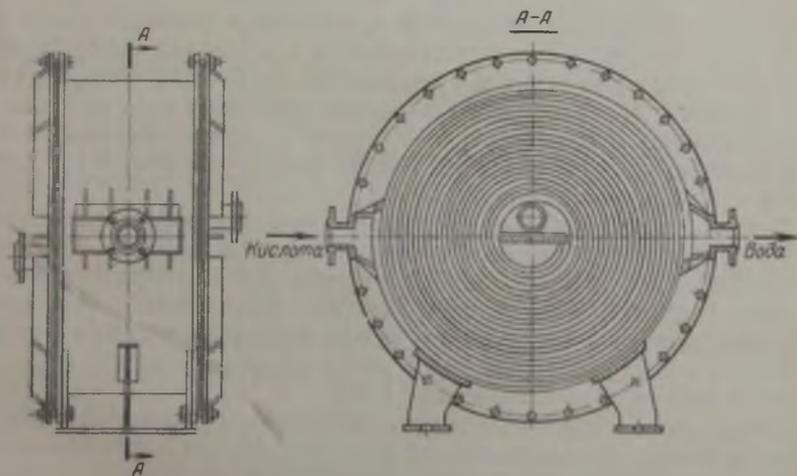


Рис. 10-11. Холодильник спиральный.

ном пространстве и обеспечить равномерное распределение кислоты по сечению холодильника.

Наиболее простая конструкция спирального холодильника показана на рис. 10-11. Он состоит из двух спиральных каналов, по одному из них движется кислота, по другому — вода; зазор между спиралями 10—20 мм. Холодильники выполняют из стального листа или из специальной стали толщиной 5 мм. В торцевые части холодильника закладывается пруток диаметром 10—20 мм и заваривается специальными электродами.

Спиральные холодильники успешно применяются для охлаждения сушильной кислоты, моногидрата, олеума и нитрозной кислоты башенных систем. Эти холодильники компактны, обеспечивают высокий коэффициент теплопередачи при минимальном расходе воды. К недостаткам спиральных холодильников относятся затруднительность ремонта, необходимость периодической очистки каналов и применения отфильтрованной воды.

Коэффициент теплопередачи весьма существенно зависит от скорости движения кислоты. В общем виде эта зависимость [в $\text{кДж}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{К})$] может быть приближенно выражена эмпирическим уравнением

$$K = A\omega^{0,765} \quad (10-2)$$

где A — коэффициент; ω — скорость кислоты, м/с.

Значение коэффициента A в уравнении (10-2) составляет:

Для оросительного холодильника	
промывной кислоты	1260
сушильной кислоты и моногидрата	950
олеума	665
Для кожухотрубчатого холодильника олеума	3100
Для спиральных холодильников	4000

Из уравнения следует, что при увеличении скорости кислоты в 2,5 раза коэффициент теплопередачи возрастает вдвое, а это в свою очередь приводит к уменьшению требуемой поверхности охлаждения и соответственно к уменьшению размеров холодильников. Однако с повышением скорости кислоты увеличивается гидравлическое сопротивление холодильника и усиливается коррозия охлаждающей поверхности.

Технико-экономические расчеты, проведенные с учетом стоимости и срока службы холодильника (в зависимости от коррозионной стойкости материала) и энергетических затрат на преодоление сопротивления потоку кислоты, показывают, что для чугунных холодильников оптимальная скорость кислоты должна быть в пределах 0,5—0,7 м/с, для холодильников кислоты из кислотостойких сталей — около 1 м/с.

Общее количество тепла (в $\text{кДж}/\text{ч}$, или в $\text{ккал}/\text{ч}$), передаваемого кислотой охлаждающей воде в оросительных холодильниках, выражается известным уравнением теплопередачи

$$Q = KF\Delta t \quad (10-3)$$

где K — коэффициент теплопередачи, $\text{кДж}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{К})$, или $\text{ккал}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot ^\circ\text{C})$; F — поверхность холодильников, м^2 ; Δt — среднелогарифмическая разность температур, $^\circ\text{C}$.

При охлаждении тепло передается от кислоты к стенке трубы холодильника, затем от стенки трубы к охлаждающей воде. Соответственно общий коэффициент теплопередачи равен

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta}{\lambda_c} + \frac{1}{\alpha_2}} \quad (10-4)$$

где α_1, α_2 — коэффициенты теплоотдачи от кислоты к стенке трубы и от стенки хладагенту, $\text{кДж}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{К})$ или $\text{ккал}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot ^\circ\text{C})$; δ — толщина стенки трубы, м ; λ_c — коэффициент теплопроводности материала трубы, $\text{кДж}/(\text{м} \cdot \text{ч} \cdot \text{К})$, или $\text{ккал}/(\text{м} \cdot \text{ч} \cdot ^\circ\text{C})$.

Среднелогарифмическую разность температур при противотоке охлаждаемой среды и хладагента вычисляют по формуле

$$\Delta t = \frac{(t_1' - t_2'') - (t_2' - t_1'')}{2,3 \lg \frac{t_1' - t_2''}{t_2' - t_1''}}$$

где t_1', t_2' — температура кислоты на входе в холодильник и выходе из него, $^\circ\text{C}$; t_2'', t_1'' — температура воды на входе в холодильник и выходе из него, $^\circ\text{C}$.

Для определения коэффициента теплоотдачи α_1 можно воспользоваться уравнением, справедливым при турбулентном движении жидкости

$$\text{Nu} = c \text{Re}^n \text{Pr}^m \quad (10-5)$$

где Nu — критерий Нуссельта; Re — критерий Рейнольдса; Pr — критерий Прандтля; c, n, m — коэффициенты, зависящие от величины Re следующим образом:

Re	c	n	m
2300—10 000	0,008	0,9	0,4
Более 10 000	0,023	0,8	0,4

Критерий Нуссельта равен

$$\text{Nu} = \frac{\alpha_1 d_{\text{вн}}}{\lambda_{\text{ж}}} \quad (10-6)$$

где $\lambda_{\text{ж}}$ — коэффициент теплопроводности жидкости, $\text{кДж}/(\text{м} \cdot \text{ч} \cdot \text{К})$; $d_{\text{вн}}$ — внутренний диаметр трубы, м .

Из уравнений (10-3) и (10-4) следует

$$\alpha_1 = \frac{c d_{\text{вн}}}{\lambda_{\text{ж}}} \text{Re}^n \text{Pr}^m \quad (10-7)$$

где $\text{Pr} = \frac{\mu_{\text{ж}} c_p}{\lambda_{\text{ж}}}$ ($\mu_{\text{ж}}, c_p$ и $\lambda_{\text{ж}}$ — соответственно вязкость, теплоемкость и теплопроводность жидкости, в данном случае — кислоты).

Коэффициент α_2 рассчитывают по формуле

$$\alpha_2 = 125 B^{0,4} / d_n^{0,8} \quad (10-8)$$

где B — количество воды на 1 м длины первого ряда труб, $\text{кг}/(\text{ч} \cdot \text{м})$; d_n — наружный диаметр трубы, м .

Пример. Найти коэффициент теплопередачи оросительного холодильника из стальных труб при следующих условиях:

Концентрация H_2SO_4 , %	75
Диаметр трубы, мм	
$d_{вн}$	50
$d_{вн}$	60
Скорость кислоты в трубах w , м/с	0,5
Температура кислоты, °С	
на входе t'_1	80
на выходе t'_2	50
средняя Δt	65
Количество воды B , кг/(ч·м)	500

Находим число Рейнольдса:

$$Re = \frac{\rho w d_{вн}}{\mu} = \frac{0,5 \cdot 1624 \cdot 0,05}{3,95 \cdot 10^{-3}} = 10\,400 \quad (10-9)$$

где ρ — плотность 75%-ной кислоты при $\Delta t = 65^\circ C$, равная 1624 кг/м^3 (Приложения I и III); μ — вязкость 75%-ной кислоты, равная при $65^\circ C$ $3,95 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$.

Зная критерий Re , находим по уравнению (10-7) величину α_1 , приняв при $Re > 10\,000$ значения $s = 0,023$, $n = 0,8$ и $m = 0,4$; теплоемкость кислоты $c_p = 1,94 \text{ кДж/(кг}\cdot^\circ\text{C)}$ и теплопроводность кислоты $\lambda_{ж} = 1,43 \text{ кДж/(м}\cdot^\circ\text{C)}$:

$$\alpha_1 = \frac{0,023 \cdot 1,43}{0,05} \left[\frac{0,5 \cdot 1624 \cdot 0,05}{3,95 \cdot 10^{-3}} \right]^{0,8} \left[\frac{1,94 \cdot 3,95 \cdot 10^{-3}}{3,98 \cdot 10^{-4}} \right] = 3500 \text{ кДж/(м}^2 \cdot \text{ч}\cdot^\circ\text{C)}$$

Величину α_2 находим по формуле (10-8)

$$\alpha_2 = 125 \frac{500}{0,06} \approx 8150 \text{ кДж/(м}^2 \cdot \text{ч}\cdot^\circ\text{C)}$$

Определяем толщину стенки трубы

$$\delta = \frac{0,06 - 0,05}{2} = 0,0025 \text{ м}$$

Находим в справочных таблицах теплопроводность стали $\lambda_c = 170 \text{ кДж/(м}\cdot^\circ\text{C)}$.

Подставив полученные значения в уравнение теплопередачи, получаем

$$K = \frac{1}{\frac{1}{3500} + \frac{1}{8150} + \frac{0,0025}{170}} = 2270 \text{ кДж/(м}^2 \cdot \text{ч}\cdot^\circ\text{C)}$$

В практических условиях коэффициенты теплопередачи K обычно ниже вычисленных вследствие отложения осадков (загрязнений) на поверхности труб. С учетом загрязнений уравнение теплопередачи должно быть представлено в таком виде

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{1}{\alpha_2} + \frac{\delta}{\lambda_c} + \frac{\delta_{з,в}}{\lambda_{з,в}} + \frac{\delta_{з,н}}{\lambda_{з,н}}}$$

где $\delta_{з,в}$, $\delta_{з,н}$ — толщина слоя загрязнений на внутренней и наружной поверхности труб, м; $\lambda_{з,в}$, $\lambda_{з,н}$ — коэффициент теплопроводности слоя загрязнений на внутренней и наружной поверхности труб, $\text{кДж/(м}\cdot^\circ\text{C)}$.

В оросительных холодильниках контактных и башенных систем члены $1/\alpha_2$ и δ/λ_c уравнения теплопередачи значительно меньше члена $1/\alpha_1$, поэтому общий коэффициент теплопереда-

Таблица 10-6. Коэффициенты теплоотдачи α_1 [в кДж/(м²·ч·°С)]
в оросительном холодильнике
(Диаметр труб $d_n=50$ мм)

Температура кислоты, °С	Скорость кислоты в трубах, м/с				Темпера- тура кислоты, °С	Скорость кислоты в трубах, м/с			
	0,3	0,5	1	2		0,3	0,5	1	2
30	389	1214	2428	6155	65	1700	3260	5650	9880
50	1050	1670	4440	7790	80	3450	5230	9000	15780

чи K определяется значением α_1 . Следовательно, для увеличения значения K необходимо изменять условия, влияющие на возрастание α_1 . Наиболее существенными являются скорость движения кислоты в трубах и ее температура, влияние которой выражается главным образом в изменении вязкости серной кислоты при различной температуре.

В табл. 10-6 приведены расчетные коэффициенты теплоотдачи α_1 в трубах оросительных холодильников [расчет выполнен по уравнению (10-7)].

Из таблицы видно, что при 30°С и увеличении скорости кислоты, например, от 0,3 до 1 м/с коэффициент α_1 возрастает в 5 раз. Следует, однако, учитывать, что при увеличении скорости кислоты усиливается коррозия труб холодильников, поэтому при высокой скорости кислоты необходимо применять трубы из кислотостойких материалов.

Коэффициент K в трубчатых холодильниках определяют по общей формуле теплопередачи, коэффициенты α_1 и α_2 — по формуле (10-7). При расчете коэффициента теплоотдачи α_2 от жидкости к наружной поверхности трубы в уравнение (10-7) подставляют значение наружного диаметра d_n и принимают $c=0,2$, $n=0,66$ и $m=0,33$.

ЦИРКУЛЯЦИОННЫЕ СБОРНИКИ

Кислота, вытекающая из башен, поступает в сборники кислоты и из них насосами вновь подается на орошение. Сборники кислоты — стальные футерованные; чаще применяются цилиндрические горизонтальные сборники. Размеры сборников весьма различны и зависят от производительности сернокислотной системы. Объем циркуляционных сборников должен быть рассчитан на прием всего количества кислоты, которая может стекать из башен во время неожиданного прекращения подачи электроэнергии.

В сборнике сушильной башни происходит смешение кислоты, вытекающей из башни, с моногидратом, подаваемым из абсорбционного отделения; олеум, вытекающий из абсорбера, разбавляется моногидратом, а моногидрат — сушильной кислотой или водой. Во всех случаях смешивающиеся кислоты должны хорошо перемешиваться. Обычно смешение производится в тройнике кислотной линии перед входом кислоты в сборник.

НАСАДКА БАШЕН

Для создания тесного контакта газа с жидкостью башни заполняют насадкой с хорошо развитой поверхностью, а в полых башнях тонко распыливают орошающую жидкость. При орошении насадочной башни газ соприкасается с жидкостью на смоченной поверхности насадки, в полых башнях — с мелкими каплями распыляемой жидкости.

Эффективность работы башен в значительной степени зависит от типа насадки, способа ее укладки и от степени и равномерности распыления жидкости в башнях без насадки. Применяются насадки разнообразных форм, причем выбор формы определяется специфическими условиями процесса в каждом конкретном случае.

К основным показателям, характеризующим качество насадки, относятся:

1) удельная поверхность — поверхность 1 м^3 насадки (в $\text{м}^2/\text{м}^3$);

2) свободный объем — часть объема 1 м^3 насадки, через который может проходить газ (в $\text{м}^3/\text{м}^3$), этот показатель определяет гидравлическое сопротивление насадки;

3) насыпная плотность (в $\text{кг}/\text{м}^3$);

4) кислотостойкость;

5) низкая стоимость.

На рис. 10-12 и 10-13 изображены типы насадок, применяемые в серноокислотной промышленности (в Приложении X приведены их характеристики).

Насадка второй промывной башни в контактных системах, в денитрационной и концентрационной башнях в башенных системах должна быть достаточно термостойкой, так как в производственных условиях возможны кратковременное прекращение подачи орошающей кислоты и сильное нагревание насадки горячим обжиговым газом; обычно в эти башни загружают фарфоровую насадку. Во всех случаях при перебоях в орошении насадки (даже при кратковременных) необходимо немедленно прекратить поступление в башню горячего газа.

В серноокислотных системах наиболее широко применяют дешевые и несложные в изготовлении кольцевые насадки из керамики и фарфора, обладающие большой удельной поверхностью.

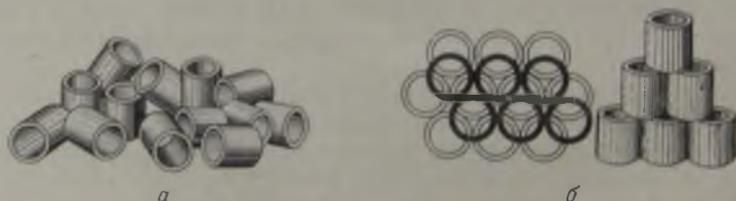


Рис. 10-12. Кольцеобразная насадка башен:

а — навалом (в засыпку); б — правильными рядами (в укладку).

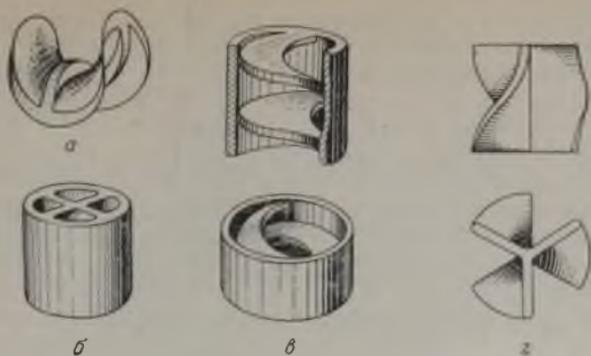


Рис. 10-13. Элементы фасованных керамических насадок:
а — седлообразная насадка; *б* — кольца с перегородками; *в* — спиральные кольца; *г* — пропеллерная насадка.

Чаще применяются кольца размером $50 \times 50 \times 5$ и $80 \times 80 \times 8$ мм.

Чтобы насадка не проваливалась через отверстия колосниковой решетки, сначала укладывают слой колец размером 120×120 мм, затем кольца размером $100 \times 100 \times 10$ мм, а поверх них более мелкие кольца — размером $80 \times 80 \times 8$ мм и $50 \times 50 \times 5$ мм.

Необходимую поверхность насадки рассчитывают по уравнениям, приведенным на стр. 113.

Гидравлическое сопротивление ΔP при прохождении газа через любую неорошаемую насадку (потеря напора — Па на 1 м высоты насадки) при турбулентном режиме движения газа, типичном для промышленных условий, выражается уравнением

$$\Delta P_{\text{сух}} = c \frac{H w_{\Gamma}^2}{\rho_{\Gamma}} \quad (10-10)$$

где c — коэффициент, значение которого приведено в табл. (10-7); H — высота насадки, м; w_{Γ} — массовая скорость газа, $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$; ρ_{Γ} — плотность газа, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Гидравлическое сопротивление орошаемой насадки больше, чем неорошаемой, так как жидкость задерживается насадкой и ее свободный объем уменьшается. Это приводит к увеличению скорости газа в насадке и соответственно к возрастанию ее

Таблица 10-7. Значения коэффициентов c и b в уравнениях (10-10) и (10-11)

Насадка	c	b	Насадка	c	b
Кольца Рашига в укладку			Кольца Рашига в навал		
50×50 мм	23	177	25×25 мм	285	180
80×80 мм	9,4	150	50×50 мм	85	175
100×100 мм	6,5	120	Кольца Палля, 50 мм	54	130

гидравлического сопротивления в тем большей степени, чем выше скорость газа и больше плотность орошения.

Сопротивление орошаемой насадки (в Па) приближенно можно определить по уравнению

$$\Delta P_{\text{ор}}/\Delta P_{\text{сух}} = 10^{bn} \quad (10-11)$$

где n — плотность орошения, $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$; b — коэффициент, значение которого приведено в табл. 10-7.

Пример. Определить сопротивление 1 м слоя насадки из колец Рашига размером 25×25 мм, уложенных навалом при следующих условиях: $w_r = 1,2$ м/с; $n = 0,0021$ $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$; $\rho_r = 1,9$ кг/м^3 ; $c = 285$ (табл. 10-7); $b = 180$ (табл. 10-7). Подставив эти значения в уравнения (10-10) и (10-11), получаем

$$\Delta P_{\text{сух}} = 285 \frac{1 \cdot 1,2}{1,9} = 181 \text{ Па}$$

$$\Delta P_{\text{ор}} = \Delta P_{\text{сух}} \cdot 10^{bn} = 181 \cdot 10^{180 \cdot 0,0021} = 440 \text{ Па}$$

Глава 11

КОНТРОЛЬ И АВТОМАТИЧЕСКОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПРОИЗВОДСТВА СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Качественные и технико-экономические показатели производства серной кислоты зависят прежде всего от точности соблюдения технологического режима. Нарушения его приводят к снижению производительности и ухудшению качества продукции. Поэтому введение автоматических методов контроля и регулирования процесса, т. е. автоматизация производства, имеет большое народнохозяйственное значение. В химической, в частности, в сернокислотной, промышленности автоматизация контроля и управления процессами особенно важна, так как в ходе химических процессов возможно выделение в атмосферу производственных помещений вредных продуктов (газы, пары, пыль и др.). В таких помещениях обслуживающий персонал должен отсутствовать.

Производство серной кислоты является непрерывным: все основные аппараты технологической схемы соединены последовательно. При перебоях в работе одного аппарата нарушается режим работы последующих аппаратов. Так, при уменьшении концентрации SO_2 в газе, поступающем на контактирование, понижается температура в контактных аппаратах и уменьшается степень превращения. Чтобы восстановить нормальный режим и повысить степень окисления до требуемой нормы, газовые потоки приходится регулировать с помощью соответствующих задвижек. При этом в абсорбционном отделении в связи с уменьшением количества поглощаемого SO_3 необходимо изменять количество кислоты, передаваемой из сушильного отделения в сборник при моногидратном абсорбере, и количество моногидрата, направляемое в сборник олеума.

Следует подчеркнуть, что при строгом соблюдении технологического режима длительное время не требуется дополнитель-

ного регулирования. Известны случаи, когда в течение многих суток отдельные узлы сернокислотных систем непрерывно работают без регулирования.

Действительно, при постоянстве объема и концентрации компонентов газовой смеси, поступающей в контактное отделение, температурный режим контактных аппаратов не изменяется. Следовательно, не меняется и процесс контактирования 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 же кислоты не изменяется и сохраняется высокая степень абсорбции.

В производстве серной кислоты нитрозным методом при постоянстве основных параметров — количества газа, концентрации в нем SO_2 , количества азотной кислоты, подаваемой в систему, бесперебойной работе насосов и другого оборудования — также нет необходимости в каком-либо регулировании башенного процесса.

При нормальной работе сернокислотного производства регулирование процесса производится очень редко и обслуживающий персонал только следит за технологическим режимом и регистрирует его параметры. Отсюда иногда делают неправильный вывод, что автоматизация управления производством серной кислоты не дает экономического эффекта, поскольку при этом трудовые затраты снижаются незначительно. Однако экономика внедрения автоматизации в производстве серной кислоты определяется главным образом улучшением условий труда, уменьшением расхода сырья, электроэнергии, воды и других показателей, повышением интенсивности процесса, поскольку автоматизированный процесс можно вести при наиболее высоких (оптимальных) показателях. Поддерживать такие показатели при ручном регулировании практически невозможно, так как даже незначительные отклонения от оптимального режима могут приводить к нарушению автотермичности процесса или большим производственным потерям.

КОНТРОЛЬ ПРОИЗВОДСТВА

Задача контроля производства заключается в своевременном обнаружении отклонений от установленного режима, что позволяет быстро устранить их и предотвратить нарушения режима на других стадиях процесса.

Методы контроля можно условно подразделить на ручные и автоматические. К ручным методам контроля обычно относят проведение химических анализов. Вначале отбирают пробу сырья, полупродукта или продукта, затем проводится химическая обработка пробы и делаются соответствующие вычисления. Поэтому во многих случаях результаты химического анализа

получают через несколько часов с момента отбора пробы. В то же время для всех непрерывных процессов, какими являются получение серной кислоты и ее концентрирование, своевременное обнаружение отклонений параметров технологического режима от установленных оптимальных норм имеет решающее значение.

При автоматических методах контроля измерения производятся в основном непрерывно. Приборы автоматического контроля не только указывают, но и регистрируют показания, а также сигнализируют об отклонении измеряемого параметра от заданного значения. При этом регистрация показаний может производиться на значительном расстоянии от места замера — дистанционно. Это позволяет при установке приборов возле рабочих мест сосредоточить регистрацию всех основных показателей в одной точке — в пункте управления. Таким образом, становится возможным одновременный контроль работы обслуживающим персоналом на каждом участке цеха или отделения и начальником смены — всего цеха или отделения непосредственно из пункта управления. Поэтому автоматический контроль производства серной кислоты применяется все более широко и вытесняет другие методы контроля. При этом используются косвенные методы измерений. Например, концентрация кислоты, вытекающей из барботажного концентратора, зависит от ее температуры, методы измерения которой хорошо разработаны, в связи с чем предпочитают автоматически измерять температуру, а не концентрацию кислоты. Однако для многих показателей пока отсутствуют надежные автоматические методы измерения, поэтому ручные, в частности, химические, методы контроля еще распространены в сернокислотной промышленности.

Контроль основных параметров процесса

Измерение температуры. Температуру газа и кислоты в сернокислотном производстве измеряют при помощи ртутных термометров, термометров сопротивления и термопар, причем точность измерения термометрами сопротивления и термопарами выше; для обеспечения такой точности применяются разнообразные логометры, мосты сопротивления, милливольтметры и потенциометры — показывающие, автоматические регистрирующие одновременно несколько показаний и сигнализирующие.

Для измерения температуры до 500 °С широко применяются *ртутные термометры*, однако более удобны в производственных условиях термометры сопротивления. Принцип их действия основан на измерении 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 (логометр или мост сопротивления); шкала измерительного прибора градуируется в делениях, соот-

ветствующих градусам стоградусной шкалы. Преимущество термометра сопротивления по сравнению с ртутным состоит в том, что с помощью длинного соединительного провода логометр или мост сопротивления можно перенести на большое расстояние от точки замера, например поместить в пункте управления.

Для измерения более высоких температур (300—1800 °С) применяют *термопары*, состоящие из двух спаянных проволочек, выполненных из различных металлов или сплавов. При повышении температуры «горячего» спая возникает электрический ток, измеряемый милливольтметром, к клеммам которого присоединены свободные концы термопары («холодный» спай). Термопару помещают в защитную гильзу, обычно стальную, фарфоровую или кварцевую.

Измерение давления и разрежения осуществляется с помощью U-образных (двухтрубных) и чашечных (однотрубных) манометров, вакуумметров и микроманометров, заполненных водой, ртутью или какой-либо другой жидкостью. Для измерения избыточного давления в объекте правое колено прибора соединяют с объектом, а левое оставляют открытым (сообщенным с атмосферой); при измерении разрежения левое колено прибора соединяют с объектом, а правое оставляют открытым. О разрежении или давлении судят по разности уровней жидкости в трубках (в мм или см ртутного или водяного столба). Результат измерения может быть выражен в (Па)

$$P = hg (\rho - \rho_c)$$

где g — ускорение свободного падения: м/с²; h — разность уровня рабочей жидкости, м; ρ и ρ_c — плотность соответственно рабочей жидкости и среды над рабочей жидкостью, кг/м³.

Такие манометры применяются для измерения избыточного давления воздуха и газов до 7 кПа и 0,1 МПа, а тягомеры для измерения разрежения до 0,101 МПа.

Помимо указанных выше, в промышленной практике широко используются приборы с упругими чувствительными элементами (мембранами, трубчатыми пружинами, сильфонами) в различном оформлении — показывающие, самопишущие и сигнализирующие.

Измерение расхода. Объем проходящих газов или жидкости обычно измеряют при помощи диафрагмы — металлического диска с отверстием посередине. Диафрагма закрепляется между двумя фланцами трубопровода. Отверстие диафрагмы меньше диаметра трубопровода, поэтому при прохождении газа (жидкости) создается сопротивление, которое тем больше, чем выше 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 этой разности 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 — и влажность. Для определения серы навеску колчедана растворяют в сильном окислителе — царской водке, образующую серную кислоту затем осаждают хлоридом бария. Осадок отфильтровывают, промывают до отсутствия в промывных водах иона Cl^- , 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 SO_2 поступает в поглотительный сосуд, где окисляется перекисью водорода до H_2SO_4 . Серную кислоту оттитровывают щелочью непосредственно в поглотительном сосуде.

Анализ огарка на содержание несгоревшей серы производится так же, как и анализ колчедана на содержание серы. Влажность определяют обычным способом — взвешивают навеску до и после высушивания.

Автоматические методы анализа колчедана и огарка пока не разработаны, однако исследования в этом направлении ведутся.

Анализ кислоты. Концентрацию кислоты измеряют лабораторными концентратомерами УНИХИМ (типа ЛК-М), а на рабочих местах — при отсутствии автоматических концентратомеров — по плотности кислоты с помощью ареометра. Пользуясь таблицами (Приложения I и II), можно на основе плотности кислоты определить ее концентрацию. 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 (титрование). Навеску серной кислоты растворяют в воде и титруют раствором щелочи. По количеству израсходованного раствора щелочи известной концентрации рассчитывают концентрацию серной кислоты.

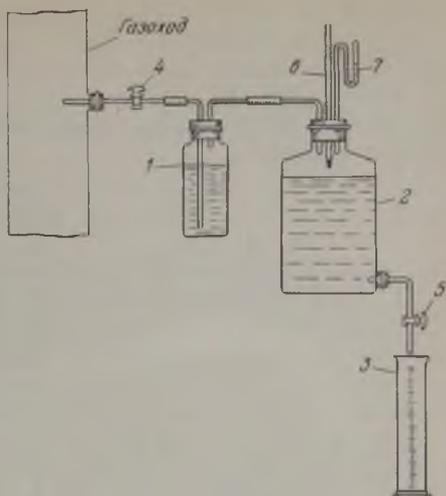
Для контроля концентрации кислоты промывных и сушильных башен, моногидрата и олеума применяют автоматические концентратомеры типа КСО-У (УНИХИМ) и КНЧ, действие которых основано на измерении электропроводности серной кислоты.

Пределы и погрешности измерений концентратомерами КСО-У и КНЧ приведены ниже:

Для КНЧ-1М		Для КСО-У	
Пределы измерения, % H_2SO_4	Погрешность, %	Пределы измерения, % H_2SO_4	Погрешность, %
3—27	$\pm 2,5$	92—96	$\pm 0,3$
54—58	$\pm 1,0$	96—99	$\pm 0,2$
65—99	$\pm 0,4$	16—26 SO_3	$\pm 0,5$
15—25 SO_3	$\pm 2,5$		

Рис. 11-1. Прибор для определения концентрации SO_2 в газе:

1 — поглотительная склянка с раствором иода; 2 — аспиратор; 3 — мерный цилиндр; 4, 5 — краны; 6 — термометр; 7 — манометр.



Содержание N_2O_3 в кислоте (нитрозность) определяют путем окисления оксидов азота до HNO_3 титрованным раствором перманганата калия. По количеству раствора KMnO_4 , израсходованного на титрование, рассчитывают содержание оксидов азота в нитрозе.

Анализ газов. Содержание пыли в газе (запыленность) определяют, пропускаемая измеренное количество анализируемого газа через предварительно взвешенный, заполненный стеклянной ватой стаканчик с дырчатым дном. Стаканчик вставляют в стальной патрон с отверстием в крышке. Такой патрон помещают в газоход и пропускают через него газ, затем по привесу стаканчика рассчитывают запыленность газа.

В настоящее время для автоматического определения концентрации пыли в газе разработаны фотоколориметры. Измерения производятся с помощью фотоэлемента, принцип действия которого основан на изменении прозрачности газа в зависимости от его запыленности. Ток в цепи фотоэлемента изменяется в зависимости от содержания пыли в газе, через который проходит свет, так как взвешенные в газе частицы пыли поглощают или рассеивают свет.

Содержание SO_2 в газе определяют иодометрическим методом — по количеству иода, израсходованного на окисление SO_2 .

В поглотительную склянку (рис. 11-1) 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 количеству взятого иода и объему пропущенного газа рассчитывают концентрацию SO_2 .

Действие прибора для автоматического определения концентрации диоксида серы в газе основано на измерении его теплопроводности. С изменением концентрации SO_2 изменяется его теплопроводность и соответственно сопротивление платиновой нити газоанализатора.

Для автоматического определения высоких концентраций SO_2 в газе применяют автоматические газоанализаторы: термокондуктометрический — типа ДТ и акустический — типа ГАПТ

(УНИХИМ). УНИХИМ для этих же целей разработал акустический газоанализатор ГДА-У1 повышенной точности. Для контроля концентрации диоксида серы в отходящих газах применяют деполяризационный газоанализатор типа ГД-У1 (УНИХИМ). Пределы и погрешность измерений всех этих газоанализаторов приведены ниже:

Тип	Пределы измерения SO ₂ , объемн. %	Погрешность, %
ДТ 3221—7У4	0—10	±2,5
ДТ 3221—8У4	0—20	±2,5
ГАПТ—У1	0—20	±4
ГДА-У1	0—10	±2,5
	0—15	
ГД-У1	0—0,2	±10
	0—0,5	±5
	0—1,0	±5

Содержание в газе SO₂ и оксидов азота при совместном их присутствии определяют следующим образом. Диоксид серы и оксиды азота окисляют перекисью водорода до H₂SO₄ и HNO₃, общее содержание этих кислот определяют титрованием щелочью, после чего количество серной кислоты находят хроматометрическим методом, а содержание азотной кислоты — по разности.

Содержание тумана серной кислоты в газе определяют, пропуская измеренный объем анализируемого газа через трубку, заполненную гигроскопической ватой. Вату извлекают из стеклянной трубки, заливают водой и титруют полученный раствор H₂SO₄.

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. Склепку с полученным раствором закрывают пробкой, в которую вставлена стеклянная трубка. В трубку помещают узкую полоску бумаги, смоченную раствором ртутной соли. При взаимодействии разбавленной серной кислоты с цинком выделяется водород, реагирующий с соединением мышьяка. Образующийся мышьяковистый водород вызывает потемнение реактивной бумаги; по степени потемнения судят о количестве мышьяка.

Влажность газа определяют путем поглощения паров воды фосфорным ангидридом в двух последовательно соединенных U-образных трубках, наполненных смесью асбестовой ваты с P₂O₅.

Для определения содержания серной кислоты в отходящих газах контактных систем газ пропускают через влажную гигроскопическую вату. Триоксид серы образует с парами воды туман H₂SO₄, который улавливается ватой вместе с брызгами кислоты и каплями тумана, содержащимися в газе до его увлажнения. При этом частично улавливается и SO₂. Вату про-

мывают водой и определяют в растворе сначала количество SO_2 — титрованием раствором йода, затем общую кислотность — титрованием щелочью; по разности находят общее количество серной кислоты в газе в виде тумана и паров H_2SO_4 .

Для автоматического контроля концентрации SO_3 и тумана H_2SO_4 в отходящих газах предназначен анализатор типа ТМ-У1, разработанный УНИХИМ. Пределы измерения этого прибора 0—0,5 г/м³ SO_3 и 0—1 г/м³ SO_3 , погрешность анализатора $\pm 10\%$.

Содержание оксидов азота в отходящих газах башенных систем определяют колориметрическим методом. Поскольку оксиды азота окрашены (NO_2 темно-бурый газ, NO бесцветный), сравнивают цвет анализируемого газа с цветом газа в эталонных трубках и определяют содержание NO_2 в газе. Для определения NO пробу газа выдерживают в трубке в течение 10 мин, за это время происходит окисление NO до NO_2 . Затем вновь определяют содержание NO_2 сравнением с цветом газа в эталонных трубках и вычисляют общее содержание оксидов азота. Количество NO находят по разности между результатами второго и первого определений.

АВТОМАТИЧЕСКОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА

Полная автоматизация контактного серноокислотного завода, работающего на колчедане по классической схеме, связана с большими трудностями из-за громоздкости технологической схемы, в состав которой входят аппараты, требующие частого ремонта и обслуживания (холодильники кислоты, насосы и др.), а также из-за нестабильности сырья. Однако опыт автоматизации отдельных узлов этой схемы показывает, что автоматизация экономически оправдана.

Значительно проще решается вопрос автоматизации контактных систем, работающих на природной сере, сероводороде и концентрированном диоксиде серы; технологические схемы этих процессов значительно проще, а процессы более стабильные.

Число контролируемых параметров схемы автоматизации должно быть минимально необходимым, обеспечивающим нормальное течение технологического процесса. Излишнее число объектов контроля и регулирования связано с увеличением капитальных и эксплуатационных затрат.

Автоматическое регулирование обжига колчедана в печах кипящего слоя

Важнейшими показателями процесса получения обжигового газа, определяющими устойчивую работу всего серноокислотного производства, являются постоянство объема получаемого газа и концентрации в нем SO_2 . Постоянство объема обжигового га-

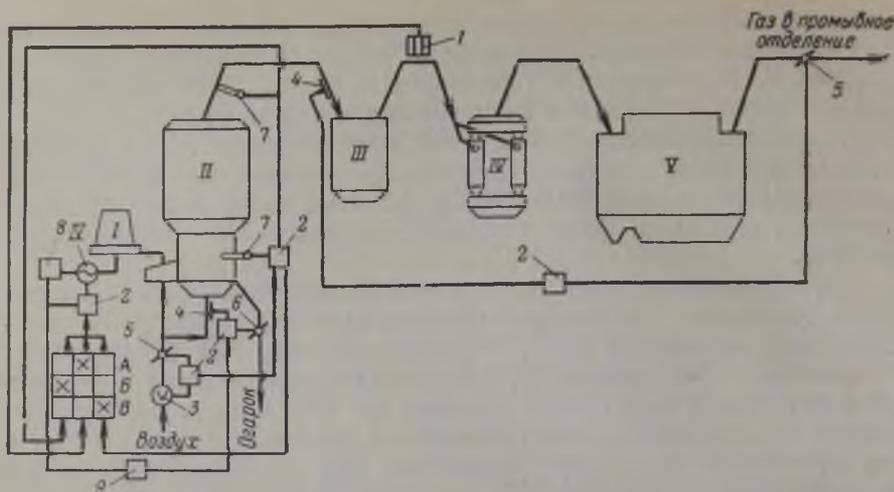


Рис. 11-2. Схема автоматизации печей КС для обжига колчедана:

I — тарельчатый питатель; *II* — печь КС; *III* — котел-утилизатор; *IV* — циклоны; *V* — электрофильтр; *VI* — привод тарельчатого питателя; *I* — датчик газоанализатора; *2* — регуляторы; *3* — диафрагма; *4* — измерители давления (разрежения); *5* — регулирующие вентили; *6* — двойной секторный затвор; *7* — термопары; *8* — датчик количества колчедана; *9* — корректирующее устройство.

за обеспечивается подачей в печь заданного количества воздуха. Этот контур регулирования (рис. 11-2) при различных системах автоматизации печи и в различных технологических схемах разветвленной подачи воздуха в печи КС (на форкамеры, провальные решетки, на подину) является одним из основных управляющих воздействий, так как определяет гидродинамику псевдоожижения и производительность печи. Стабилизация этого показателя компенсирует возмущения со стороны печи КС (изменения давления в печи, высоты кипящего слоя и т. д.) и со стороны воздуходувки. Поддерживать постоянную концентрацию SO_2 в газе сложнее, так как содержание диоксида серы зависит не только от количества поступающего в печь сырья, но и от многих других факторов: степени его измельчения, содержания в нем серы, влаги и других примесей, условий обжига и т. д.

Возможны несколько вариантов систем автоматического регулирования (САР) концентрации SO_2 в газе после печи, представленные на рис. 11-2.

Вариант *A* — автоматическая стабилизация концентрации SO_2 в газе по импульсу от газоанализатора *I* воздействием через регулятор *2* на скорость вращения тарельчатого питателя.

Вариант *B* — автоматическая стабилизация режима обжига при низких значениях концентрации SO_2 в газе (не более 11—12%). В этом случае изменения температуры и концентрации практически однозначно повторяют друг друга. Тогда система автоматической стабилизации режима может быть основана на

измерении температуры после печи и воздействии на регулируемый привод тарельчатого питателя. Однако точность регулирования концентрации по температуре ниже, чем точность регулирования непосредственно по концентрации газа, поскольку его температура зависит не только от содержания SO_2 , но и от температуры поступающего в печь воздуха и других факторов неустойчивости сырья, указанных выше. Кроме того, вследствие разогрева футеровки печи и газоходов изменение температуры газа несколько отстает от изменения концентрации SO_2 в нем, что также влияет на точность регулирования.

Вариант В — регулирование концентрации SO_2 по косвенному показателю — разности температур газов после печи КС и кипящего слоя (Δt).

Общими для всех вариантов схем регулирования процесса обжига (см. рис. 11-2) являются системы автоматической стабилизации давления дутья под подиной печи КС (фактически стабилизируется высота кипящего слоя, так как давление воздуха под подиной пропорционально высоте) путем изменения положения двойного секторного затвора б и система стабилизации тягового режима — разрежения под сводом печи КС. Последняя САР возможна при наличии запаса по тяге и существовании регулирующего органа (например, регулирующей заслонки или направляющего аппарата газодувки).

При изменении расходов сырья и воздуха в печи КС изменяется качество слоя, т. е. время пребывания частиц и их плотность в слое. Вследствие этого изменяется степень сгорания серы и концентрация SO_2 в обжиговом газе. Поэтому в схеме (см. рис. 11-2) предусмотрена коррекция регулятора уровня с помощью корректирующего устройства 9 от датчика количества колчедана 8.

При промышленных испытаниях схемы по варианту А мгновенные отклонения концентрации SO_2 при существенных возмущениях на входе составляли 0,5—0,7% SO_2 от его номинальной концентрации 12%, обычно же они не превышали 0,2—0,3%. Из-за высокой температуры газов, выходящих из печи, газозаборное устройство газоанализатора устанавливается на газовом тракте после котла-утилизатора, где температура газов не превышает 450 °С, а концентрация SO_2 на 1—1,5% ниже за счет подсоса воздуха.

Большая запыленность обжигового газа создает значительные трудности при эксплуатации газоанализатора; газозаборное устройство часто забивается огарковой пылью. Однако опыт эксплуатации печей КС показал, что при профилактической очистке газозаборного устройства (не реже одного раза в 2—3 сут.) газоанализатор работает достаточно надежно. В настоящее время разработан газоанализатор, принцип действия которого основан на зависимости скорости прохождения звука в газовой среде от ее плотности. На работу такого прибора не влияет запыленность обжигового газа.

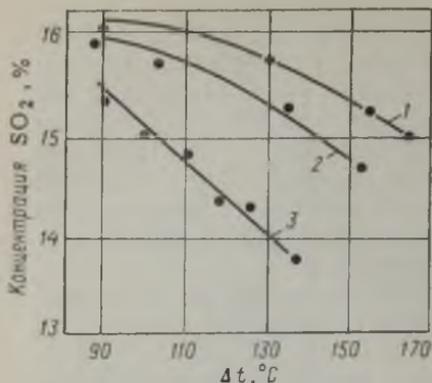


Рис. 11-3. Зависимость концентрации SO_2 от разности температур (Δt) газов после печи и в кипящем слое:

1 — $G_B = 17\,000 \text{ м}^3/\text{ч}$; 2 — $18\,000$; 3 — $19\,000 \text{ м}^3/\text{ч}$.

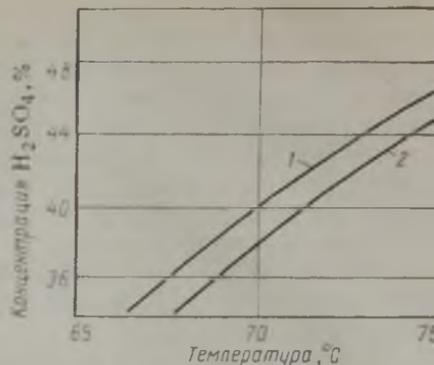


Рис. 11-4. Зависимость между температурой кислоты на выходе из первой промывной башни и концентрацией кислоты при различных температурах газа на входе в первую промывную башню:

1 — $t_{\text{вх. г}} = 325^\circ\text{C}$; 2 — $t_{\text{вх. г}} = 350^\circ\text{C}$.

Указанная схема может быть дополнена контуром коррекции концентрации SO_2 по температуре газа в газоходе. В этом варианте стабилизируется температура газа в газоходе. В системе поддерживается заданная концентрация газа до тех пор, пока температура в газоходе не превысит заданное значение. Затем корректирующий регулятор изменит задание регулятору концентрации.

Рассмотренные системы автоматического регулирования могут быть использованы в тех случаях, когда интенсивность процесса невелика (содержание SO_2 до 12,0%). При повышении интенсивности процесса до 14—16% SO_2 кривые зависимости % SO_2 от температуры слоя, % SO_2 от температуры после печи, нагрузки по колчедану от % SO_2 имеют перегиб и рассмотренные САР становятся неработоспособными. Поскольку этот режим обжига представляет особый интерес, предложен новый косвенный параметр регулирования — разность температур газов после печи КС и кипящего слоя (Δt), однозначно и почти линейно связанный с концентрацией SO_2 (рис. 11-3).

На рис. 11-2 представлена система автоматического регулирования печи КС по этому качественному показателю: регулятор разности температур Δt корректирует задание регулятору, стабилизирующему число оборотов тарельчатого питателя. Задание регулятору Δt корректируется по расходу общего воздуха в печи.

Промышленная эксплуатация системы регулирования печи КС по разности температур показала, что отклонения концент-

Таблица 11-1. Сравнение систем автоматического регулирования

Схема регулирования	Концентрация SO ₂ , %	Температура, °С	
		после печи	кипящего слоя
По концентрации (газоанализатор ТКГ-4)	±0,2—0,3	±3—5	—
По температуре после печи	±0,8—1,0	±6—15	—
По Δt	±0,25—0,35	±5—10	±1,5—3
Ручное	±0,8—1,5	±30—40	±5—20

рации SO₂ составили ±0,25—0,35%. Существенно стабилизуется температурный режим процесса. Автоматизация печей по Δt позволила улучшить технологические показатели процесса, повысить производительность труда на участке обслуживания печей и котлов-утилизаторов, снизить содержание сульфидной серы в огарке и пыли.

Результаты испытаний различных систем автоматического регулирования приведены в табл. 11-1.

Лучшее качество регулирования концентрации SO₂ на выходе из печи обеспечивается при выборе в качестве регулирующего воздействия изменения расхода колчедана по концентрации SO₂ или по Δt с коррекцией по расходу воздуха.

Автоматическое регулирование промывки обжигового газа

Очищенный от пыли обжиговый газ промывают разбавленной серной кислотой в первой и второй промывных башнях при сравнительно низкой температуре (с. 119). В этих условиях основные примеси обжигового газа (серный, мышьяковистый и селенистый ангидриды) переходят в туман, который частично осаждается в промывных башнях и полностью в мокрых электрофильтрах. Кислота, накапливающаяся в башне и электрофильтрах, передается во вторую промывную башню, а из нее в первую.

Концентрация H₂SO₄ во второй промывной башне зависит от концентрации кислоты в первой промывной башне, температурного режима промывного отделения и некоторых других условий. При работе промывного отделения в испарительном режиме концентрация и температура кислоты, вытекающей из первой промывной башни, взаимосвязаны (рис. 11-4); на характер этой связи существенно влияет температура газа на входе в первую промывную башню (*t*_{вх.г}). В соответствии с этим на рис. 11-5 представлены два варианта систем автоматической стабилизации концентрационного режима промывного отделения.

Вариант А — стабилизация концентрации кислоты первой промывной башни 1, измеряемой концентратомером 3, путем

изменения количества кислоты второй промывной башни, передаваемой в сборник первой промывной башни.

Вариант *Б* — стабилизация концентрации кислоты первой промывной башни поддержанием заданной температуры кислоты после башни *I* путем изменения подачи кислоты второй промывной башни в сборник башни *I* с коррекцией по температуре газа ($t_{вх.г}$).

Для поддержания материального баланса в обоих вариантах САР стабилизируются уровни в сборниках: в сборнике второй промывной башни добавлением в него воды и в сборнике первой промывной башни передачей избытка кислоты на склад.

В результате испытаний САР по варианту *А* было показано, что средние колебания концентрации кислоты по сравнению с заданным значением для первой промывной башни снизились с 4,35 до 1,75% H_2SO_4 , для второй башни — с 3,6 до 2,75% H_2SO_4 . Среднее содержание тумана серной кислоты в газе перед контактными аппаратами уменьшилось в результате этого с 0,0059 до 0,0024 мг/м³.

При испытании схемы автоматизации промывного отделения сократилось число ручных операций по управлению процессом, что позволило использовать освободившееся время аппаратчика для выполнения других работ. Стабильность концентрации кислоты первой промывной башни при испытании САР по варианту *Б* и при ручном управлении иллюстрируется рис. 11-6.

При выпуске продукции в виде олеума и 92,5—93,5%-ной кислоты температура газа на выходе из промывного отделения должна соответствовать заданному соотношению обоих видов продукции, поэтому предложена САР, обеспечивающая выполнение этого условия. Температура газа перед сушильной башней автоматически регулируется с помощью двухимпульсного

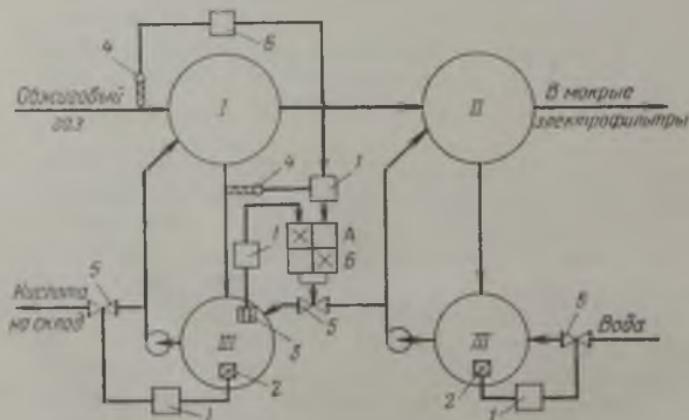


Рис. 11-5. Схема автоматизации промывного отделения:

I, II — промывные башни; *III* — сборники кислоты; *1* — регуляторы; *2* — датчики уровня; *3* — датчик концентрации; *4* — термометры сопротивления; *5* — регулирующие клапаны; *6* — корректирующее устройство.

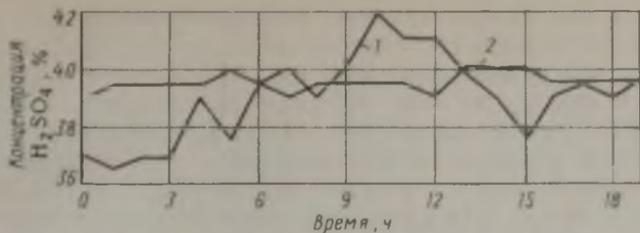


Рис. 11-6. Графики поддержания концентрации кислоты в первой промывной башне при регулировании ее по температуре кислоты на выходе из башни: 1 — ручное управление; 2 — автоматическое управление.

регулятора путем изменения подачи воды на оросительные холодильники второй промывной башни. Один импульс регулятора поступает от измерителя температуры газа на входе в сушильную башню, а второй — от газоанализатора SO_2 перед контактным аппаратом. Задание по соотношению видов продукции устанавливается регулятору периодически посредством задатчика. Данная схема наиболее целесообразна для автоматизации сернокислотных цехов, работающих на отходящих газах (например, цветной металлургии) с концентрацией SO_2 , изменяющейся в широких пределах.

Автоматизация контактного отделения

Основным возмущающим воздействием промышленных контактных узлов является изменение концентрации SO_2 в перерабатываемом газе. Это возмущение возникает в печном отделении вследствие недостаточно надежной работы механизмов печных агрегатов, а также из-за колебаний в составе колчедана — содержания серы, влаги и т. п. Возмущения по концентрации SO_2 для контактного узла являются весьма неблагоприятными, так как приводят к отклонениям температурного режима аппарата от оптимального.

Основным способом стабилизации концентрации SO_2 перед контактными узлами является автоматизация режима обжига колчедана в печах КС. Несмотря на существенное возрастание стабильности концентрации SO_2 на входе в контактный аппарат все же возможны колебания содержания сернистого ангидрида в газе ($\pm 0,25-0,35\%$ SO_2). Одним из способов дальнейшей стабилизации концентрации SO_2 перед контактным узлом является изменение количества подсосываемого воздуха перед отдувочной башней. Однако это изменение в газовом тракте приводит к колебаниям тягового режима, который автоматически регулировать пока затруднительно. Поэтому целесообразно использовать схемы автоматизации режима контактного аппарата, учитывающие колебания SO_2 на входе в отделение.

Наибольшие потери степени контактирования при колебаниях SO_2 возможны из-за неоптимальных условий конверсии SO_2 в SO_3 вследствие перегрева или охлаждения первого слоя контактной массы, поэтому предложена следующая каскадно-связанная САР этого слоя (рис. 11-7). Для обеспечения устойчивой работы аппарата стабилизирована температура газа на входе в первый слой с помощью регулятора 3 путем байпасирования холодного газа мимо выносного теплообменника II. Задание этому регулятору корректируется основным регулятором 4 по температуре, измеряемой термопарой, которая установлена на высоте $1/3$ — $1/4$ от входа в слой. Задание регулятору 4 в свою очередь корректируется регулятором 5 по температуре газа на выходе из слоя.

Схема работает следующим образом. При изменении концентрации SO_2 перед аппаратом и, как следствие этого, при изменении температурного режима слоя в первую очередь изменяется температура газа на выходе из слоя. Регулятор 5 корректирует задание регулятору 4, который изменяет задание регулятору 3 температуры газа на входе в аппарат. САР отрабатывает возмущения: по SO_2 — 0,6%; по температуре на входе в аппарат — до 30°C ; по нагрузке на аппарат — до 40%. Как показали исследования, для создания оптимального технологического режима контактного узла целесообразно также стабилизировать температуру на входе газа в два последние слоя катализатора.

Система регулирования контактных узлов, работающих по схеме ДК-ДА, аналогична указанной на рис. 11-7.

В отходящих газах цветной металлургии концентрация SO_2 колеблется в широких пределах 5—8,5%. Для четырехслойного контактного аппарата предложена схема, включающая два регулятора (рис. 11-8): стабилизации температуры газа на входе

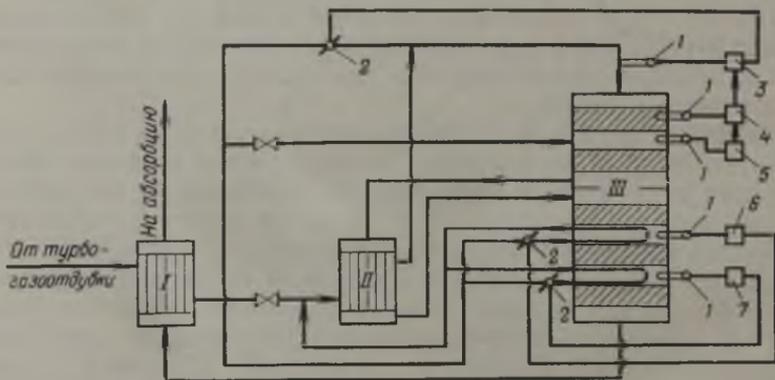


Рис. 11-7. Схема автоматизации пятислойного контактного аппарата с поддувом свежего газа после первого слоя:

I — внешний теплообменник; II — выносной теплообменник; III — контактный аппарат; 1 — термопары; 2 — дроссельные заслонки; 3—7 — регуляторы.

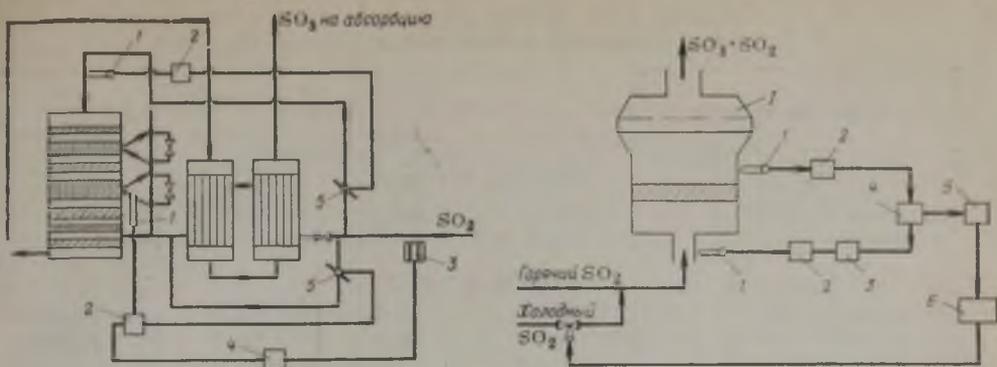


Рис. 11-8. Схема автоматизации контактного аппарата при резких изменениях концентрации газа:

1 — термопары; 2 — регуляторы; 3 — газоанализатор; 4 — корректирующее устройство; 5 — дроссельные заслонки.

Рис. 11-9. Принципиальная схема автоматизации промышленного контактного аппарата со взвешенным слоем катализатора:

1 — контактный аппарат; 1 — термопары; 2 — электропневмопреобразователи; 3 — инерционное звено; 4 — сумматор; 5 — фильтр; 6 — экстремальный регулятор.

в аппарат и поддержания требуемой температуры газа на входе в нижний внутренний теплообменник контактного аппарата. При повышении концентрации SO_2 в газе регулирующая система должна автоматически снижать температуру газа на входе в нижний внутренний теплообменник, чтобы отвести избыток тепла при окислении SO_2 повышенной концентрации. При понижении концентрации SO_2 автоматическая система изменяет задание регулятору и температура газа на входе в указанный теплообменник повышается.

В табл. 11-2 показаны изменения температуры газа в четырехслойном аппарате с промежуточным теплообменником при изменении концентрации SO_2 в поступающем газе на 1% при трех следующих условиях: в отсутствие регуляторов; при наличии одного регулятора температуры на входе в первый слой контактной массы и при наличии двух регуляторов.

Из таблицы следует, что применение двух регуляторов позволяет практически стабилизировать температуру газа на входе в слои контактной массы при изменении концентрации SO_2 в газе.

Исходя из механизма окисления диоксида серы, предложена методика определения оптимального температурного режима контактного аппарата с помощью ЭВМ. Для адиабатического процесса (в контактных аппаратах с промежуточным теплообменом) справедливо равенство

$$T = T_0 + \lambda(x - x_0) \quad (11-1)$$

где T_0 , T — температура газа соответственно на входе в слой контактной массы и на выходе из него; λ — коэффициент повышения температуры газа при изменении степени превращения (с. 154); x_0 , x — степень превращения соответственно на входе в слой контактной массы и на выходе из него.

Скорость изменения степени превращения, характеризующую кинетику реакции окисления SO_2 в SO_3 на ванадиевом катализаторе, находят по урав-

Таблица 11-2. Изменение температуры газа при увеличении концентрации SO_2 на 1%

Температура в слоях	Изменение температуры, °С			
	1-й слой	2-й слой	3-й слой	4-й слой
<i>Первый вариант</i>				
На входе	34,1	28,5	20,1	21,5
На выходе	54,2	33,3	21,5	21,9
<i>Второй вариант</i>				
На входе	0	11,6	9,9	11,3
На выходе	20,1	26,4	11,3	11,7
<i>Третий вариант</i>				
На входе	0	3,2	-1,8	-0,4
На выходе	20,1	8,0	-0,4	0

нению (6-12); энергия активации E [см. уравнение (6-8)] при понижении активности контактной массы практически не изменяется. Снижение константы скорости реакции, выражаемой уравнением (6-8), вызвано уменьшением коэффициента k_0 , характеризующего активность контактной массы. Определение k_0 необходимо для установления константы скорости реакции и оптимальных условий процесса.

Подставив значение k_0 из уравнения (6-8) в уравнение (6-12), решим его относительно k_0 , принимая $P=1$

$$k_0 = \frac{\alpha}{\tau} \int_{x_0}^x e^{E/RT} \frac{(1 - 0,2x) dx}{(1-x) \left[\beta - \left(\frac{x}{k_p(1-x)} \right)^2 \right]} \quad (11-2)$$

Для измерения температуры разработаны весьма простые и надежные методы, поэтому значение x в уравнении (11-2) целесообразно выразить через температуру. Для этого можно воспользоваться уравнением (11-1)

$$x = x_0 + (T - T_0)/\lambda \quad (11-3)$$

или

$$dx = dT/\lambda \quad (11-4)$$

Подставив в уравнение (11-2) значения x и dx из уравнений (11-3) и (11-4), получают зависимость k_0 от температуры газа T на выходе из слоя катализатора. Затем, используя известные значения k_0 , τ и x_0 , можно решить уравнение (7-13), исследуя найденную зависимость $x=f(T_0)$ на максимум обычным приемом, и определить таким путем температуру газа T_0 , при которой достигается максимальная степень превращения. На входе в первый слой контактной массы степень превращения равна нулю, на входе во второй и последующие слои — сумме степеней превращения в предыдущих слоях.

При использовании ЭВМ не требуется дополнительного измерения температуры процесса в промышленных контактных аппаратах, поскольку температура газа на входе в контактную массу и выходе из нее непрерывно измеряется для каждого слоя. Таким образом, при постоянстве количества и состава газа оптимальные условия процесса контактирования поддерживаются с помощью вычислительного устройства следующим образом: 1) определяют температуру газа до и после слоя контактной массы и по уравнению (11-2) вычисляют коэффициент k_0 ; 2) исходя из полученного значения k_0 , определяют оптимальную температуру газа T_0 , для чего исследуют на максимум зависимость $x=f(T_0)$; 3) результаты вычислений преобразуются в сигнал, используемый вычислительным устройством для воздействия на регулятор, поддерживающий оптимальную температуру.

Можно применить и другой способ. Из уравнения (11-3) следует

$$x - x_0 = (T - T_0)/\lambda$$

Поэтому для достижения оптимальных условий процесса необходимо поддерживать максимальную разность $\Delta T = T - T_0$.

Этот принцип может быть использован для автоматической оптимизации технологического режима контактного аппарата, например, с помощью поисковых экстремальных регуляторов. В частности, предложена система автоматической оптимизации режима форконтакта для окисления SO_2 в кипящем слое, показанная на рис. 11-9.

Температуры T_0 и T измеряют двумя одинаковыми малоинерционными термопарами 1. Сигналы от температур преобразуются с помощью электропневмопреобразователей в стандартный пневматический сигнал. Этот сигнал поступает на специальную систему оптимизации, в основе которой принят стандартный оптимизатор 6 типа АРС-2 (экстремальный регулятор). Испытания подобной системы показали, что время поиска оптимального значения T_0 обычно не превышало 50—60 мин. Это значение $T_{0, \text{опт}}$ было найдено до окончания переходных процессов в объекте.

Эффективность работы системы оптимизации по сравнению с ручным управлением оценивалась по изменению среднего значения T_0 .

При работе системы оптимизации ΔT было на 6—10°C больше, чем при ручном управлении, при средней концентрации 8,34% SO_2 . Увеличение степени окисления составило при таком увеличении ΔT от 2,5 до 4,25%.

При отсутствии возможности или необходимости оптимизации аппарата с кипящим слоем регулирование производится обычными методами. Температура на входе в аппарат или в кипящем слое регулируется путем байпасирования части газа мимо теплообменника (или котла).

Автоматизация сушильно-абсорбционного отделения

Возмущения, имеющиеся в сушильно-абсорбционном отделении, как объекте управления, включают изменения концентрации SO_3 в газах, степень абсорбции в олеумном абсорбере и температуру перед сушильной башней. Колебания концентрации паров влаги, содержащейся в газах сушильной башни, в свою очередь зависят от температуры газа на выходе из печей, от температуры окружающей среды и режима работы промывного отделения. Колебания содержания SO_3 в газах абсорбционных башен зависят от содержания SO_2 в газах, поступающих в контактный аппарат, от режима работы и состояния контактного аппарата. Основными параметрами, определяющими течение технологического процесса в сушильно-абсорбционном отделении, являются концентрации орошающих кислот.

Оптимальные концентрации кислот устанавливаются путем принудительного распределения потоков кислот по циркуляционным сборникам сушильных башен и абсорберов, что связано со значительными изменениями уровней. На предпринятых колебания температуры газа на входе в олеумный абсорбер равны $\pm 4^\circ\text{C}$; это вызывает колебания температуры олеума на выходе из абсорбера и существенные изменения степени абсорбции на данной стадии. Стабилизация температуры газа на входе в олеумный абсорбер может уменьшить это влияние. Поддержание температуры олеума на выходе из башни может быть обеспечено путем стабилизации температуры газа

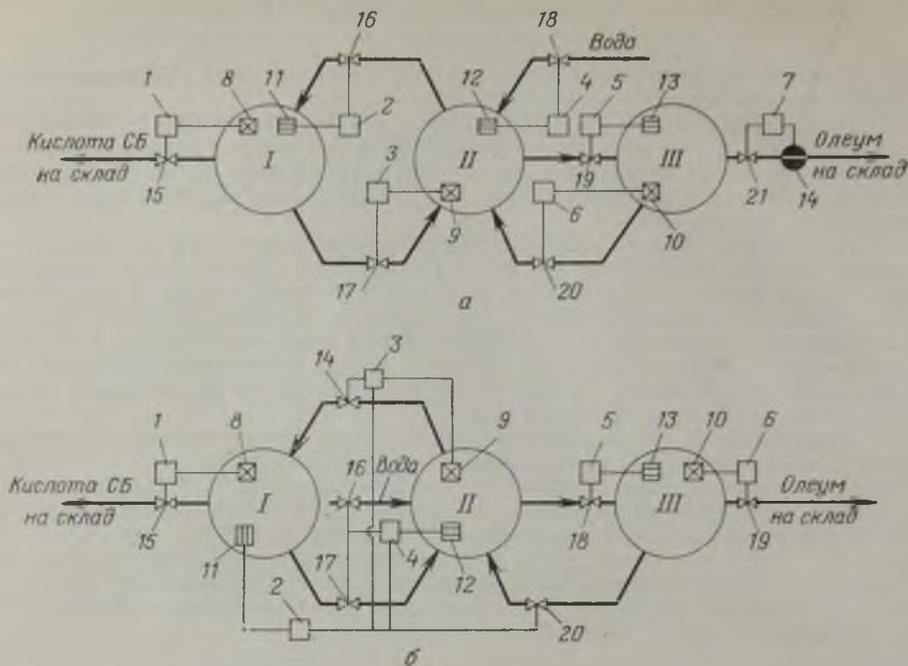


Рис. 11-10. Системы автоматического регулирования сушильно-абсорбционных отделений (САБО):

а — при стабильной концентрации SO_2 ; *б* — при переменной концентрации SO_2 ; I — сушильная башня; II, III — моногидратный и олеумный абсорберы; 1–7 — регуляторы; 8–10 — датчики уровня; 11–13 — датчики концентрации; 14 — индукционный расходомер; 15–21 — регулирующие клапаны.

и кислоты на входе в абсорбер или изменения интенсивности орошения. Однако изменение интенсивности орошения существенно влияет и на степень абсорбции, что нежелательно.

Сушильно-абсорбционное отделение представляет собой сложный объект регулирования с большим числом прямых и обратных связей и восемью регулируемыми параметрами: четырьмя концентрациями кислот и четырьмя уровнями. В каждом цикле орошения имеется несколько звеньев (абсорбер, холодильник, сборник), обладающих сложными динамическими характеристиками. Устранение влияния указанных выше возмущающих факторов на заданный режим реализуется путем управления клапанами и задвижками, установленными на технологических трубопроводах и газоходах. Однако, поскольку изменения режима тесно связаны между собой, управление каким-либо одним параметром приводит к изменению других параметров, определяющих данный режим, что сильно затрудняет ручное управление процессом.

На рис. 11-10, *а* представлена система автоматизации сушильно-абсорбционного отделения, включающего сушильную башню (СБ), моногидратный и олеумный абсорберы, при усло-

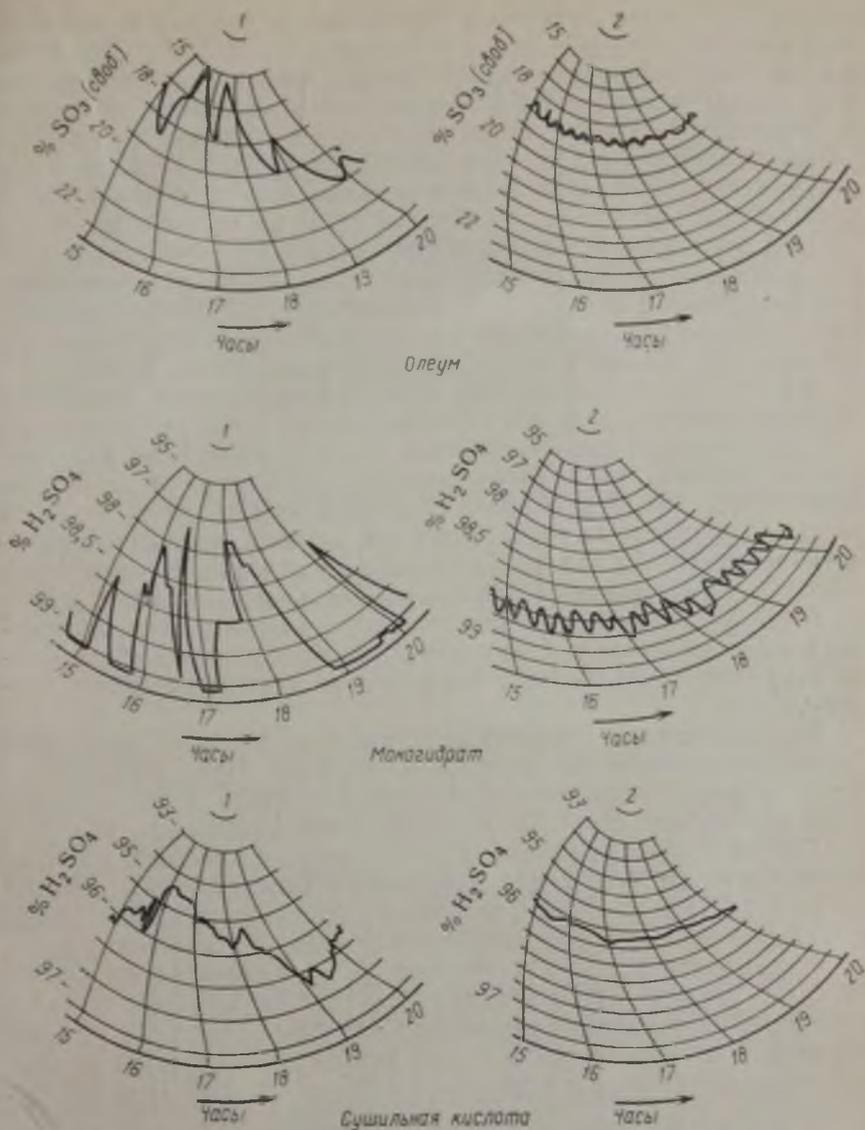


Рис. 11-11. Диаграммы поддержания концентрации олеума, моногидрата, сушильной кислоты:

1 — ручное управление; 2 — автоматическое регулирование.

вии, что сернокислотные цеха работают на газе с постоянной концентрацией SO₂ 7—8%. Определяющим параметром в данной схеме является количество олеума, направляемого на склад, которое стабилизируется регулятором 7 путем воздействия на клапан 21. Концентрация олеума регулируется подачей моно-

гидрата в сборник олеумного абсорбера, а уровень в сборнике олеумного абсорбера — сбросом избытка олеума в сборник моногидратного абсорбера. Концентрацию моногидрата поддерживают путем подачи воды в сборник моногидратного абсорбера, а уровень в сборнике моногидрата — изменением потока сушильной кислоты в этот сборник. Концентрацию кислоты в СБ регулируют изменением потока моногидрата в сборник СБ, а уровень в этом сборнике — сбросом избытка кислоты на склад.

При некоторой перестройке структуры САР возможны и другие варианты систем регулирования с выпуском различных видов продукции в необходимом соотношении. Диаграмма поддержания концентрации кислот при ручном и автоматическом регулировании процесса абсорбции показана на рис. 11-11.

На рис. 11-10, б приведена схема автоматизации сушильно-абсорбционного отделения для контактных сернокислотных цехов, работающих при переменной концентрации SO_2 . Концентрация моногидрата поддерживается регулятором 4, изменяющим подачу кислоты и воды в сборник моногидрата. Вода в сборник моногидрата поступает в тех случаях, когда поток кислоты недостаточен для разбавления моногидрата. Клапан 16 на линии воды открывается после максимального открытия клапана 17 на линии кислоты. При снижении концентрации моногидрата в первую очередь закрывается клапан на линии воды. После закрытия этого клапана закрывается клапан на линии кислоты.

Регулирование концентрации кислоты в цикле сушильной башни осуществляется следующим образом. При уменьшении (увеличении) концентрации кислоты регулятор 2 увеличивает (уменьшает) поток олеума в сборник моногидратного абсорбера. Одновременно регулятор 2 посылает упреждающие импульсы регуляторам 4 и 3 для увеличения (уменьшения) подачи кислоты (СБ) в сборник моногидрата и моногидрата в сборник сушильной башни. В результате увеличения (уменьшения) потока моногидрата в сборник кислоты (СБ) концентрация кислоты будет увеличиваться (уменьшаться) до оптимального значения. Опыт эксплуатации подобной САР показывает, что при оптимальной настройке регуляторов концентрации и уровни кислот поддерживаются с точностью $\pm 0,1-0,2\%$ H_2SO_4 и ± 5 см.

КОМПЛЕКСНАЯ АВТОМАТИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДСТВА КОНТАКТНОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Схема комплексной автоматизации контактного производства серной кислоты при обжиге колчедана включает все схемы автоматизации отдельных участков этого производства, приведенные выше на рис. 11-2, 11-5, 11-7 и 11-10.

Однако при работе сернокислотных систем возникает необходимость согласования нагрузок печного и кислотного участков. Одна из схем автоматизации, позволяющая решить эту задачу,

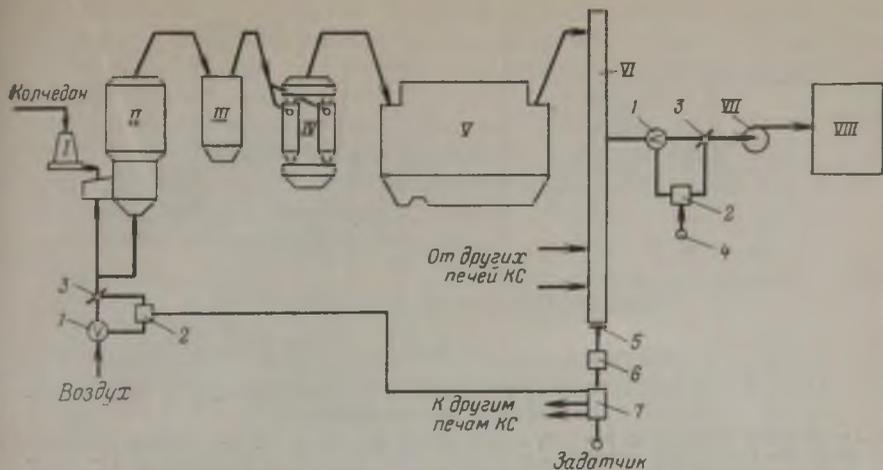


Рис. 11-12. Схема автоматизации согласования нагрузок печного и кислотного участков:

I — тарельчатый питатель; II — печь КС; III — котел-утилизатор; IV — циклоны; V — электрофильтр; VI — коллектор газа; VII — турбогазодувка; VIII — контактное отделение; 1 — диафрагмы; 2 — регуляторы; 3 — регулирующие заслонки; 4 — задатчик; 5 — измеритель разрежения; 6 — преобразователь; 7 — главный регулятор.

приведена на рис. 11-12. В случае необходимости технологическая нагрузка контактного отделения изменяется при помощи задатчика 4 регулятора 2 расхода газа.

При изменении потребления газа в контактном отделении изменяется манометрический режим в коллекторе газа VI. Это изменение фиксируется главным регулятором 7 двухконтурной системы регулирования. В зависимости от нагрузок печей КС этот регулятор корректирует работу вспомогательных регуляторов расхода воздуха в печь таким образом, чтобы поток образующегося обжигового газа соответствовал потребности производства.

Схема автоматизации производства серной кислоты из сероводорода методом мокрого катализа показана на рис. 11-13. При изменении содержания H_2S в сероводородном газе изменяется температура газа, выходящего из печи, что используется для поддержания на заданном уровне концентрации сернистого ангидрида в газе. Постоянство концентрации SO_2 достигается следующим образом. Путем соответствующего преобразования импульсы термомпары, измеряющей температуру газа на выходе из печи, корректируется действие регулятора a , поддерживающего соотношение между количествами поступающего в печь сероводородного газа и воздуха, в результате чего уменьшается (или увеличивается) количество сероводородного газа, вводимого в печь на единицу объема воздуха.

Постоянную температуру газа на входе в контактный аппарат 4 поддерживают путем разбавления горячего газа возду-

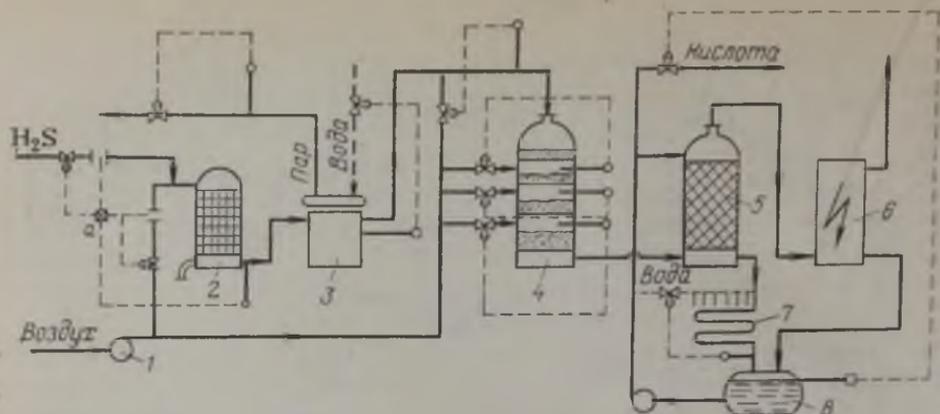


Рис. 11-13. Схема автоматизации производства серной кислоты из сероводорода высокой концентрации:

1 — воздушный вентилятор; 2 — печь для сжигания сероводорода; 3 — паровой котел-утилизатор; 4 — контактный аппарат; 5 — башня-конденсатор; 6 — электрофильтр; 7 — оросительный холодильник; 8 — сборник кислоты; а — регулятор соотношения H_2S и воздуха.

хом. Для поддержания заданной температуры газа на входе во второй, третий и четвертый слои контактной массы предусматривается подача воздуха в газ на входе в каждый слой катализатора.

Постоянство температурного режима процесса выделения серной кислоты в башне-конденсаторе 5 обеспечивается с помощью регулятора температуры орошающей кислоты. Этот регулятор воздействует на клапан, который изменяет количество воды, подаваемой на орошение холодильника 7. Количество кислоты, перекачиваемой на склад, регулируется путем воздействия (по импульсу от регулятора уровня) на клапан, установленный на производственном кислотопроводе к складу.

Если в сероводородном газе присутствует цианистый водород, H_2S сжигают в печи, совмещенной с котлом-утилизатором, при малом коэффициенте избытка воздуха (близком к единице). В этих условиях в процессе окисления HCN не образуются оксиды азота — нежелательной примеси обжигового газа, а выделяется элементарный азот. Количество воздуха, подаваемого в печь, регулируется путем автоматического поддержания на уровне $30^\circ C$ разности температур газа после камеры дожигания и печи (эта разность определена опытным путем). Поддержание постоянной разности температур достигается благодаря воздействию регулятора температуры на регулятор соотношения а, что изменяет объем поступающего в печь воздуха. Дополнительное количество воздуха вводится в камеру дожигания, куда газ поступает из печи.

Схема автоматизации производства серной кислоты из природной серы, не содержащей мышьяка, состоит в следующем. В печь определенного объема (в соответствии с заданной производительностью) подается воздух в результате воздействия

расходомера воздуха на клапан, изменяющий количество вводимого в печь воздуха. Для поддержания постоянной концентрации SO_2 в газе после печи термопара, измеряющая температуру газа после печи, или датчик газоанализатора, измеряющий концентрацию SO_2 в газе, воздействуют на клапан, соответственно регулирующий количество поступающей в печь жидкой серы. Схема регулирования температурного режима в контактном аппарате показана ранее на рис. 11-7, а работа сушильно-абсорбционного отделения — на рис. 11-10.

СОЗДАНИЕ ЦЕХОВ-АВТОМАТОВ

Схемы производства серной кислоты из концентрированного диоксида серы, сероводорода и природной серы просты, поэтому возможны более полная автоматизация производства серной кислоты из этих видов сырья и переход от комплексной к полной автоматизации всех производственных операций, включая пуск, остановку и вывод системы из аварийного состояния. Такой полностью автоматизированный цех-автомат может работать «на замке», т. е. без непосредственного участия обслуживающего персонала.

При создании цехов-автоматов приборы автоматического контроля и регулирования, предусмотренные в схемах комплексной автоматизации, должны быть дополнены устройствами для автоматического пуска цеха, вывода всех аппаратов и узлов на рабочий режим и автоматической остановки всего производства в случае серьезных нарушений технологического режима и работы оборудования.

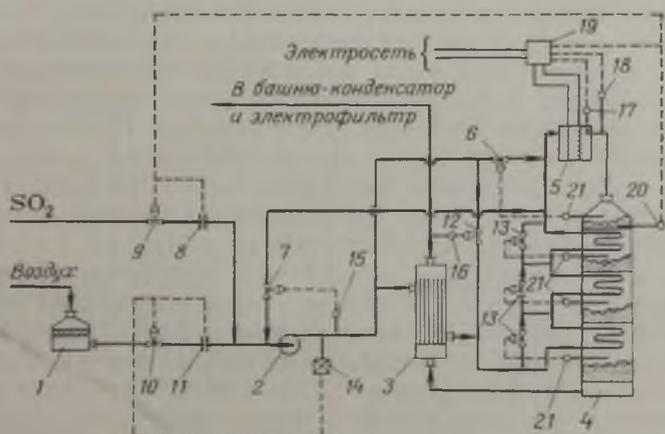


Рис. 11-14. Схема опытного цеха-автомата, работающего на концентрированном SO_2 :

1 — фильтр; 2 — воздуходувка (нагнетатель); 3 — теплообменник; 4 — контактный аппарат; 5 — электрический (пусковой) подогреватель; 6, 7, 9—13 — регулирующие клапаны; 8, 11 — регуляторы расхода; 14 — газоанализатор; 15—18, 20, 21 — терморегуляторы; 19 — щит управления.

Схема цеха-автомата, работающего на концентрированном диоксиде серы (рис. 11-14), приведена для того, чтобы дать представление об основных приемах решения важной задачи ближайшего будущего — создания цехов-автоматов в производстве серной кислоты. Эти приемы могут оказаться полезными также при разработке и освоении опытных цехов-автоматов.

Процесс производства серной кислоты из концентрированного SO_2 состоит только из двух стадий — контактирования и абсорбции. При выпуске всей продукции в виде концентрированной серной кислоты технологическая схема ее производства состоит в следующем. Воздух, освобожденный от пыли в фильтре 1 (см. рис. 11-14), смешивается с концентрированным диоксидом серы, а затем с помощью нагнетателя 2 направляется в межтрубное пространство теплообменника 3, где смесь нагревается за счет тепла контактных газов. Поступающий в систему воздух не подвергается сушке, поэтому в газах после контактного аппарата кроме SO_3 находятся пары воды.

Для предотвращения конденсации серной кислоты в трубах теплообменника 3 к газу на входе в газодувку 2 добавляют такое количество горячего газа, чтобы температура смеси была выше точки росы паров серной кислоты. Температура газовой смеси регулируется клапаном 7, на который воздействует импульс от термопары 15, измеряющей температуру газа после нагнетателя 2.

Постоянная концентрация SO_2 в газе достигается путем воздействия газоанализатора 14 на клапан 10, регулирующий количество воздуха, поступающего в систему. Постоянство температуры газа на входе в первый слой контактной массы поддерживается воздействием импульса от термопары 21 на клапан 6 и изменением количества байпасного холодного газа, поступающего в контактный аппарат, минуя теплообменник 3.

Температура газа на входе во второй и последующие слои контактной массы регулируется также путем воздействия импульсов от остальных термопар 21 на клапаны 13, изменяющие количество газа, который поступает во внутренние теплообменники контактного аппарата. Выделение серной кислоты и регулирование этого процесса осуществляются по схеме, приведенной для метода мокрого катализа (см. рис. 11-13).

Цех-автомат приводится в действие нажатием контакта «Пуск» или включается автоматически при отсутствии аварийного состояния. Получив первоначальный импульс, исполнительный механизм включает в сеть электродвигатель газодувки 2 и электрический подогреватель 5. После того, как ротор вентилятора приобретает нормальную скорость вращения, регулятор расхода 11 с помощью исполнительного механизма воздействует на регулирующий клапан 10. Таким образом, в период разогрева контактного аппарата поддерживается заданный объем воздуха, несколько меньший, чем при нормальном режиме.

Газодувка 2 подает воздух в теплообменник 3, затем в электрический подогреватель 5.

Режим работы электрического подогревателя регулируется величиной тока в цепи по показаниям термодар 17 и 18. Первая из них измеряет температуру спиралей, которая не должна превышать определенного предельного значения, вторая термодара измеряет заданную температуру газа на выходе из подогревателя 5 (480—500°C). Когда температура газа на входе в первый слой контактной массы (измеряется верхней термодарой 21) достигает 420°C, исполнительный механизм постепенно открывает регулирующий клапан 6. Конечная степень открывания этого клапана ограничивается регулятором расхода 11 в соответствии с заданной производительностью цеха.

Когда температура газа после первого слоя контактной массы станет на 30—50°C ниже заданной для нормальной работы, исполнительный механизм в результате воздействия на него импульса от термодары 18 изменяет величину тока, питающего электроподогреватель. По мере повышения температуры в контактном аппарате термодары 21 воздействуют на клапаны 13, в результате чего на входе в каждый слой контактной массы устанавливается оптимальная температура газа.

Температурный режим процесса конденсации серной кислоты регулируется по импульсам от термометров сопротивления, воздействующим на клапаны, которые регулируют количество воды, подаваемой на охлаждение кислоты.

Остановка цеха-автомата осуществляется нажатием контакта или кнопки «Остановка» или же исполнительным механизмом, срабатывающим при недостатке SO_2 , либо при помощи аварийных устройств, сигнализирующих о неисправностях и нарушениях работы отдельных узлов и аппаратов. Получив импульс, исполнительный механизм закрывает клапан 6. Вследствие уменьшения концентрации SO_2 клапан 7 постепенно закрывается до тех пор, пока количество поступающего воздуха не станет равно его количеству, подаваемому при разогреве контактного аппарата. Когда температура газа станет на 20°C ниже по сравнению с заданной, автоматически включается ток в электроподогревателе, и в контактный аппарат начинает поступать горячий воздух для продувки (удаления SO_3). Продолжительность продувки составляет 20—30 ч в зависимости от мощности контактного аппарата. По окончании продувки реле времени воздействует на соответствующие исполнительные механизмы, которые закрывают клапан 7 и останавливают воздушную дувку 2, нагнетающую в систему воздух.

По описанной схеме производится автоматическая остановка цеха на длительное время. В большинстве случаев остановки цеха, вызываемые неисправностью отдельных аппаратов и узлов, непродолжительны. Поэтому по аварийному сигналу цех полностью останавливается без продувки контактного аппарата с одновременным включением реле времени. Если авария лик-

видирована до истечения предельно допустимого срока, по окончании которого температура в контактном аппарате становится ниже температуры зажигания контактной массы, приводится в действие нагнетатель и возобновляется подача SO_2 с одновременным пуском других аппаратов технологической схемы. Если же продолжительность остановки превышает предельно допустимое время, то реле времени включает исполнительные механизмы, которые приводят в действие вентилятор и остальные аппараты в такой же последовательности, как и при продувке контактного аппарата.

Технологическая схема и схема автоматизации несколько усложняется, если предусмотрена осушка воздуха и выпуск продукции в виде олеума. Однако включение в схему сушильной башни и олеумного абсорбера не вызовет затруднений при создании цеха-автомата, так как автоматизация этих аппаратов проста.

При разбавлении SO_2 кислородом схема автоматизации несколько изменится, оформление ее будет зависеть от способов дозировки кислорода и регулирования температурного режима контактного аппарата.

При работе на сероводороде и природной сере описанные выше технологическая схема и схема автоматизации должны быть дополнены аппаратами для получения диоксида серы. При этом несколько усложняются автоматические пуск и остановка цеха, но основные приемы, используемые для создания цеха-автомата, принципиально не изменятся.

ПРИНЦИПЫ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОИЗВОДСТВА СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Методы математического моделирования являются важным современным средством исследования процессов химической технологии. Эти методы позволяют выбрать оптимальные размеры и конструкцию аппаратов, определить оптимальные режимы протекающих процессов, построить наилучшую систему управления этими процессами.

Метод математического моделирования основан на следующем. Пусть существуют две физические системы, которые ведут себя в некотором отношении аналогичным образом, тогда более удобную для исследования систему назовем моделью и аналогом. Возможны различные виды аналогий между системами:

1) геометрические аналогии, при которых подобными являются размеры рассматриваемых систем; примером геометрического аналога системы будет служить ее макет;

2) физические аналогии, при которых процессы в системах не отличаются по физической природе, но сами системы отличаются, например, размерами; примером физических моделей могут служить опытные установки технологических процессов;

3) математические аналогии, при которых технологическая система и ее модель описываются одинаковыми математическими зависимостями (уравнениями).

Таким образом, математической моделью (математическим описанием процесса) называют совокупность формул (а также таблиц, графиков), количе-

ственно описывающую зависимость между различными параметрами процесса. Этими параметрами могут быть, например, скорости химических превращений, концентрации реагентов, температуры, расходы, давления компонентов реакций, геометрические размеры аппаратов и т. п.

Математическим моделированием процесса называется исследование его математического описания с целью решения задач конструирования, выбора режимов и управления процессом. Математическое моделирование сложного процесса осуществляется с помощью аналоговых и цифровых вычислительных машин.

Основной проблемой математического моделирования является получение достаточно точного математического описания процесса. Обычно такие описания сложных процессов весьма громоздки, что затрудняет дальнейшее их исследование, поэтому их обычно упрощают, исключая параметры, незначительно влияющие на точность. Таким образом, математическое описание процесса должно представлять разумный компромисс между желаемой точностью и сложностью получаемых выражений.

Существуют два метода составления математической модели. Аналитический метод основан на изучении процессов тепло- и массообмена и физико-химических закономерностей процесса. В этом случае математическая модель состоит из кинетических уравнений, уравнений материального и теплового балансов, уравнений процессов тепло- и массопередачи. Аналитическая модель процесса может быть весьма точной, но получение ее связано с длительной теоретической и экспериментальной работой. Существенное достоинство аналитических моделей заключается в пригодности их для целого класса процессов и аппаратов. Такого рода модели можно использовать при проектировании новых процессов.

Вторым методом является экспериментальный метод получения математического описания, состоящий в исследовании действующих аппаратов с целью получения необходимых зависимостей между параметрами. Получение точного математического описания экспериментальным методом обычно затруднительно. Кроме того, экспериментальная математическая модель пригодна только для того аппарата, на котором проводились эксперименты.

Основные технологические агрегаты сернокислотного производства в течение последнего времени являлись объектом математического моделирования. К таким агрегатам в первую очередь были отнесены печи КС и контактный аппарат.

Для печей кипящего слоя были получены уравнения зависимости концентрации диоксида серы на выходе из печи от основных параметров на входе в печь — расхода колчедана, влажности и гранулометрического состава колчедана, расхода воздуха. Используя полученную математическую модель, была разработана система автоматического регулирования печей кипящего слоя типа КС-200.

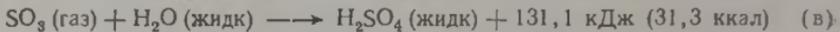
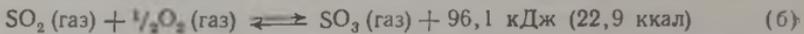
Математической моделью установившихся режимов реактора со стационарным слоем катализатора служит кинетическое уравнение (7-13). На основе этой модели установлены оптимальные условия загрузки в реактор катализатора и оптимальный температурный режим работы реактора. Модель реактора использовали также для построения системы автоматического регулирования.

Математическое моделирование процессов химической технологии позволяет глубже изучать работу агрегатов, разрабатывать оптимальные конструкции аппаратов и изыскивать пути интенсификации действующих процессов.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Все реакции, лежащие в основе производства серной кислоты, протекают с выделением тепла. Использование этого тепла может не только компенсировать все энергетические затраты, связанные с самым производством, но и выдать часть этой энергии в виде энергетического пара или электроэнергии, т. е. производство серной кислоты может стать энерго-технологическим производством.

Рассмотрим возможности организации такого производства на примере получения серной кислоты контактным методом из серы. Процесс основан на таких экзотермических реакциях



В табл. 12-1 приведены данные, характеризующие протекающие процессы и пересчитанные на 1 т H_2SO_4 [путем умножения на коэффициент $(10^2/98,08) \cdot 10^3 = 1,019 \cdot 10^3$]. Там же приведены аналогичные данные при получении серной кислоты из колчедана и сероводорода.

Теплосодержание энергетического пара давлением 4 МПа при температуре 450°C составляет 3330 кДж/кг (0,795 Гкал/т) поэтому исходя из этого значения в табл. 12-1 показаны данные о теоретически возможном количестве пара, получаемого на 1 т производственной серной кислоты.

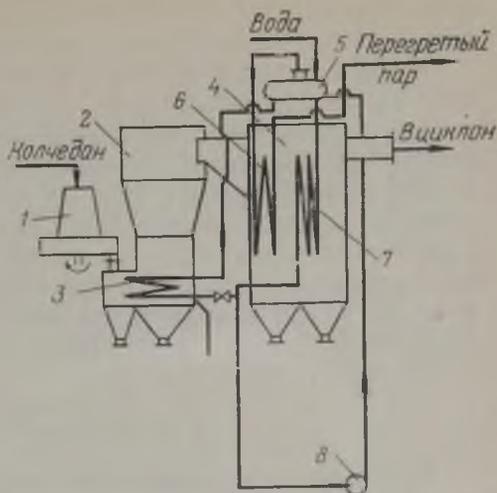
На практике количество получаемого пара меньше из-за потерь тепла в окружающую среду, а также потому, что все теп-

Таблица 12-1. Количество тепла, выделяющееся при получении 1 т серной кислоты из различных видов сырья

Процессы	Сера		Колчедан	Сероводород
	млн. кДж	%		
Сжигание сырья	3,03 [реак. (а)]	55,1	4,15	5,29
Окисление SO_2 в SO_3	0,98 [реак. (б)]	17,8	0,58	0,98
Образование H_2SO_4	1,34 [реак. (в)]	24,4	1,34	1,34
Разбавление до 93% H_2SO_4	0,15	2,7	0,15	0,15
Всего	5,50	100,0	6,82	7,76
Теоретическое возможное количество получаемого пара, т	1,65		2,05	2,33

Рис. 12-1. Схема установки котла-утилизатора:

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



ло, выделяющееся при абсорбции SO_3 , теряется в дальнейшем при охлаждении серной кислоты, орошающей абсорберы. Это объясняется тем, что процесс абсорбции осуществляется при сравнительно низкой температуре — около 70°C , когда экономически невыгодно использовать тепло, поэтому оно не только не используется, но на вывод этого тепла из системы затрачивается дополнительная энергия в виде охлаждающей воды.

Количество тепла, используемого на действующих сернокислотных установках, определяется потерями тепла, которые зависят от технологической схемы производства и от параметров процесса. Например, для производства, оформленного по схеме на рис. 8-2, количество теряемого тепла Q_n можно определить по уравнению

$$Q_n = Q_1 + Q_2 \quad (\text{г})$$

где Q_1 — количество тепла, выделяющегося при образовании серной кислоты, 1,34 млн. кДж/т (табл. 12-1); Q_2 — количество тепла, выделяющегося при охлаждении газа, поступающего в 1-й и 2-й абсорберы, млн. кДж/т.

$$Q_2 = Vc\Delta t_1 + Vc\Delta t_2 = Vc(\Delta t_1 + \Delta t_2) \quad (\text{д})$$

V — объем газа, поступающего в абсорбер, $2230 \text{ м}^3/\text{т}$ (см. Приложение XIV); c — теплоемкость газа, $1,38 \text{ кДж}/(\text{м}^3 \cdot ^\circ\text{C})$; Δt_1 — разность температур газа на входе в 1-й абсорбер и на выходе из него ($\Delta t_1 = 230 - 70 = 160^\circ\text{C}$); Δt_2 — разность температур газа на входе во 2-й абсорбер и воздуха, поступающего в систему ($\Delta t_2 = 195 - 20 = 175^\circ\text{C}$).

Подставив значения параметров в уравнения (г) и (д), находим

$$Q_n = 1,34 + 2230 \cdot 1,38 (160 + 175) \cdot 10^{-3} = 2,37 \text{ млн. кДж/т}$$

Таким образом, теоретически возможная степень использования тепла в производстве серной кислоты из серы (см. рис. 8-2), составляет

$$\alpha = \frac{5,35 - 2,37}{5,35} \cdot 100 = 55,7\%$$

т. е. количество получаемого пара составляет примерно 1 т/т.

Выдача энергетического пара на сторону в качестве товарного продукта значительно меньше и составляет на некоторых заводах 0,5—0,6 т/т, так как значительная часть получаемого

пара расходуется на обогрев фильтров серы, резервуаров грязной и чистой серы и серопроводов (см. рис. 2-9).

В производстве серной кислоты из колчедана общее количество выделяющегося тепла больше, однако степень его использования ниже, чем в производстве серной кислоты из серы. При работе на колчедане большое количество тепла теряется не только при абсорбции SO_3 , но и при специальной очистке газа, которая осуществляется при сравнительно низкой температуре. При этом газ охлаждается от 400 до 50 °С. Используемое тепло выводится из процесса в печи КС и в котле-утилизаторе (см. рис. 12-1), где используется около 50% общего количества выделяющегося тепла (рис. 12-2), из него получают энергетического пара

$$\Pi = \frac{6,82 \cdot 0,5}{3,33} \approx 1,0 \text{ т/т}$$

В отдельных случаях небольшая часть тепла, выделяющегося в абсорбционном отделении в виде теплой воды, вытекающей из холодильников кислоты, используется для обогрева помещений, а также для других бытовых и промышленных целей.

На рис. 12-3 приведена схема производства серной кислоты из серы методом двойного контактирования, разработанная фирмой Лурги (ФРГ). По этой схеме достигается высокая степень использования тепла за счет того, что промежуточную абсорбцию SO_3 ведут при повышенной температуре; тепло сухих отходящих газов (после конечного абсорбера) расходуют на концентрирование отработанной серной кислоты низкой концентрации, подогретой предварительно теплом кислоты абсорбционного отделения.

Промежуточный абсорбер 12 (см. рис. 12-3) представляет собой трубу Вентури, соединенную со скрубберной башней с насадкой. Орошающая кислота распыляется в устье трубы Венту-

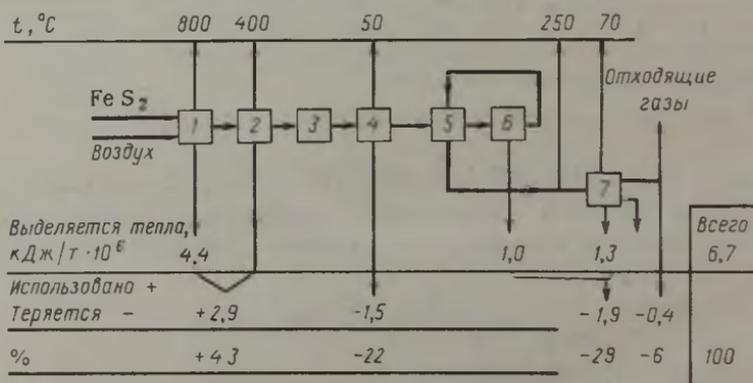


Рис. 12-2. Использование тепла реакций в производстве серной кислоты из флотационного колчедана (обозначения см. рис. III-1).

ОРГАНИЗАЦИЯ ТРУДА И ПРОИЗВОДСТВА ОХРАНА ТРУДА И ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

На сернокислотном производстве возможны случаи отравления диоксидом серы, оксидами 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.

Диоксид серы вызывает раздражение кожи, слизистых оболочек носа, глаз и верхних дыхательных путей. При содержании в воздухе $60 \text{ мг/м}^3 \text{ SO}_2$ возможны острые отравления, сопровождающиеся отеком легких и расширением сердца.

Для защиты от SO_2 служат фильтрующие противогазы. Пострадавшего необходимо немедленно вынести на свежий воздух, дать ему кислород и ввести внутрь слабый раствор соды. При сильных отравлениях следует применить искусственное дыхание и немедленно вызвать врача.

Триоксид серы, соединяясь с парами воды, образует туман серной кислоты. Наличие в воздухе такого тумана затрудняет дыхание. Предельно допустимая концентрация SO_3 и H_2SO_4 в воздухе рабочей зоны производственных помещений 1 мг/м^3 .

При отравлении туманообразной *серной кислотой* следует прополоскать горло раствором соды и осторожно (под наблюдением врача) вдыхать пары спирта, эфира или хлороформа.

Оксиды азота раздражающе действуют на легкие и вызывают их отек. Отравление начинается с легкого раздражения дыхательных путей (кашель). Опасной дозой при кратковременном воздействии оксидов азота является $150\text{--}200 \text{ мг/м}^3$ (в пересчете на N_2O_3); предельно допустимая концентрация оксидов азота 5 мг/м^3 .

При отравлении оксидами азота необходимо, как и в случае отравления SO_2 , немедленно вынести пострадавшего на свежий воздух, дать ему кислород и вызвать врача.

Сероводород — сильнодействующий яд. При больших концентрациях (свыше $\text{г/м}^3 \text{ H}_2\text{S}$) отравление происходит мгновенно и сопровождается судорогами и потерей сознания; смерть наступает вследствие паралича дыхательных путей. В малых концентрациях сероводород оказывает раздражающее действие. Предельно допустимая концентрация H_2S в воздухе рабочей зоны производственных помещений 10 мг/м^3 .

При получении диоксида серы из сероводорода следует иметь в виду, что смеси сероводорода с кислородом могут самовоспламеняться при $220\text{--}235$, а с воздухом — при $346\text{--}379^\circ\text{C}$. Кроме того, необходимо помнить, что смеси сероводорода с воздухом становятся взрывоопасными при концентрации в них сероводорода $4,5\text{--}45,5\%$, поэтому при пуске и эксплуатации отде-

лений сжигания H_2S должны соблюдаться особые правила пожарной безопасности.

Серная кислота оказывает сильное действие на организм человека. При соприкосновении с кожей она вызывает разрушение тканей. Это объясняется ее свойством интенсивно поглощать 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), спецобуви (резиновые сапоги) и в резиновых перчатках, глаза должны быть защищены предохранительными очками. Необходимо иметь при себе противогаз.

При смешивании серной кислоты с водой следует серную кислоту вливать в воду, а не наоборот. При попадании серной кислоты на тело или в глаза следует быстро смыть ее большим количеством воды, затем обожженную поверхность тела смочить 5%-ным содовым раствором и смазать вазелином. Избыток воды обязателен, так как при смывании кислоты небольшим количеством воды ожог может усилиться вследствие выделения теплоты разбавления и нейтрализации серной кислоты раствором соды. При сильных ожогах после выполнения указанных мер необходимо обратиться к врачу. В цехе на видных местах должны быть установлены бачки с чистой водой или со слабым раствором соды. Чтобы исключить падение работающего в сборники или резервуары с серной кислотой, их следует закрывать крышками, а там, где это невозможно по техническим условиям, тщательно ограждать.

В контактном отделении следует соблюдать общие правила обращения с серной кислотой и поведения в атмосфере, загрязненной SO_2 и 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, расположенные после турбокомпрессора, работают под небольшим давлением, поэтому при негерметичности трубопроводов и аппаратов газы, содержащие SO_2 и SO_3 , могут проникать в рабочее помещение. В связи с этим необходимо строго следить за тем, чтобы была обеспечена герметичность всех аппаратов, а работающие в цехе имели противогазы. Прежде чем осматривать изнутри стальные сборники кислоты (и железнодорожные цистерны, в которых была кислота), нужно 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 взрывоопасные смеси.

Запрещается работа при отсутствии ограждения движущихся частей оборудования и обслуживающих площадок, перил на

лестницах и площадках. 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.

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 изолированными и сухие. Пользоваться переносными электрическими лампами напряжением более 12 В воспрещается. Включать и выключать электродвигатели можно только в исправных резиновых перчатках.

Большую опасность для человека представляет неосторожное обращение с токонесущими проводами и деталями в отделении электроочистки. 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 применяется в электрофильтрах, может сопровождаться смертельным исходом.

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 напряжением, не ремонтировать без специальной подготовки электрическое освещение и электродвигатели (эти работы выполняют только дежурные электромонтеры), включать электродвигатели только в резиновых перчатках. Все части электрофильтра и повысительно-выпрямительной подстанции, которые по ходу процесса могут быть под напряжением, должны тщательно заземляться.

Ремонт аппаратов и уход за ними следует проводить только после выключения тока и тщательной проверки заземления аппаратов. Категорически запрещено входить в помещение электрофильтров и выполнять там работы, пока не выключен ток. Все двери в помещения, где расположены аппараты и провода высокого напряжения (шинный коридор, помещение распределительного пункта и изоляторов), должны быть закрыты и снаб-

жены блокировкой, обеспечивающей снятие напряжения при открывании дверей.

При поражении электрическим током необходимо как можно скорее освободить пострадавшего от действия тока (отключить линию, которой коснулся пострадавший, или отсоединить его от токонесущих проводов). При этом необходимо помнить, что пострадавший находится под действием тока и сам 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 вызвать врача.

Правильная организация рабочего места — основа успешного ведения технологического процесса. Рабочее место должно соответствовать требованиям научной организации труда. На рабочем месте следует иметь набор исправных инструментов для периодического осмотра аппаратуры и наблюдения за ней. Кроме того, оно должно быть оснащено современными контрольно-измерительными приборами.

К работе в сернокислотных цехах допускаются лица, прошедшие медицинский осмотр и сдавшие техминимум, установленный для этого производства. Для каждого рабочего места должны быть разработаны инструкции по технике безопасности. Проверка знаний правил техники безопасности и инструкций производится не реже одного раза в полугодие для всех работающих.

ОРГАНИЗАЦИЯ ТРУДА И УПРАВЛЕНИЕ ПРОИЗВОДСТВОМ

Промышленное предприятие — первичное звено в промышленности. Оно связано с многочисленными другими предприятиями, которые снабжают его сырьем, материалами, топливом и т. д. В качестве посредников служат органы материально-технического снабжения и транспортные организации (рис. 13-1). Само предприятие поставляет свою продукцию потребителю через органы сбыта. Строительные организации принимают участие в расширении и реконструкции предприятия, а также обеспечивают строительство жилого фонда и культурных учреждений. Финансирование работ осуществляется через финансовые органы.

Научно-исследовательские и проектные организации решают проблемы, связанные с производством, и выполняют проектные разработки. Высшие, средние и специальные заведения обеспечивают предприятие квалифицированными кадрами.

Бесперебойное снабжение цеха материалами, топливом, электроэнергией, водой и т. п. является непременным условием

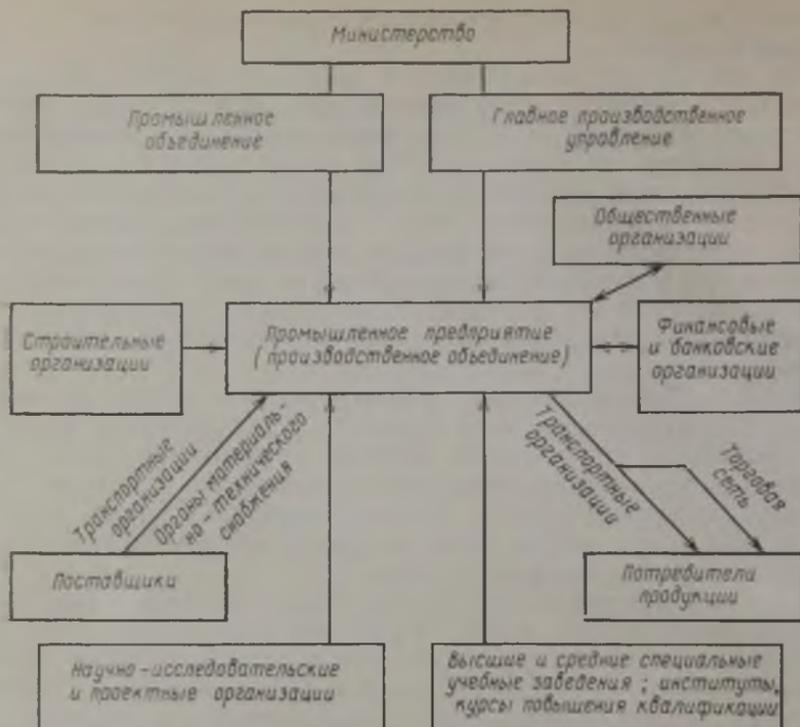


Рис. 13-1. Связь сернокислотного предприятия с другими организациями.

нормального ведения технологического процесса. Аппаратура, площадки, лестницы, переходы в цехе должны быть размещены так, чтобы создавались наилучшие условия для работы и удовлетворялись требования техники безопасности и охраны труда.

В каждой смене есть начальник смены, являющийся прямым помощником начальника цеха. Аппаратчики и рабочие цеха подчинены мастерам смены. Распоряжения начальника смены обязательны для всего персонала смены.

Поддержание аппаратуры в рабочем состоянии, обеспечение осмотра и своевременного текущего и капитального ремонта возложено на механика цеха, который подчиняется начальнику цеха. В ведении механика цеха находятся ремонтные бригады.

Начальнику цеха подчинены также начальник цеховой лаборатории со сменными лаборантами, осуществляющими контроль производства, заведующий по хозяйственной части цеха, счетоводы и нормировщики.

Вся организация производства и управления основывается на принципе единоначалия и обязательной сознательной трудовой дисциплины.

ОСНОВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ПРОИЗВОДСТВА

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.

В химической промышленности оборудование стареет, как правило, быстрее, чем в других отраслях, что объясняется не только моральным, но и физическим износом (вследствие повышенной коррозионной активности среды). В связи с этим своевременная и правильная организация ремонта оборудования способствует успешному ведению технологического процесса.

В промышленности действует система планово-предупредительного ремонта, которая включает капитальные и текущие ремонты. Под капитальным ремонтом подразумевают ремонт основного оборудования цеха через определенные промежутки времени, причем он связан с полной остановкой аппаратов, машин и всего цеха. В результате капитального ремонта работоспособность аппаратов, машин или цеха практически полностью восстанавливается. Капитальный ремонт производят за счет амортизационных отчислений.

Текущий ремонт предусматривает ремонт отдельных узлов и деталей, его проводят обычно без остановки предприятия.

ПЛАНИРОВАНИЕ ПРОИЗВОДСТВА

Предприятие, вырабатывающее серную кислоту, имеет следующие плановые показатели: 1) объем реализованной продукции, 2) основную номенклатуру продукции, 3) фонд заработной платы, 4) суммы 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. На основании планового задания завод разрабатывает план производственно-хозяйственной деятельности, который включает 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 определены расходные коэффициенты (сырья, энергии, воды) на 1 т продукции, технические показатели работы цеха (интенсивность аппаратуры, степень превращения, например, SO_2 в SO_3 , степень абсорбции и т. д.).

В плане по труду определен рост производительности труда и заработной платы. В нем указывается число рабочих, необходимых для выполнения плана, и фонд заработной платы этих рабочих.

План по себестоимости продукции включает смету производства, где подсчитана сумма 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 (на 1 т серной кислоты).

Глава 14

ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ

Экономичность — это основной показатель, характеризующий эффективность химического производства, поэтому экономическая подготовка специалистов является важнейшим элементом инженерного образования.

Три основных показателя характеризуют экономическую эффективность производства: удельные капитальные затраты, себестоимость продукции и производительность труда. Все эти показатели тесно связаны между собой и зависят главным образом от производительности сернокислотной системы (от единичной мощности) и от техники производства (технологической схемы процесса, его аппаратурного оформления и организации производства).

С увеличением производительности сернокислотной системы все эти показатели улучшаются, однако возможности использования этого весьма эффективного фактора ограничены.

В соответствии с общим развитием науки и техники улучшается и совершенствуется производство серной кислоты. Это обусловлено взаимной связью всех отраслей науки и техники, оказывающих существенное влияние друг на друга.

Капитальные затраты — это сумма всех затрат на строительство установки или предприятия. Строительство новой сернокислотной установки требует больших единовременных капитальных затрат, поэтому желательно, чтобы эти затраты были минимальными. Вместе с тем, применение новой более совершенной аппаратуры, кислотостойких материалов, автоматических методов контроля и регулирования связано с увеличением капитальных затрат, однако это обеспечивает уменьшение эксплуатационных затрат и снижение себестоимости продукции. Поэтому при проектировании все эти вопросы решаются с учетом конкретных условий строительства установки.

Удельные капитальные затраты являются более наглядным показателем, чем капитальные затраты, они получаются от деления общей стоимости сернокислотной установки на ее годовую производительность. Так, например, стоимость одной контактной

системы производительностью 360 тыс. т серной кислоты в год составляет 17 млн. руб., следовательно, удельные капитальные затраты будут равны $17 \cdot 10^6 : 36 \cdot 10^4 = 48,9$ руб. в год на 1 т продукции.

Ниже показано, что удельные капитальные затраты (в %) при работе контактных сернокислотных систем на различном сырье существенно различаются:

	В СССР	В США
Природная сера	100	100
Сероводород	108	130
Отходящие газы	167	125
Колчедан	208	200
Отработанные кислоты	—	185

Наиболее низкими являются затраты на получение контактной серной кислоты из природной серы. Однако, если учесть капитальные затраты на добычу серы, 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 нитки) удельные капитальные затраты снижаются.

На рис. 14-1 приведены данные об удельных капитальных затратах на контактную сернокислотную систему (одну технологическую нитку) в зависимости от ее суточной производительности. На основе этих данных получено уравнение

$$P = AM^{-0,4} \quad (14-1)$$

или

$$\lg P = \lg A - 0,4 \lg M \quad (14-2)$$

где P — удельные капитальные затраты, руб/(т·год); M — производительность контактной системы, т/год; A — коэффициент.

Из рис. 14-1 и уравнения (14-2) видно, что в координатах $\lg P - \lg M$ зависимость ($P=f(M)$) является прямолинейной. Это упрощает проведение сравнительных расчетов эффективности сернокислотных установок, работающих на различном сырье.

Чтобы получить значения коэффициента A , в уравнение (14-1) необходимо подставить данные, относящиеся к уже работающей контактной системе. Например, для СССР при получении серной кислоты из колчедана по классической схеме $M = 3,6 \cdot 10^5$ т/год; $P = 48,9$ руб/т продукции в год. Подставив эти значения в уравнение (14-1), находим $A = 8,2 \cdot 10^3$.

Из уравнения (14-1) следует, что при увеличении производительности контактной системы вдвое (от M_1 до $M_2 = 2M_1$) отношение удельных капитальных затрат составляет

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{AM_2^{-0,4}}{AM_1^{-0,4}} = \left(\frac{M_2}{M_1}\right)^{-0,4} = \left(\frac{1}{2}\right)^{0,4} = 0,76$$

т. е. удельные капитальные затраты снижаются на 24%.

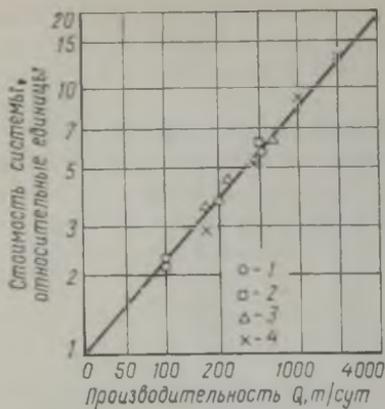


Рис. 14-1. Зависимость стоимости контактной системы от ее производительности:

1, 2, 4 — на сере; 3 — на колчедане.

Если же сернокислотная установка состоит из нескольких параллельных систем общей производительности M_1 , то удельные капитальные затраты на них будут выше, чем на одну систему производительностью M_1 , так как при наличии параллельных систем уменьшаются расходы на сооружение зданий, подъездных путей, водопроводных

линий, канализации и др. Например, в результате обработки некоторых проектных материалов получены следующие сравнительные данные:

Производительность установки, тыс. т/год	180	360	360	720
	(одна система)	(две системы)	(одна система)	(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 даже несколько) параллельные системы. В таком случае представляется возможным отключать отдельные аппараты для ремонта без остановки всего производства, а газ направлять в аппараты работающей системы. Однако эти соображения не подтверждены надежными данными. Вместе с тем полученный за последние годы опыт работы одиночных контактных систем высокой производительности показывает, что при использовании сырья постоянного состава, качественного изготовлении оборудования, а также при поддержании устойчивого технологического режима нет необходимости в кратковременных остановках системы. Остановка же системы на длительное время производится через 2—3 года работы; во время такой остановки все оборудование тщательно осматривается и в случае необходимости ремонтируется.

При получении серной кислоты контактным методом из колчедана и отходящих газов одной из наиболее дорогостоящих стадий является стадия очистки (табл. 14-1), где используется громоздкая, сложная и дорогая аппаратура.

Себестоимость — денежное выражение затрат в данном предприятии на изготовление и сбыт единицы продукции. В себестоимость продукции включаются все затраты, производимые в

Таблица 14-1. Капитальные затраты (в %) в отделениях производства контактной серной кислоты из различного сырья

Отделение	Колчедан	Отходящие газы	Сера	Сероводород
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

процессе ее производства. Эти затраты подразделяются на основные производственные расходы и накладные расходы.

К основным расходам относятся расходы на сырье и его подготовку (например, на колчедан и его дробление), на электроэнергию, воду, пар, а также заработная плата производственным рабочим.

В накладные расходы (цеховые) входят заработная плата цеховой администрации и служащих, расходы на охрану труда и технику безопасности, отопление и освещение цеха, содержание лабораторий, ремонт и содержание в исправности аппаратуры и вспомогательного оборудования и т. д.

Заводская себестоимость продукции складывается из общих расходов за вычетом стоимости побочных продуктов.

В табл. 14-2 приведены элементы себестоимости 1 т серной кислоты (в пересчете на 100% H_2SO_4), получаемой контактным методом.

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 учитывать и сравнивать расходы колчедана с различным содержанием серы и влаги, количество сырья пересчитывают на сухой колчедан, содержащий 45% серы, и определяют расходный коэффициент этого условного колчедана (Приложение X).

Так, если на выработку 22 000 т серной кислоты израсходовано 20 000 т колчедана, содержащего 3% влаги и 42% серы, то расходный коэффициент можно определить следующим образом.

Обожжено сухого колчедана

$$\frac{20\,000(100 - 3)}{100} = 19\,400 \text{ т}$$

Таблица 14-2. Элементы себестоимости 1 т серной кислоты (100% H_2SO_4), получаемой контактными методом (По данным одного из заводов)

Элементы	Из колчедана		Из серы	
	Количество	Стоимость, руб.	Количество	Стоимость, руб.
Колчедан (45% S), т	0,816	10,78	—	—
Сера природная, т	—	—	0,344	23,82
Контактная масса, кг	0,13	0,13	0,13	0,13
Электроэнергия, кВт·ч	100	1,46	85	1,24
Вода, м ³	50	0,34	72	0,55
Зарплата с начислениями	—	0,44	—	0,42
Амортизационные отчисления	—	3,17	—	7,20
Цеховые расходы	—	2,45	—	1,73
Общезаводские расходы	—	1,51	—	1,37
Побочные продукты (пар, селен)	—	-1,86	—	-1,74
Заводская себестоимость	—	18,40	—	34,72
Внепроизводственные расходы	—	0,65	—	0,44
Полная себестоимость	—	19,07	—	35,16

что в пересчете на сухой колчедан, содержащий 45% серы, составляет

$$\frac{19\,400 \cdot 42}{45} = 18\,100 \text{ т}$$

Отсюда расходный коэффициент колчедана составит:

$$\frac{18\,100}{22\,000} = 0,823$$

Если бы всю серу, содержащуюся в колчедане, можно было превратить в диоксид серы, 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 процессе 0,76—0,82 т. Это расхождение обусловлено потерями серы на различных стадиях процесса, например в печном отделении часть серы не сгорает, а остается в огарке. В очистном отделении часть диоксида серы теряется вследствие его растворения в промывной и сушильной кислотах. В контактном отделении в результате неполного превращения (менее 100%) часть диоксида серы не окисляется в SO_3 и удаляется в атмосферу с отходящими газами. В абсорбционном отделении триоксид серы не полностью поглощается в моногидратном абсорбере. Возможны также механические потери кислоты во время перекачивания, хранения, розлива и т. д.

Ниже приведены примерные потери серы (в % от количества S в колчедане) на контактных заводах при расходном коэф-

фициенте 0,810 т сухого 45⁰/₀-ного колчедана:

С огарком	2,0
В очистном отделении	0,5
Неполнота контактирования	1,0
Прочие	3,3
<hr/>	
Всего	6,8
Использование серы, %	93,2
<hr/>	
Итого	100,0

Нерасшифрованные (прочие) потери серы могут быть значительно снижены при устранении утечек газа в печном и промывном отделениях, ликвидации пропусков газа в теплообменниках, уменьшении потерь в холодильниках кислоты и др.

Из табл. 14-2 видно, что стоимость колчедана составляет наибольшую статью расхода (более 50⁰/₀ заводской себестоимости), поэтому очень важно как можно полнее сжигать серу в печах и снижать содержание ее в огарке, обеспечивать высокую степень превращения SO₂, более полную абсорбцию SO₃ и т. д.

Снижение расходных коэффициентов дает большую экономию, поэтому для уменьшения себестоимости необходимо стремиться к снижению потерь в процессе получения серной кислоты, полнее использовать электроэнергию, уменьшать гидравлическое сопротивление системы и т. д.

Несоблюдение норм технологического режима приводит к большим потерям и, следовательно, к увеличению себестоимости продукции. Так, если аппаратчик поздно обнаружит снижение концентрации SO₂ в газе на входе в контактные аппараты, оптимальный температурный режим их работы нарушится и степень превращения понизится. Следовательно, уменьшится выработка серной кислоты и увеличится расходный коэффициент колчедана, что приведет к повышению себестоимости серной кислоты.

То же наблюдается в случае неисправности оборудования. Например, при несвоевременном проведении планово-предупредительного ремонта может остановиться нагнетатель или насос, подающий кислоту на орошение моногидратного абсорбера. В обоих случаях это приведет к остановке производства и к повышению себестоимости серной кислоты. Себестоимость также увеличится при несвоевременной подаче колчедана в печь, образовании тумана в абсорбере, большой влажности газа, несоблюдении температурного режима и др. Приведенные примеры показывают, что любое отклонение от норм технологического режима приводит к повышению себестоимости серной кислоты.

Себестоимость серной кислоты существенно зависит от вида перерабатываемого сырья, так как стоимость серы в различном сырье неодинакова. Например, стоимость 1 т серы в колчедане в 2 раза ниже, чем в природной сере; стоимость серы в отхо-

дящих газах металлургической промышленности вообще не учитывается.

Влияние типа сырья на себестоимость сказывается также в том, что технологическая схема и ее аппаратное оформление различны при работе на различном сырье. Так, при использовании природной серы отпадает необходимость промывки газа, а при сжигании сероводорода не нужны промывка и осушка газа, благодаря чему уменьшаются затраты на переработку сырья.

Себестоимость серной кислоты зависит и от многих других факторов: удаленности сернокислотного завода от источников сырья, стоимости воды, электроэнергии и др.

С увеличением производительности сернокислотной системы себестоимость продукции понижается, так как при этом уменьшаются амортизационные расходы, повышается производительность труда, снижаются расходы на содержание оборудования и т. д. Себестоимость серной кислоты снижается также при увеличении интенсивности аппаратуры.

Важным показателем процесса производства серной кислоты является стоимость переработки сырья, в нее включаются все расходы за исключением стоимости сырья. Стоимость переработки непрерывно снижается по мере усовершенствования технологической схемы производства, улучшения ее аппаратного оформления, снижения расходных коэффициентов, увеличения производительности системы и т. д. Стоимость переработки — основной показатель, характеризующий техническую оснащенность и организацию производства.

Приближенная зависимость себестоимости от мощности сернокислотных установок выражается уравнением

$$S = BM^{-0,2} \quad (14-3)$$

или

$$\lg S = \lg B - 0,2 \lg M_1 \quad (14-4)$$

где S — себестоимость серной кислоты, руб/т; B — коэффициент.

Из этих уравнений с помощью расчета нетрудно получить (так же, как это было сделано для определения соотношения P_2/P_1), что при увеличении мощности сернокислотной системы в два раза себестоимость снижается на 13%.

Более полным показателем экономической эффективности производства является доход, т. е. прибыль, полученная предприятием. Естественно, что задача производства состоит в получении максимального дохода; значение этого показателя выражается уравнением

$$D = \Pi(C - S) \quad (14-5)$$

где D — доход, руб/год; Π — производительность, т/год; C — цена продукта, руб/т.

Из уравнения (14-5) видно, что предприятие может увеличить доход за счет снижения себестоимости продукции и повышения производительности установок (этим объясняется стрем-

ление предприятий увеличивать выпуск продукции на существующем оборудовании). В настоящее время еще нет надежных приемов для установления зависимости себестоимости от самых разнообразных параметров, поэтому на практике в большинстве случаев устанавливают оптимальные показатели работы отдельных узлов, составляющих химическое производство, и прежде всего работы реакционного узла, в котором осуществляются химические превращения. В большинстве случаев этот узел и определяет экономическую эффективность всего производства.

Себестоимость серной кислоты обычно ниже оптовой цены на серную кислоту:

Кислота серная	Оптовая цена	
	за 1 т в натуре, руб.	за 1 тонно-процент, коп.
Контактная техническая (92,5% H ₂ SO ₄)	29,60	32
Контактная улучшенная техническая (92,5—94,0% H ₂ SO ₄)		
сорт А	34,40	37
сорт Б	31,40	33
Олеум (18,5% SO ₃ , или 104,16% H ₂ SO ₄)	35,10	34
Олеум улучшенный для производства капролактама (20% SO ₃ , или 104,5% H ₂ SO ₄)	39,80	38
Олеум высокопроцентный (65% SO ₃ , или 114,62% H ₂ SO ₄)	99,70	87
Аккумуляторная (92,0—94,0% H ₂ SO ₄)		
сорт А	42,20	45
сорт Б	35,00	38
Промывная техническая (65% H ₂ SO ₄)	16,90	26
Башенная техническая (75% H ₂ SO ₄)	21,00	28
Контактная регенерированная техническая (91,0% H ₂ SO ₄)	20,40	22
Обработанная (от 45 до 86% H ₂ SO ₄)	От 4,75 до 12,0	От 10 до 14

Производительность труда выражается количеством продукции, вырабатываемой рабочим в единицу времени, или количеством рабочего времени, затрачиваемого на производство единицы продукции.

Производительность труда является одним из важнейших показателей, характеризующих совершенство химико-технологического процесса. Она сильно возрастает при повышении единичной мощности промышленных установок. Так, расчеты и практика показывают, что при увеличении мощности сернокислотной системы (одной технологической линии) в 2 раза производительность труда увеличивается на 60—80%. Такое соотношение обусловлено тем, что при внедрении механизации и автоматического контроля и регулирования процесса нет существенной разницы в обслуживании большого или малого производственного агрегата, так как наблюдение за протекающим процессом ведется с помощью одинаковых приборов. С увеличением размеров аппаратов затраты труда возрастают лишь при ремонте этих аппаратов, а также при их пуске и остановке.

Таким образом, с увеличением единичной мощности установки все показатели, характеризующие экономическую эффектив-

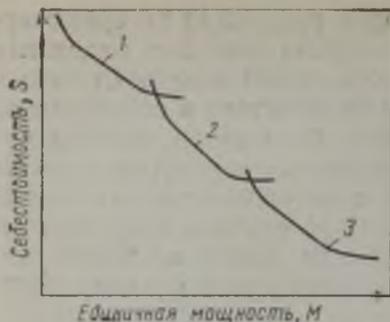


Рис. 14-2. Зависимость себестоимости от единичной мощности при различных способах оформления процесса (1—3).

ность производства, улучшаются: снижаются удельные капитальные затраты и себестоимость продукции, а производительность труда повышается. Именно поэтому в решениях XXV и XXVI съездов КПСС имеется специальное указание о необходимости увеличения единичных мощностей промышленных установок. Однако мощность нового производства имеет строго определенное оптимальное значение, зависящее от многих факторов: от потребности в вырабатываемом продукте в районе строительства предприятия, от возможности изготовления аппаратуры большой мощности, от стоимости перевозки сырья и получаемого продукта и др.

Кроме того, опыт показывает, что метод химического производства (как и любого другого производства) стабилен на протяжении некоторого промежутка времени. На продолжительность этого периода оказывают влияние факторы, которые в начале не играли особой роли. Прежде всего, для очень мощных установок требуется оборудование уникальных размеров, например, реакторы высотой до 100 м, массой до 600 т, диаметром свыше 3 м. Аппараты таких размеров не вписываются в существующие транспортные стандарты, в результате чего приходится разрабатывать и строить специальные средства доставки (суда, баржи, автомобильные составы и др.), что повышает удельные капитальные затраты и себестоимость продукции.

В связи с этим на определенной стадии развития производства улучшение его экономических показателей может быть достигнуто за счет принципиально нового технологического оформления процесса (с применением повышенного давления, замены воздуха кислородом, применения плазмы, радиационных излучений и др.). Новый метод будет стабилизирован в следующем промежутке времени (рис. 14-2) и приведенные закономерности, выражающие зависимость удельных капитальных затрат и себестоимости от единичной мощности производственного агрегата, будут справедливы (но могут изменяться коэффициенты A и B).

В начальный период эксплуатации новой технологии ее технико-экономические показатели могут быть ниже, чем по старой технологии, но в дальнейшем эти показатели улучшатся (см. рис. 14-2).

Наличие сложной зависимости экономической эффективности от различных факторов обусловило необходимость составления технико-экономического доклада (ТЭД) до разработки проекта

химического предприятия или отдельного производства. В ТЭД соответствующими расчетами устанавливают оптимальную мощность предприятия и некоторые другие показатели, закладываемые в проект.

Новые условия планирования и экономического стимулирования широко внедрены в настоящее время во всех отраслях народного хозяйства, в том числе и в производстве серной кислоты. Эти условия предусматривают всемерное укрепление хозяйственного расчета главным образом по трем направлениям:

1) расширение производственной самостоятельности предприятия и его структурных подразделений;

2) усиление экономической ответственности предприятия и цехов за итоги хозяйственной деятельности;

3) усиление материальной заинтересованности работников в результатах своего труда.

Ранее каждое предприятие имело ряд плановых показателей, необходимость выполнения которых создавало определенные сложности. Например, плановыми показателями для предприятий химической промышленности были объем валовой продукции и ее себестоимость, численность работающих, производительность труда, фонд заработной платы и др.

В новых условиях основное внимание направлено на усиление экономической ответственности предприятия, поэтому для предприятия установлены три оценочных показателя: а) объем реализованной продукции; б) уровень рентабельности; в) фонд заработной платы.

Объем реализованной продукции определяется стоимостью этой продукции за отчетный период по установленным оптовым ценам. Уровень рентабельности характеризуется отношением прибыли предприятия к стоимости производственных фондов (стоимость основного оборудования, зданий и сооружений, транспортных средств и др.) и к затратам на оборотные средства (сырье, материалы, запасные части, инструмент и др.). В новых условиях такие показатели, как себестоимость продукции, производительность труда, численность работающих и некоторые другие, планируются предприятиями самостоятельно.

Материальная заинтересованность работающих достигается путем поощрения, выдаваемого из материального фонда, образующегося в результате отчислений от прибыли. Последние установлены нормативами для определенных групп заводов. При этом создаются условия для стимулирования низовых звеньев хозрасчета (цехи, смены, бригады и др.).

Опыт работы сернокислотной промышленности убедительно подтверждает высокую эффективность принятых условий планирования и экономического стимулирования.

1. СВОЙСТВА СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Содержание, %		Плотность при 20 °С, кг/м ³	Теплоемкость при 20 °С, Дж/(г·°С)	Температура, °С	
H ₂ SO ₄	SO ₃ (общ)			кристалли- зации	кипения
1	0,816	1004,9	4,15	-0,3	100,2
2	1,633	1011,6	4,11	-0,6	100,4
3	2,45	1018,3	4,06	-1,4	100,6
4	3,265	1025,0	4,02	-1,5	100,8
5	4,08	1031,7	3,98	-2,0	101,0
6	4,90	1038,5	3,94	-2,6	101,2
7	5,71	1045,3	3,90	-3,1	101,4
8	6,53	1052,2	3,86	-3,6	101,6
9	7,35	1059,1	3,83	-4,2	102,8
10	8,16	1066,1	3,79	-4,7	102,0
11	8,98	1073,1	3,75	-5,3	102,2
12	9,80	1080,2	3,71	-6,0	102,4
13	10,61	1087,4	3,68	-6,7	102,7
14	11,43	1094,7	3,64	-7,6	102,9
15	12,25	1102,0	3,60	-8,5	103,1
16	13,06	1109,4	3,57	-9,4	103,4
17	13,88	1116,8	3,53	-10,3	103,6
18	14,69	1124,3	3,50	-11,4	103,8
19	15,51	1131,8	3,46	-12,5	104,1
20	16,33	1139,4	3,43	-13,8	104,4
21	17,14	1147,1	3,40	-15,2	104,6
22	17,96	1154,8	3,36	-16,8	104,9
23	18,78	1,1626	—	-18,4	105,2
24	19,59	1,1704	—	-20,2	105,5
25	20,41	1,1783	3,26	-22,0	105,9
26	21,22	1,1862	—	-24,2	106,3
27	22,04	1,1942	—	-26,5	106,6
28	22,86	1,2023	—	-29,0	107,0
29	23,67	1,2104	—	-31,9	107,4
30	24,49	1,2185	3,10	-35,0	107,9
31	25,31	1,2267	—	-38,0	108,3
32	26,12	1,2349	—	-41,0	108,8
33	26,94	1,2432	—	-46,8	109,0
34	27,75	1,2525	—	-52,1	109,9
35	28,57	1,2599	2,95	-57,7	110,5
36	29,39	1,2684	—	-63,5	111,1
37	30,20	1,2769	—	-70,4	111,7
38	31,02	1,2855	—	-72,2	112,4
39	31,84	1,2941	—	-67,8	113,1
40	32,65	1,3028	2,81	-63,6	113,9
41	33,47	1,3116	—	-59,2	114,7
42	34,28	1,3205	—	-55,6	115,6
43	35,10	1,3294	—	-52,2	116,5
44	35,92	1,3384	—	-49,6	117,4
45	36,73	1,3476	2,67	-46,7	118,4
46	37,55	1,3569	—	-44,1	119,5
47	38,37	1,3663	—	-41,6	120,6
48	39,18	1,3758	—	-39,3	121,8
49	40,00	1,3854	—	-37,3	123,1
50	40,82	1,3951	2,53	-35,5	124,4

Содержание, %		Плотность при 20 °С, кг/м ³	Теплоемкость при 20 °С, Дж/(г·°С)	Температура, °С	
H ₂ SO ₄	SO ₃ (общ)			кристалли- зации	кипения
51	41,63	1,4049	—	—33,9	125,8
52	42,45	1,4148	—	—32,3	127,2
53	43,26	1,4248	—	—31,0	128,7
54	44,08	1,4350	—	—30,0	130,4
55	44,90	1,4453	2,40	—29,3	132,0
56	44,71	1,4557	—	—28,8	133,8
57	46,53	1,4662	—	—28,3	135,7
58	47,35	1,4768	—	—28,4	137,6
59	48,16	1,4875	—	—28,7	139,6
60	48,98	1,4983	2,28	—29,3	141,8
61	49,79	1,5091	—	—30,1	144,0
62	50,61	1,5200	—	—31,4	146,4
63	51,43	1,5310	—	—33,0	148,8
64	52,24	1,5421	—	—35,3	151,4
65	53,06	1,5533	2,16	—36,7	154,1
66	53,88	1,5646	—	—37,1	156,8
67	54,69	1,5760	—	—37,9	159,7
68	55,51	1,5874	—	—39,1	162,8
69	56,53	1,5989	—	—41,0	165,9
70	57,14	1,6105	2,05	—42,0	169,2
71	57,96	1,6221	—	—40,6	176,2
72	58,78	1,6338	—	—39,9	176,2
73	59,59	1,6456	—	—39,5	179,9
74	60,41	1,6574	—	—36,2	183,8
75	61,22	1,6692	1,94	—29,5	187,8
76	62,04	0,6810	—	—22,2	191,2
77	62,86	1,6927	—	—15,5	196,2
78	63,67	1,7043	—	—9,5	200,7
79	64,49	1,7158	—	—5,0	205,4
80	65,30	1,7272	1,82	—0,1	210,2
81	66,12	1,7383	—	3,3	215,2
82	66,94	1,7491	—	5,9	220,4
83	67,75	1,7594	—	7,5	225,7
84	68,57	1,7693	—	8,5	231,3
85	69,39	1,7786	1,72	8,0	237,1
86	70,20	1,7872	—	6,0	243,0
87	71,02	1,7951	—	4,6	249,2
88	71,84	1,8022	—	2,1	255,5
89	72,65	1,8087	—	—1,4	262,1
90	73,47	1,8144	1,62	—5,5	268,9
91	74,28	1,8195	1,60	—11,5	275,8
92	75,10	1,8240	1,58	—17,5	283,2
93	75,92	1,8279	1,56	—27,0	290,6
94	76,73	1,8312	1,54	—31,9	298,4
95	77,55	1,8337	1,52	—22,6	306,3
96	78,36	1,8355	1,50	—12,6	314,5
97	79,18	1,8363	1,48	—7,0	323,0
98	80,00	1,8365	1,46	—0,7	332,4
99	80,81	1,8342	1,44	4,5	318,0
100	81,63	1,8305	1,42	10,37	296,2

II. СВОЙСТВА ОЛЕУМА

Содержание, %			Плотность при 20 °С, кг/м ³	Теплоемкость при 20 °С, Дж/(г·°С)	Температура, °С	
SO ₃ (своб.)	SO ₃ (общ.)	H ₂ SO ₄			кристал- лизации	кипения
0	81,63	100	1830,5	1,42	10,37	296,2
1	81,81	100,225	1833,5	—	9,6	287,3
2	82,00	100,45	1836,6	1,42	8,7	278,7
3	82,18	100,68	1839,7	—	7,7	270,3
4	82,36	100,90	1842,9	1,42	6,6	262,6
5	82,52	101,12	1846,1	—	5,4	255,1
6	82,73	101,36	1849,3	1,42	4,1	247,8
7	82,92	101,58	1852,5	—	2,8	240,8
8	83,10	101,80	1855,8	1,42	1,5	234,0
9	83,29	102,03	1859,1	—	0	227,3
10	83,47	102,25	1862,4	1,42	-1,5	220,9
11	83,67	102,48	1865,8	—	-2,9	214,7
12	83,83	102,70	1869,1	1,42	-4,5	208,6
13	84,02	102,92	1872,5	—	6,0	202,8
14	84,20	103,15	1875,9	—	-7,5	197,1
15	84,39	103,38	1879,3	1,42	-9,3	191,6
16	84,57	103,60	1882,7	—	-9,0	186,3
17	84,75	103,82	1886,4	—	-5,8	181,1
18	84,94	104,05	1889,9	—	-2,8	176,1
19	85,12	104,28	1893,3	—	-0,1	171,3
20	85,30	104,50	1896,8	1,42	2,5	166,6
21	85,49	104,72	1900,2	—	5,0	162,1
22	85,67	104,95	1903,7	—	7,4	157,7
23	85,85	105,18	1907,1	—	9,8	153,5
24	76,04	105,40	1910,5	—	11,9	149,4
25	86,22	105,62	1913,9	1,43	13,7	145,5
26	86,41	105,85	1917,3	—	15,5	141,7
27	86,58	106,08	1920,6	—	17,1	138,0
28	86,77	106,30	1924,0	—	18,7	134,4
29	86,95	106,52	1927,3	—	20,3	131,0
30	87,14	106,75	1930,7	1,44	21,8	127,7
31	87,33	106,98	1933,8	—	23,3	124,5
32	87,51	107,20	1937,0	1,44	24,7	121,5
33	87,69	107,42	1940,3	—	26,1	118,5
34	87,87	107,65	1943,4	1,45	27,5	115,6
35	88,06	107,88	1946,4	—	28,7	112,9
36	88,24	108,10	1949,4	1,46	30,0	110,2
37	88,42	108,32	1952,4	—	31,1	107,7
38	88,61	108,55	1955,3	1,47	32,1	105,2
39	88,80	108,78	1958,1	—	33,1	102,9
40	88,98	109,00	1961,1	1,48	33,7	100,0
41	89,16	109,22	1963,7	—	34,3	98,4
42	89,34	109,45	1966,5	1,49	34,6	96,3
43	89,53	109,68	1969,1	—	34,9	94,4
44	89,71	109,90	1971,7	—	35,0	92,4
45	89,90	110,12	1974,2	1,52	35,0	90,5
46	90,09	110,35	1976,6	1,53	34,9	88,7
47	90,27	110,58	1978,9	—	34,5	87,0
48	90,45	110,80	1981,2	1,55	33,8	85,3
49	90,63	111,02	1983,4	—	32,8	83,7
50	90,82	111,25	1985,5	1,57	31,7	82,2
51	91,01	111,48	1987,5	—	30,3	80,7
52	91,19	111,70	1989,4	—	28,8	79,3
53	91,37	111,92	1991,2	—	26,9	78,0

Содержание, %			Плотность при 20 °С, кг/м ³	Теплоемкость при 20 °С, Дж/(г·°С)	Температура, °С	
SO ₂ (своб.)	SO ₂ (общ.)	H ₂ SO ₄			кристал- лизации	кипения
54	91,54	112,15	1993,0	—	24,8	76,7
55	91,74	112,38	1994,6	1,65	22,6	75,4
56	91,92	112,60	1996,1	—	19,9	74,2
57	92,10	112,82	1997,5	—	17,2	73,0
58	92,98	113,05	1998,9	—	14,1	71,9
59	92,47	113,28	1999,9	—	10,8	70,8
60	92,65	113,50	2001,2	1,75	7,6	69,8
61	92,83	113,72	2002,0	—	3,9	68,8
62	93,02	113,95	2003,0	—	1,2	67,2
63	93,21	114,18	2002,9	—	0,35	66,9
64	93,39	114,40	2002,9	—	-0,7	66,0
65	93,57	112,62	2002,8	1,86	-0,35	65,2
66	93,75	114,85	2002,8	—	1,45	64,4
67	93,94	115,08	2002,7	—	2,3	63,6
68	94,12	115,30	2002,7	—	3,7	62,8
69	94,30	115,52	2002,6	—	4,9	62,0
70	94,49	115,75	2002,5	2,00	6,1	61,3
71	94,67	115,98	2002,4	—	7,0	60,5
72	94,85	116,20	2002,3	—	8,2	59,9
73	95,03	116,42	2002,2	—	9,5	59,3
74	95,22	116,65	2001,9	—	10,8	58,6
75	95,41	116,88	2001,3	2,15	12,0	58,0
76	95,60	117,10	2000,4	—	13,2	57,4
77	95,78	117,33	1999,2	—	14,3	56,8
78	95,96	117,55	1997,9	—	15,3	56,2
79	96,14	117,78	1996,4	—	16,15	55,6
80	96,32	118,00	1994,7	2,31	16,9	55,0
81	96,51	118,22	1993,0	—	17,5	54,5
82	96,69	119,45	1990,9	—	18,1	53,9
83	96,88	118,68	1988,8	—	18,5	53,4
84	97,06	118,90	1986,4	—	18,8	52,8
85	97,24	119,12	1983,6	2,46	19,1	52,3
86	97,43	119,35	1980,8	—	19,3	51,8
87	97,61	119,58	1977,8	—	19,4	51,3
88	97,80	119,80	1974,5	—	19,4	50,7
89	97,98	120,02	1971,2	—	19,4	50,2
90	98,16	120,25	1967,8	2,60	19,3	49,7
91	98,35	120,48	1963,8	—	19,2	49,2
92	98,53	120,70	1959,9	—	19,0	48,7
92	98,72	120,92	1955,7	—	18,8	48,2
94	98,90	121,15	1951,2	—	18,6	47,7
95	99,08	121,38	1946,7	2,68	18,4	47,2
96	99,27	121,60	1941,9	—	18,1	46,7
97	99,45	121,82	1936,9	—	17,8	46,2
98	99,64	122,05	1931,5	—	17,5	45,7
99	99,82	122,28	1926,0	—	17,2	45,2
100	100,0	122,50	1920,3	2,70	16,8	44,7

Примечание. Во многих случаях количество олеума пересчитывают на 100%-ную серную кислоту. Для таких пересчетов массу олеума следует умножить на коэффициент, который получают делением чисел, помещенных в третьей графе таблицы на 100.

Пример. Для олеума, содержащего 20% SO₂ (своб), коэффициент пересчета равен $\frac{104,5}{100} = 1,045$. Следовательно, 120 т такого олеума соответствуют $120 \cdot 1,045 = 125,4$ т 100%-ной серной кислоты.

III. ОБЩЕЕ ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ НАД СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ И ОЛЕУМОМ

Концентрация H_2SO_4 , %	Общее давление насыщенных паров (Па) при температуре (в °С)												
	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200			
0	2328	7089	$1,98 \cdot 10^4$	$4,72 \cdot 10^4$	10^5	—	—	—	—	—	—	—	—
10	2208	7035	$1,90 \cdot 10^4$	$4,44 \cdot 10^4$	$9,58 \cdot 10^4$	—	—	—	—	—	—	—	—
20	2048	6464	$1,77 \cdot 10^4$	$4,18 \cdot 10^4$	$9,01 \cdot 10^4$	—	—	—	—	—	—	—	—
30	1756	5546	$1,54 \cdot 10^4$	$3,63 \cdot 10^4$	$7,84 \cdot 10^4$	—	—	—	—	—	—	—	—
40	1323	4229	$1,16 \cdot 10^4$	$2,81 \cdot 10^4$	$7,46 \cdot 10^4$	—	—	—	—	—	—	—	—
50	825	2700	7714	$1,9 \cdot 10^4$	$4,34 \cdot 10^4$	$8,93 \cdot 10^4$	—	—	—	—	—	—	—
55	589	1968	5720	$1,44 \cdot 10^4$	$3,36 \cdot 10^4$	$6,94 \cdot 10^4$	—	—	—	—	—	—	—
60	381	1310	3900	10^4	$2,36 \cdot 10^4$	$5,01 \cdot 10^4$	10^5	—	—	—	—	—	—
65	214	752	2474	6251	$1,52 \cdot 10^4$	$3,34 \cdot 10^4$	$6,98 \cdot 10^4$	—	—	—	—	—	—
70	96	366	1213	3458	8911	$2,03 \cdot 10^4$	$4,42 \cdot 10^4$	—	—	—	—	—	—
75	37	152	529	1596	4256	$1,02 \cdot 10^4$	$2,30 \cdot 10^4$	—	—	—	—	—	—
80	11,2	51	200	634	7849	7730	$1,14 \cdot 10^4$	$8,84 \cdot 10^4$	—	—	—	—	—
85	3,5	16,6	72,7	235	717	1930	$2,30 \cdot 10^4$	$4,71 \cdot 10^4$	$9,11 \cdot 10^4$	—	—	—	—
90	0,67	3,6	16,0	59	198	557	$1,14 \cdot 10^4$	$2,51 \cdot 10^4$	$5,03 \cdot 10^4$	$2,25 \cdot 10^4$	—	—	—
95	—	0,27	1,73	8,1	31,5	106	4830	$1,09 \cdot 10^4$	$2,25 \cdot 10^4$	7850	$1,60 \cdot 10^4$	—	—
98,3	$2,66 \cdot 10^{-2}$	0,13	0,67	2,66	9,3	29,3	1490	3680	7850	2135	4880	—	—
$5SO_2$ (своб.)	—	—	234	705	2260	4260	86,5	864	472	215	1032	—	—
10	—	133	492	1460	3590	9580	9440	$1,93 \cdot 10^4$	$3,66 \cdot 10^4$	$8,46 \cdot 10^4$	$6,66 \cdot 10^4$	—	—
15	—	266	984	2920	7980	1,97 · 10 ⁴	$2,25 \cdot 10^4$	$4,36 \cdot 10^4$	$9,20 \cdot 10^4$	—	—	—	—
20	106	439	1596	5190	1,42 · 10 ⁴	$3,55 \cdot 10^4$	$8,06 \cdot 10^4$	—	—	—	—	—	—
25	200	771	2926	9440	$2,54 \cdot 10^4$	$6,34 \cdot 10^4$	—	—	—	—	—	—	—
30	266	1210	4790	$1,53 \cdot 10^4$	—	—	—	—	—	—	—	—	—
35	479	2000	7850	$2,54 \cdot 10^4$	—	—	—	—	—	—	—	—	—
65	$1,13 \cdot 10^4$	$3,92 \cdot 10^4$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
100	$3,36 \cdot 10^4$	$7,98 \cdot 10^4$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Примечание. Значения, приведенные в таблице, рассчитаны по уравнению (1-5) с использованием коэффициентов, указанных на стр. 17.

IV. ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПОПРАВКИ К ПЛОТНОСТИ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ И ОЛЕУМА

Плотность при 20 °С, кг/м ³	Поправка при изменении температуры на 1 °С	Плотность при 20 °С, кг/м ³	Поправка при изменении температуры на 1 °С
1010,0	0,2	1420,0	0,8
1040,0	0,3	1560,0	0,9
1070,0	0,4	1700,0	1,0
1110,0	0,5	1770,0	1,1
1150,0	0,6	1840,0	1,0
1220,0	0,7	1870,0	1,1
		1930,0	1,2

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 1601 кг/м³, находим сначала из Приложения IV поправку для близкой плотности кислоты: при 1560 кг/м³ эта поправка составляет 0,9. При разности температур 50—20=30 °С общая поправка равна 0,9·30=27. Следовательно, плотность кислоты при 20 °С будет 1601+27=1628 кг/м³. Затем из Приложения I находим соответствующую концентрацию кислоты, которая составляет 71,5%.

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 1826 кг/м³. Из приложения IV находим поправку на 1 °С, составляющую 1,0. Для разности температур 40—20=20 °С общая поправка составит 1,0·20=20. Следовательно, плотность 92,5%-ной серной кислоты при 40 °С будет 1826—20=1806 кг/м³.

V. ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ H₂SO₄ НАД РАСТВОРАМИ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Температура, °С	Давление паров (Па) при концентрации кислоты (в %)				
	85	90	93	95	98
0	1,46·10 ⁻⁴	3,32·10 ⁻⁴	8,1·10 ⁻⁴	1,33·10 ⁻³	2,8·10 ⁻³
20	7,45·10 ⁻⁴	2,79·10 ⁻³	6,7·10 ⁻³	1,1·10 ⁻²	2,1·10 ⁻²
40	8,38·10 ⁻³	1,86·10 ⁻²	4,12·10 ⁻²	6,5·10 ⁻²	0,13
60	4,39·10 ⁻²	9,04·10 ⁻²	2,1·10 ⁻¹	0,33	0,64
80	0,19	0,39	0,88	1,13	2,66
100	0,71	1,5	3,2	4,9	9,20
120	2,26	4,4	9,8	15,4	28,4
140	6,5	12,8	27,3	41,4	78,6
160	17	32,5	70,2	110	198
180	41	77,0	157	269	462
200	92	170	368	565	1000
220	193	352	758	1160	2040
240	382	690	1460	2250	3980

Концентрация H ₂ SO ₄ , %	Давление паров H ₂ SO ₄ (Па) при температуре (в °С)				
	100	120	140	160	180
75	1,1·10 ⁻²	7,9·10 ⁻²	0,46	2,2	9,9
80	5,7·10 ⁻²	0,32	1,6	6,2	22,6

Примечание. Для вычисления содержания H₂SO₄ (в г/м³ при нормальных условиях) в насыщенных парах серной кислоты надо приведенные в таблице величины умножить на 4,32·10⁻², а для вычисления содержания в % (объемн.), надо эти величины разделить на 10³.

VI. УДЕЛЬНАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ И ОЛЕУМА

Концентрация H_2SO_4 , %	Электропроводность, Ом ⁻¹ .см ⁻¹	Коэффициенты в уравнении (1-8)		Концентрация H_2SO_4 , %	Электропроводность, Ом ⁻¹ .см ⁻¹	Коэффициенты в уравнении (1-8)		Концентрация H_2SO_4 , %	Электропроводность, Ом ⁻¹ .см ⁻¹	Коэффициенты в уравнении (1-8)		Концентрация H_2SO_4 , %	Электропроводность, Ом ⁻¹ .см ⁻¹	Коэффициенты в уравнении (1-8)	
		$\alpha \cdot 10^4$	$\beta \cdot 10^6$			$\alpha \cdot 10^4$	$\beta \cdot 10^6$			$\alpha \cdot 10^4$	$\beta \cdot 10^6$			$\alpha \cdot 10^4$	$\beta \cdot 10^6$
5	0,2085	160	-97	83	0,0989	283	163	1	0,0200	314	234	15	0,0285	314	234
10	0,3915	160	-97	84	0,0979	277	161	2	0,0221	320	259	20	0,0210	320	259
15	0,5432	150	-54	85	0,0980	274	151	3	0,0240	346	250	25	0,0138	346	250
20	0,6527	150	-54	86	0,0992	273	150	4	0,0255	—	—	30	0,0113	—	—
25	0,7171	150	-54	87	0,1010	276	143	5	0,0269	—	—	36	0,0082	—	—
30	0,7388	—	—	88	0,1033	285	139	6	0,0276	—	—	40	0,0039	—	—
35	0,7243	—	—	89	0,1055	298	140	7	0,0280	—	—	45	0,0018	—	—
40	0,6800	—	—	90	0,1076	—	—	8	0,0284	—	—	50	0,0008	—	—
45	0,6164	—	—	91	0,1093	—	—	9	0,0288	—	—	55	0,00015	—	—
50	0,5405	—	—	92	0,1102	—	—	10	0,0272	—	—	60	—	—	—
55	0,4576	—	—	93	0,1096	—	—	15	0,0285	—	—	65	—	—	—
60	0,3726	—	—	94	0,1071	—	—	20	0,0210	—	—	70	—	—	—
65	0,2905	230	76	95	0,1025	—	—	25	0,0138	—	—	75	—	—	—
70	0,2157	256	103	96	0,0941	—	—	30	0,0113	—	—	80	—	—	—
75	0,1522	291	165	97	0,0815	—	—	36	0,0082	—	—	85	—	—	—
78	0,1238	323	214	98	0,0687	—	—	40	0,0039	—	—	90	—	—	—
80	0,1105	—	—	99	0,0389	—	—	45	0,0018	—	—	95	—	—	—
81	0,1055	—	—	100	0,0135	—	—	50	0,0008	—	—	100	—	—	—
82	0,1015	—	—	—	—	—	—	60	0,00015	—	—	—	—	—	—

VII. ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ СМЕШЕНИЯ ЖИДКОГО SO₃ С ВОДОЙ

Концентрация образующейся кислоты, %	Количество выделяющегося тепла (кДж/моль SO ₃) при температуре (в °С)					
	15	20	40	60	80	100
80 H ₂ SO ₄	124	125	129	133	136	141
85	116	117	121	125	129	133
90	109	110	114	118	121	126
95	99	100	105	108	112	116
98	92,5	93,4	97,6	101	105	109
99,3	89,6	90,4	94,6	98,4	102	106
100	87,9	88,8	92,9	96,7	100	105
3,2 SO ₃ (своб.)	85,5	86,4	90,0	94,4	98,0	103,8
10	80,2	81,0	84,7	88,5	92,6	96,5
20	72,0	73,0	76,3	80,5	84,0	88,6
30	63,8	63,8	68,3	71,6	75,5	77,5
40	55,5	56,2	59,5	63,0	65,7	69,2
50	44,9	50,0	53,3	56,2	—	—
80	20,1	20,5	22,2	—	—	—

Примечание. Для пересчета данных таблицы в кДж/кг SO₃ их нужно умножить на коэффициент 12,5.

Пример 1. Определить количество тепла Q₁ и Q₂, выделяющегося при смешении 10 кг SO₃ и 4,42 кг воды при 20 °С.

Концентрация образующейся кислоты

$$C_1 = \frac{10 \cdot 100}{10 + 1,97} = 83,47\% \text{ SO}_3, \text{ или } 10\% \text{ H}_2\text{SO}_4 \text{ (изб)}$$

$$C_2 = \frac{10 \cdot 100}{10 + 4,42} = 63,39\% \text{ SO}_3, \text{ или } 85\% \text{ H}_2\text{SO}_4$$

По табл. VII тепловой эффект смешения 1 моль составляет соответственно 81,0 и 117 кДж/моль, следовательно

$$81,0 \cdot 12,5 = 1010 \text{ кДж/кг}$$

$$117 \cdot 12,5 = 1460 \text{ кДж/кг}$$

Отсюда

$$Q_1 = 1010 \cdot 10 = 10,1 \text{ МДж}$$

$$Q_2 = 1460 \cdot 10 = 14,6 \text{ МДж}$$

Пример 2. Определить количество тепла, выделяющегося при разбавлении 100%-ной серной кислоты до концентрации 80% H₂SO₄ при 40 °С.

По таблице для 100%-ной и 80%-ной кислоты тепловой эффект смешения составляет соответственно 92,9 и 129 кДж/моль H₂SO₄. Теплоту разбавления Q кислоты со 100 до 80% H₂SO₄ можно определить как разность между этими количествами тепла:

$$Q = 129 - 92,9 = 36,1 \text{ кДж/моль H}_2\text{SO}_4$$

$$Q = 36,1 \cdot 12,5 = 451 \text{ кДж/кг SO}_3$$

По уравнению (1-10) при C₁=81,63% SO₃ и C₂=65,30% SO₃ находим

$$M_1 = \frac{100 - 81,63}{81,63} = 0,225; \quad M_2 = \frac{100 - 65,30}{65,30} = 0,531$$

Подставив эти значения в уравнение (1-9), получаем H₁=1147 кДж/кг H₂=1570 кДж/кг

$$Q = Q_2 - Q_1 = 1570 - 1147 = 423 \text{ кДж/кг}$$

По данным рис. 1-11 находим Q=346 кДж/кг H₂SO₄ или Q=346·1,225=423 кДж/кг SO₃.

Пример 3. Определить по уравнению (1-13) количество тепла, выделяющегося при смешении 10 кг 93%-ной серной кислоты (C₁=75,92% SO₃) и 7,9 кг 20%-ного олеума (C₂=85,30% SO₃) при 60 °С. Количество SO₃ в серной кислоте и олеуме

$$n_1 = 10 \cdot 0,7592 = 7,592 \text{ кг};$$

$$n_2 = 7,9 \cdot 0,853 = 6,739 \text{ кг}$$

Концентрация кислоты после смешения

$$C_3 = \frac{(7,592 + 6,739) \cdot 100}{10 + 7,9} = 80,0\% \text{ SO}_3$$

По таблице имеем

$$Q_1 = 113,9 \cdot 12,5 = 1423 \text{ кДж/кг}$$

$$Q_2 = 80,5 \cdot 12,5 = 1006 \text{ кДж/кг}$$

$$Q_3 = 101 \cdot 12,5 = 1260 \text{ кДж/кг}$$

Подставив полученные значения в уравнение (1-13), получаем

$$Q_{\text{см}} = Q_3 (n_1 + n_2) - Q_1 n_1 - Q_2 n_2$$

$$Q_{\text{см}} = 1260 (7,592 + 6,739) - 1423 \cdot 7,592 - 1006 \cdot 6,739 = 474 \text{ кДж}$$

VIII. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНАЯ ТЕПЛОТА РАСТВОРЕНИЯ В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ И ОЛЕУМЕ

Приведенные в Приложениях I—III данные соответствуют условиям, когда количество растворителя велико и его концентрация в результате растворения SO₃ или воды изменяется незначительно.

1. Теплота растворения жидкого SO₃ в серной кислоте и олеуме

Концентрация образующейся кислоты, %	Количество выделяющегося тепла (кДж/моль) при температуре (в °С)					
	15	20	40	60	80	100
80 H ₂ SO ₄	87,9	87,9	92,5	96,3	100	104
85	77,0	77,9	82,1	85,8	89,6	95,9
90	67,0	67,8	72,0	75,3	79,5	83,8
95	56,1	56,9	61,1	64,9	68,7	72,9
98	48,6	49,4	53,6	57,4	61,1	62,8
99,3	44,0	44,8	49,0	52,8	56,5	60,7
100	22,0	22,8	27,0	30,8	34,5	38,7
3,2 SO ₃ (своб)	21,1	22,0	25,4	28,6	32,3	35,8
10	19,0	19,9	23,2	26,5	29,8	33,1
20	16,5	17,3	20,3	23,2	26,2	29,2
30	13,8	14,5	16,7	18,9	21,2	23,4
40	11,1	11,5	13,0	14,7	16,3	17,9
50	6,00	6,24	7,16	8,12	—	—
80	1,84	1,88	2,05	—	—	—

Примечание. Для пересчета данных из кДж/моль SO₃ в кДж/кг SO₃ их нужно умножить на коэффициент 12,5.

2. Теплота растворения воды в олеуме

Концентрация образующейся кислоты в расчете на SO ₃ (своб), %	Количество выделяющегося тепла (кДж/моль H ₂ O) при температуре (в °С)					
	15	20	40	60	80	100
3,2	67,0	67,0	67,4	67,8	68,2	68,7
10	69,5	69,5	69,9	70,3	70,8	71,1
20	72,4	72,4	73,3	74,5	75,4	76,2
30	76,2	76,6	78,7	80,4	82,3	84,2
40	80,4	81,2	84,2	87,1	90,0	92,9
50	92,1	92,4	97,6	102	—	—
80	108	111	118	—	—	—

Примечание. Для пересчета данных из кДж/моль H₂O в кДж/кг H₂O их нужно умножить на коэффициент 55,6.

3. Теплота растворения воды в серной кислоте при 15 °С:

Концентрация образующейся кислоты, % H ₂ SO ₄	Количество выделяющегося тепла, кДж/моль H ₂ O	Концентрация образующейся кислоты, % H ₂ SO ₄	Количество выделяющегося тепла, кДж/моль H ₂ O
80	15,3	98	39,8
85	20,0	99,3	44,0
90	25,9	100	65,9
95	33,5		

Пример 1. Определить количество тепла Q_1 , выделяющегося при растворении 10 кг SO₂ в большом количестве 98%-ной серной кислоты при 60 °С (например, в моногидратном абсорбере, где концентрация кислоты в результате растворения SO₂ изменяется незначительно).

По табл. VIII.1. дифференциальная теплота растворения составляет 57,4 кДж/моль SO₂, или $57,4 \cdot 12,5 = 717,5$ кДж/кг SO₂. Тогда $Q_1 = 717,5 \cdot 10 = 7175$ кДж.

Пример 2. Определить количество тепла Q_2 , выделяющегося при растворении 10 кг воды в большом количестве 20%-ного олеума при 40 °С.

По табл. VIII.2 дифференциальная теплота растворения воды составляет 73,3 кДж/моль H₂O, или $73,3 \cdot 55,6 = 4075$ кДж/кг H₂O.

При растворении 10 кг воды выделится тепла:

$$Q_2 = 4075 \cdot 10 = 40750 \text{ кДж, или } 40,8 \text{ МДж}$$

IX. РАСТВОРИМОСТЬ ДИОКСИДА СЕРЫ В РАСТВОРАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ И ОЛЕУМА (При давлении SO₂ в газе 10⁵ Па)

Концентрация H ₂ SO ₄ , %	Растворимость SO ₂ , г/100 г кислоты при температуре (в °С)								
	0	10	15	20	30	40	50	80	100
10	20,0	13,8	11,35	9,52	6,86	5,0	3,88	1,81	1,23
20	18,6	12,6	10,20	8,43	6,12	4,5	3,46	1,62	1,10
30	17,3	11,2	9,05	7,35	5,37	4,0	3,04	1,42	0,98
40	15,8	10,0	7,90	6,26	4,63	3,5	2,62	1,23	0,85
50	14,5	8,7	6,75	5,18	3,89	2,9	2,20	1,04	0,73
55	13,6	8,2	6,18	4,63	3,52	2,7	1,99	0,94	0,67
60	12,9	7,5	5,60	4,09	3,15	2,4	1,78	0,85	0,61
65	12,2	7,0	5,03	3,55	2,78	2,1	1,57	0,75	0,54
70	11,4	6,3	4,45	3,01	2,41	1,8	1,36	0,66	0,48
75	10,8	5,7	3,88	2,46	2,04	1,5	1,15	0,56	0,42
80	10,3	5,1	3,30	1,92	1,66	1,2	0,94	0,46	0,36
85	9,4	4,6	2,73	1,38	1,29	1,0	0,73	0,37	0,30

Концентрация H ₂ SO ₄ , масс. %	Концентрация SO ₂ (своб) в олеуме, масс. %	Растворимость SO ₂ , г/100 г кислоты и олеума при температуре (в °С)			Концентрация SO ₂ (своб) в олеуме, масс. %	Растворимость SO ₂ , г/100 г олеума при 0 °С
		20	40	60		
90	—	3,04	1,61	0,95	25	6,53
95	—	3,62	1,88	1,06	30	6,56
100	—	3,88	2,21	1,47	40	9,53
95	5	4,64	2,43	1,52	50	12,09
90	10	4,79	2,69	1,58	60	16,92
85	15	5,49	2,97	1,63	70	22,45
80	20	5,96	3,25	1,68	80	(30,0)

Примечание. В приближенных расчетах можно принять, что растворимость пропорциональна давлению SO₂; поэтому для нахождения растворимости при давлении, отличающемся от 0,1 МПа, приведенные в таблице величины следует умножить на $10 p_{SO_2}$ (где p_{SO_2} — парциальное давление SO₂, МПа).

X. ХАРАКТЕРИСТИКА НАСАДОК

Виды насадок	Размеры элементов насадки, мм	Удельная поверхность, м ² /м ³	Свободный объем, м ² /м ³	Насыпная плотность, кг/м ³
<i>Правильно уложенная насадка</i>				
Керамические кольца	50×50×5	110	0,735	650
	80×80×8	80	0,72	670
	100×100×10	60	0,72	670
Спиральные кольца	75×75	140	0,59	930
	100×75	100	0,6	900
	150×150	65	0,67	750
Кольца с перегородками	75×75	135	0,44	1250
	100×100	105	0,58	940
	150×150	65	0,52	1070
Пропеллерная	100×100	82	0,8	465
	1500×150	57	0,8	545
<i>Беспорядочно засыпанная насадка</i>				
Керамические кольца	10×10×1,5	440	0,7	700
	15×15×2	330	0,7	690
	25×25×3	200	0,74	530
	35×35×4	140	0,78	530
	50×50×5	90	0,785	530

XI. ПЕРЕСЧЕТ РАСХОДА УСЛОВНОГО КОЛЧЕДАНА (СУХОЙ, 45% S) ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ 1 Т Н₂SO₄ 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
0,730	99,5	0,825	88,0	0,920	79,0
0,735	98,9	0,830	87,6	0,925	78,5
0,740	98,2	0,835	87,0	0,930	78,0
0,745	97,5	0,840	86,5	0,935	77,6
0,750	96,9	0,845	86,0	0,940	77,2
0,755	96,1	0,850	85,5	0,945	76,9
0,760	95,5	0,855	85,0	0,950	76,5
0,765	94,9	0,860	84,5	0,955	76,1
0,770	94,3	0,865	84,0	0,960	75,7
0,775	93,7	0,870	83,5	0,965	75,4
0,780	93,1	0,875	83,0	0,970	75,0
0,785	92,5	0,880	82,5	0,975	74,5
0,790	92,0	0,885	82,1	0,980	74,1
0,795	91,4	0,890	81,6	0,985	73,8
0,800	90,8	0,895	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:

$$P = \frac{72,65}{I}$$

где P — расходный коэффициент условного колчедана, т; I — использование серы, %.

Для пересчета 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 содержится 41% серы и 4% влаги, 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 $I = 89,5\%$.

ХII. КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ $SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons SO_3 + Q$

$t, ^\circ C$	Константа равновесия K_p , Па ^{-0,5}	$t, ^\circ C$	Константа равновесия K_p , Па ^{-0,5}	$t, ^\circ C$	Константа равновесия K_p , Па ^{-0,5}
400	1,392	470	0,283	535	$8,30 \cdot 10^{-2}$
405	1,228	475	0,255	540	$7,62 \cdot 10^{-2}$
410	1,086	480	0,234	545	$7,00 \cdot 10^{-2}$
415	0,961	485	0,209	550	$6,44 \cdot 10^{-2}$
420	0,853	490	0,190	555	0,060
425	0,758	495	0,172	560	0,055
430	0,675	500	0,156	565	$5,04 \cdot 10^{-2}$
435	0,602	505	0,142	570	$4,65 \cdot 10^{-2}$
440	0,538	510	0,130	575	$4,30 \cdot 10^{-2}$
445	0,482	515	0,118	580	$3,98 \cdot 10^{-2}$
450	0,432	520	0,108	585	$3,69 \cdot 10^{-2}$
455	0,387	525	$9,98 \cdot 10^{-2}$	590	$3,42 \cdot 10^{-2}$
460	0,348	530	$9,06 \cdot 10^{-2}$	595	$3,12 \cdot 10^{-2}$
465	0,314			600	$2,95 \cdot 10^{-2}$

ХIII. РАВНОВЕСНАЯ СТЕПЕНЬ ПРЕВРАЩЕНИЯ ДЛЯ ГАЗОВОЙ СМЕСИ, ПОЛУЧЕННОЙ ПРИ СЖИГАНИИ КОЛЧЕДАНА И СЕРЫ В ВОЗДУХЕ*

$t, ^\circ C$	При обжиге колчедана			При сжигании серы		
	$a=0,07$ $b=0,11$	$a=0,08$ $b=0,09$	$a=0,010$ $b=0,067$	$a=0,08$ $b=0,13$	$a=0,10$ $b=0,11$	$a=0,12$ $b=0,09$
400	0,992	0,990	0,984	0,993	0,991	0,988
410	0,990	0,988	0,980	0,991	0,989	0,984
420	0,987	0,984	0,974	0,988	0,986	0,980
430	0,983	0,980	0,968	0,985	0,982	0,975
440	0,979	0,975	0,961	0,981	0,977	0,969
450	0,975	0,969	0,952	0,977	0,972	0,962
460	0,969	0,963	0,942	0,971	0,966	0,954
470	0,962	0,954	0,930	0,965	0,958	0,944
480	0,954	0,945	0,917	0,958	0,949	0,933
490	0,944	0,934	0,902	0,949	0,939	0,920
500	0,934	0,921	0,886	0,939	0,928	0,906
510	0,921	0,907	0,868	0,928	0,915	0,890
520	0,907	0,891	0,848	0,915	0,900	0,873
530	0,891	0,874	0,826	0,900	0,883	0,853
540	0,874	0,854	0,803	0,883	0,865	0,833
550	0,855	0,833	0,779	0,866	0,845	0,810
560	0,834	0,810	0,754	0,846	0,823	0,786

t, °C	При обжиге колчедана			При сжигании серы		
	a=0,07 b=0,11	a=0,08 b=0,09	a=0,010 b=0,067	a=0,08 b=0,13	a=0,10 b=0,11	a=0,12 b=0,09
570	0,811	0,785	0,727	0,824	0,800	0,761
580	0,787	0,759	0,699	0,801	0,775	0,735
590	0,761	0,732	0,671	0,776	0,749	0,708
600	0,734	0,704	0,642	0,750	0,722	0,680
610	0,706	0,675	0,613	0,723	0,694	0,651
620	0,676	0,645	0,583	0,695	0,665	0,622

* a — начальное содержание SO₂ в газе; b — начальное содержание O₂, объемные доли.

XIV. СОСТАВ ГАЗА НА ОТДЕЛЬНЫХ СТАДИЯХ ПРОИЗВОДСТВА СЕРНОЙ КИСЛОТЫ КОНТАКТНЫМ МЕТОДОМ

(на 1 т H₂SO₄ без учета потерь)

1. Классический процесс на колчедане (x=0,98)

Состав	После печей		Перед су- шильной башней		Перед кон- тактным ап- паратом		После кон- тактного ап- парата		После абсорб- ционного отделения	
	объемн. %	м ³	объемн. %	м ³	объемн. %	м ³	объемн. %	м ³	объемн. %	м ³
SO ₂	13,76	245	11,0	245	7,50	245	0,16	5	0,16	5
SO ₃	0,10	2	—	—	—	—	7,64	240	—	—
O ₂	1,95	35	5,70	126	11,10	364	7,76	244	8,41	244
H ₂ O	5,08	90	4,70	104	0,01	0,3	0,01	0,3	—	—
N ₂ и др.	79,11	1409	76,60	1755	81,40	2651	84,44	2651	91,43	2651
	100,00	1781		2230		3260		3140		

2. Классический процесс на колчедане с двойным контактированием* (x=0,995)

Состав	После печей		Перед 1-й стадий кон- тактирова- ния		После 1-й стадий кон- тактирова- ния		Перед 2-й стадий кон- тактирова- ния		После 2-й стадий кон- тактирова- ния		После абсорбцион- ного отделе- ния	
	объемн. %	м ³	объемн. %	м ³	объемн. %	м ³	объемн. %	м ³	объемн. %	м ³	объемн. %	м ³
SO ₂	13,76	245	10,00	245	1,67	25	1,17	25	0,05	1	0,05	1
SO ₃	0,10	2	—	—	9,40	220	—	—	1,14	24	—	—
O ₂	1,95	35	7,96	195	3,63	85	4,01	85	2,61	73	3,35	73
H ₂ O	5,08	90	0,01	0,2	0,01	0,2	—	—	—	—	—	—
N ₂ и др.	79,11	1409	82,04	2010	85,90	2010	94,82	2010	96,20	2010	96,60	2010
	100,00	1781		2450		2340		2120		2108		2084

* Поверхность теплообменников в контактном отделении 25 м²/(т·сут).

3. Процесс с двойным контактированием на сере* ($x_1=0,9$; $x_{общ}=0,995$)

Состав	Перед контактнм аппаратом		После 1-й стадии контактирования		Перед 2-й стадией контактирования		Отходящие газы	
	объемн. %	м ³	объемн. %	м ³	объемн. %	м ³	объемн. %	м ³
SO ₂	10	225	1,1	23	1,2	23	0,05	1
SO ₃	—	—	9,4	202	—	—	—	—
O ₂	11	248	6,8	147	7,6	147	7,11	136
N ₂	79	1777	82,7	1777	91,2	1777	92,84	1777
	100	2250	100	2149	100	1947	100	1914

* Без учета потерь. Поверхность теплообменников в контактном отделении 11 м²/(т·сут).

ХV. СВОЙСТВА ГАЗОВ

1. Физические константы

Газы	Молекулярная масса	Плотность (при нормальных условиях), кг/м ³	Температура кипения, °С	Растворимость в воде при 15 °С, л/л	Коэффициент диффузии, м ² /с	
					в воздухе $D \cdot 10^4$ при 0 °С, 105 Па	в воде $D \cdot 10^6$ при 20 °С
Азот	28,013	1,251	-195,8	0,017	0,122	0,0019
Азотистый ангидрид N ₂ O ₃	76,012	1,447	4 (разл.)	Образует HNO ₃	—	—
Аммиак	17,031	0,771	-33,35	795	0,198	0,0018
Водород	2,016	0,090	-252,8	0,019	—	—
Водяной пар	18,015	0,597 (100 °С, 1 атм)	—	—	0,22	—
Воздух	28,98	1,293	-192	0,02	—	—
Диоксид азота NO ₂	46,006	2,055	21,3 (разл.)	Образует HNO ₃	—	—
Диоксид серы SO ₂	64,064	2,926	-10	47,28	0,122	—
Диоксид углерода CO ₂	44,010	1,977	-78,5	1,0	0,136	0,0018
Кислород	31,999	1,429	-183	0,034	0,175	0,0021
Оксид азота N ₂ O	44,013	1,978	-88,5	0,778	—	—
Оксид азота NO	30,006	1,340	-151,8	0,051	—	—
Оксид азота N ₂ O ₄	92,012	1,512	26 (при -10 °С)	Образует HNO ₃	—	—
Сероводород	34,080	1,539	-60,7	2,91	—	0,0016
Триоксид серы SO ₃	80,064	3,572	44,75	Образует H ₂ SO ₄	0,094	—

2. Средняя объемная теплоемкость от 0 до $t^{\circ}\text{C}$
(на 1 м^3 газа, приведенного к нормальным условиям)

Температура, $^{\circ}\text{C}$	Теплоемкость, $\text{кДж}/(\text{м}^3 \cdot ^{\circ}\text{C})$						
	N_2	O_2	H_2O (пар)	сухой воздух c_c	влажный воздух c_B	CO_2	SO_2
0	1,290	1,306	1,491	1,300	1,323	1,620	1,733
100	1,300	1,319	1,503	1,306	1,327	1,721	1,813
200	1,300	1,336	1,516	1,310	1,336	1,809	1,918
300	1,306	1,357	1,537	1,319	1,344	1,880	1,955
400	1,319	1,382	1,557	1,331	1,357	1,943	2,018
500	1,331	1,403	1,583	1,344	1,369	2,005	2,068
600	1,344	1,436	1,608	1,357	1,386	2,060	2,114
700	1,357	1,453	1,629	1,372	1,398	2,106	2,152
800	1,369	1,465	1,662	1,386	1,411	2,152	2,181
900	1,382	1,482	1,687	1,398	1,428	2,190	2,215
1000	1,394	1,491	1,712	1,411	1,440	2,227	2,223
1100	1,407	1,503	1,742	1,424	1,453	2,261	2,261
1200	1,415	1,511	1,851	1,436	1,461	2,290	2,278

Примечание. Теплоемкость влажного воздуха c_B вычислена при влагосодержании $\alpha=10$ г/кг сухого воздуха и отнесена к 1 м^3 сухого воздуха при нормальных условиях. При другом влагосодержании α (в г/кг) теплоемкость влажного воздуха вычисляют по формуле

$$c_B = c_c + 0,0016\alpha c_{\text{H}_2\text{O}}$$

где $c_{\text{H}_2\text{O}}$ — теплоемкость водяного пара, $\text{кДж}/(\text{м}^3 \cdot ^{\circ}\text{C})$.

3. Удельная теплоемкость c [$\text{кДж}/(\text{кг} \cdot ^{\circ}\text{C})$], вязкость μ (Па·с) и теплопроводность λ [$\text{кДж}/(\text{м} \cdot \text{ч} \cdot ^{\circ}\text{C})$] газов и паров

Газ (пар)		Температура, $^{\circ}\text{C}$								
		0	100	200	300	400	500	600	700	800
Азот	c	1,038	1,044	1,051	1,050	1,093	1,113	1,139	1,160	1,181
	μ	16,6	20,8	24,6	28,0	31,1	33,9	36,6	39,0	41,3
	λ	0,0181	0,0236	0,0285	0,0333	0,0376	0,0414	0,0447	0,0476	0,050
Водяной пар	c	1,859	1,892	1,964	2,001	2,064	2,131	2,202	2,273	2,345
	μ	8,5	12,3	16,1	19,8	23,2	26,6	29,9	33,1	36,1
	λ	0,0120	0,0178	0,0241	0,0322	0,0408	0,0503	0,0604	0,0726	0,0852
Воздух	c	1,002	1,009	1,026	1,047	1,068	1,093	1,114	1,135	1,156
	μ	17,1	21,8	25,9	29,4	32,8	35,7	38,4	41,1	43,7
	λ	0,0181	0,0238	0,0291	0,0341	0,0386	0,0426	0,0462	0,0493	0,0522
Диоксид углерода	c	0,816	0,912	0,922	1,055	1,110	1,156	1,193	1,223	1,248
	μ	13,8	18,4	22,6	26,4	29,9	33,2	36,2	38,1	41,8
	λ	0,0109	0,0169	0,0229	0,0290	0,0350	0,0407	0,0460	0,0510	0,0557
Кислород	c	0,917	0,934	0,961	0,996	1,026	1,047	1,068	1,084	1,101
	μ	19,2	24,4	29,0	33,1	36,9	40,3	43,5	46,5	49,3
	λ	0,0183	0,0244	0,0302	0,0356	0,0408	0,0452	0,0500	0,0540	0,0576
Оксид азота	c	0,950	0,934	1,010	1,034	1,055	1,080	1,097	1,114	1,135
	μ	18,0	22,9	26,8	30,6	34,0	37,0	40,0	42,8	45,3
	λ	0,0153	0,0203	0,0246	0,0283	0,0322	0,0355	0,0388	0,0416	0,0442
Сернистый ангидрид	c	0,607	0,662	0,712	0,754	0,783	0,808	0,825	0,837	0,850
	μ	12,1	16,1	20,0	23,8	27,5	31,3	35,0	38,6	42,1
	λ	0,0062	0,0091	0,0123	0,0157	0,0191	0,0228	0,0266	0,0304	0,0343
Сероводород	c	0,996	1,034	1,080	1,126	1,184	1,231	1,276	1,326	1,365
	μ	11,7	16,1	20,1	24,1	27,3	30,4	33,5	36,5	39,3
	λ	0,0089	0,0122	0,0153	0,0183	0,0208	0,0231	0,0212	0,0278	0,0298

XVI. ДАВЛЕНИЕ p НАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ ВОДЫ

Температура, °C	Давление паров, Па	Содержание воды во влажном газе, г/м ³	Температура, °C	Давление паров, Па	Содержание воды во влажном газе, г/м ³
0	610,4	4,85	31	4481	32,02
1	656,6	5,20	32	4753	33,78
2	705,7	5,56	33	5029	35,62
3	757,8	5,95	34	5319	37,55
4	8,133	6,363	35	5621	39,55
5	8722	6,80	36	5940	41,66
6	934,8	7,26	37	6274	43,87
7	1001	7,75	38	6624	46,16
8	1072	8,27	39	6990	48,56
9	1148	8,82	40	7374	51,06
10	1228	9,42	41	7777	53,68
11	1312	10,01	42	8198	56,41
12	1402	10,66	43	8638	59,24
13	1497	11,40	44	9099	62,21
14	1598	12,07	45	9582	65,30
15	1705	12,83	46	10084	68,42
16	1817	13,63	47	10611	71,86
17	1937	14,48	48	11159	75,34
18	2063	15,37	49	11733	75,51
19	2196	16,30	50	12332	82,84
20	2337	17,25	51	12957	86,67
21	2486	18,327	52	13609	90,76
22	2643	19,42	53	14290	95,00
23	2808	20,56	54	14998	99,4
24	2983	21,77	55	15734	104,0
25	3167	23,03	56	16502	108,7
26	3360	24,36	57	17305	113,7
27	3564	25,75	58	18142	117,9
28	3779	27,21	59	19009	124,1
29	4004	28,84	60	19928	129,7
30	4242	30,34			

Примечание. Для $t > 60$ °C ($T > 333,1$ К) приближенно

$$\lg p \text{ (Па)} = 10,9652 - 2220,3/T$$

Содержание воды во влажном газе (в г/м³)

$$q = 0,803 \frac{p}{760-p} \cdot \frac{273,1}{273,1+t}$$

XVII. ПРЕДЕЛЬНО-ДОПУСТИМЫЕ КОНЦЕНТРАЦИИ (ПДК)* ГАЗОВ, ПАРОВ и ПЫЛИ

Вещества	В воздухе рабочей зоны производственных помещений, мг/м ³	В атмосферном воздухе населенных мест	
		максимальная разовая, мг/м ³	среднесуточная, мг/м ³
Аммиак	20	—	—
Минеральная и растительная пыль, не содержащая SiO ₂ и токсических веществ	10	0,5	0,15
Мышьяковый и мышьяковистый ангидриды	0,3	—	0,003
Мышьяковистый водород	0,3	—	—
Оксиды азота (в пересчете на N ₂ O ₃)	5	0,3	0,1
Оксид углерода	20	6	1
Пыль цемента, глины, минералов и их смесей, не содержащая свободной SiO ₂	6	—	—
Пыль пентоксида ванадия	0,5	—	0,003
Ртуть металлическая	0,01	—	0,0003
Свинец и его неорганические соединения	0,01	—	—
Селен аморфный	2	—	—
Селенистый ангидрид	0,1	—	—
Серная кислота, серный ангидрид	1	0,3	0,1
Сернистый ангидрид	10	0,5	0,15
Сероводород	10	0,008	0,008
Теллур	0,01	—	—
Фосфорный водород	1	0,15	0,05
Фтористый водород	0,5	0,03**	0,01**
Хлор	1	0,1	0,03
Хлористый водород и соляная кислота (в пересчете на HCl)	5	0,05	0,015

* Санитарные нормы проектирования промышленных предприятий, СН-245-63. Госиздат литературы по строительству, архитектуре и строительным материалам, М., 1963.

** Фторсодержащие соединения.

ЛИТЕРАТУРА

Общая литература

- Амелин А. Г. Технология серной кислоты. М., Химия, 1971.
 Амелин А. Г. Теоретические основы образования тумана при конденсации пара. М., Химия, 1972.
 Гладушко В. И. Производство серной кислоты. Киев, Техника, 1966.
 Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. М., Химия, 1978.
 Куни Д., Левенциль О. Промышленное псевдоожиднение. М., Химия, 1976.
 Левенциль О. Инженерное оформление химических процессов. Пер. с англ. М., Химия, 1969.
 Малин К. М. и др. Технология серной кислоты. М., Госхимиздат, 1950.
 Общая химическая технология./Под ред. А. Г. Амелина. М., Химия, 1977.

Общая химическая технология./Под ред. И. П. Мухленова. М., Высшая школа, 1977.

Общие основы химической технологии. Пер. с польск./Под ред. П. Г. Романкова. Л., Химия, 1977.

Плановский А. Н., Рамм В. М., Каган С. З. Процессы и аппараты химической технологии. М., Химия, 1967.

Рамм В. М. Абсорбция газов. М., Химия, 1976.

Расчеты по технологии неорганических веществ./Под ред. М. Е. Позина. Л., Химия, 1977.

Справочник серноокислителя./Под ред. К. М. Малина. М., Химия, 1971.

К первой части

Авдеева А. В. Газовая сера. М., Госхимиздат, 1950.

Воробьева Г. Я. Коррозионная стойкость материалов в агрессивных средах химически производств. М., Химия, 1967.

Климов И. Я., Удыма П. Г., Молоканов А. В., Горяинова А. В. Химическое оборудование в коррозионностойком исполнении. М., Машиностроение, 1970.

Крылов В. Н., Вильк Ю. Н. Углеродистые материалы и их применение в химической промышленности. М., Химия, 1965.

Кудрявцев А. А. Химия и технология селена и теллура. М., Высшая школа, 1961 (Введение и гл. VI).

Малахов А. И., Андреев Н. Х. Конструкционные материалы химической аппаратуры. М., Химия, 1978.

Розенкноп З. П. Извлечение двуокиси серы из газов. М., Госхимиздат, 1952; Специальные цистерны и вагоны для перевозки химических и нефтехимических продуктов. Справочник. М., НИИТЭхим, 1968.

Ко второй части

Алиев М. А., Голик Л. Е. Электрооборудование и режим питания электрофильтров. М., Энергия, 1971.

Амелин А. Г., Штейнгарт Г. М., Бородастова З. Б., Осмулькевич В. А. — Бюлл. цветной металлургии ЦНИИ. 1960, № 7, с. 33—35.

Смирнов В. И., Тихонов А. И. Обжиг медных руд и концентратов. М., Металлургия, 1966.

Терновская А. Н., Коренберг Я. П. Обжиг серного колчедана в кипящем слое. М., Химия, 1971.

Ужов В. Н., Мягков Б. И. Очистка промышленных газов фильтрами. М., Химия, 1970.

Ужов В. Н., Вальдберг А. Ю. Очистка газов мокрыми фильтрами. М., Химия, 1972.

Шварцштейн В. В., Кузьмин Г. А. Получение сернистого газа из элементарной серы. М., Химия, 1972.

К третьей части

Амелин А. Г. Производство серной кислоты по методу мокрого катализа. М., Госхимиздат, 1960.

Боресков Г. К. Катализ в производстве серной кислоты. М., Госхимиздат, 1954.

Боресков Г. К., Буянов Р. Я., Иванов А. А. Исследование кинетики окисления двуокиси серы на ванадиевых катализаторах. Кинетика и катализ, 8, 153.

Боресков Г. К., Слинко М. Г., Бесков В. С. — Количество катализатора, устойчивость и параметрическая чувствительность в контактных аппаратах окисления двуокиси серы. Хим. пром., 1968, № 3, с. 13.

Ванадиевые катализаторы для контактного производства серной кислоты/Под ред. В. В. Илларионова и Е. В. Гербург. М., Госхимиздат, 1963.

Катализ в кипящем слое./Под ред. И. П. Мухленова и В. М. Померанцева. Л., Химия, 1978.

К четвертой части

Указания по расчету рассеивания в атмосфере вредных веществ (пыли и сернистого газа), содержащихся в выбросах промышленных предприятий, СН 369—67. Госстрой СССР, М., Гидрометеиздат, 1967.

Бахирко Б. А. и др. Экономика химической промышленности./Под ред. Л. А. Костандова и А. Ф. Румянцева. М., Высшая школа, 1975.

Бернштейн И. М. и др. Автоматизация управления сернокислотным производством. М., Химия, 1975.

Вредные вещества в промышленности./Под ред. Н. В. Лазарева, ч. 2. М., Госхимиздат, 1965.

Гигиена труда в химической промышленности. М., Медицина, 1967.

Головачевский Ю. А. Оросители и форсунки скрубберов химической промышленности. М., Машиностроение, 1974.

Живайкин Л. Я. — В кн.: Промышленность удобрений и серной кислоты. Техническая информация, НИУИФ, 1967, вып. 3, с. 112.

Зайцев П. М. и др. Аналитический контроль в производстве серной кислоты. М., Химия, 1979.

Кафаров В. В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. М., Химия, 1976.

Кушелев В. П. Основы техники безопасности на предприятиях химической промышленности. М., Химия, 1977.

Санитарные нормы проектирования промышленных предприятий, СН 245—63. М., 1963.

Фялко Г. М. Автоматизация производства серной кислоты. М., Машиностроение, 1974.

Амелин А. Г., Плискин Л. Г., Шумиловский Н. Н. Основы автоматизации производства серной кислоты контактным методом. М., Госхимиздат, 1961.

Смыслов Н. И., Файштейн Г. И., Школяр Б. В. и др. — Хим. пром., 1967, № 8, с. 26—29.

Справочник азотчика, т. 2. М., Химия, 1969.

Цейтлин А. Н., Яворский В. Г. — ЖПХ, 1966, т. 39, № 5, с. 977—980.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- | | |
|---|-------------------------------------|
| Абсорберы 113, 188, 190, 191, 201 | Азотная кислота 24 |
| Адсорбция | Аккумуляторная кислота 208, 210 |
| движущая сила 192 | Активность контактных масс 140, |
| диоксида селена серной кислотой 111, 118 | 144, 145, 147 сл., 161 |
| диоксида серы нитрозой 250, 251 | Алуниты 55 |
| мышьяковистого ангидрида 110 сл. | Алюминий, коррозионная стойкость 31 |
| оксидов азота 218 сл. | Аналитический контроль в производ- |
| паров воды 112 | стве H_2SO_4 290 сл. |
| тетрафторида кремния раствором Na_2SO_4 131 | Ангидридный холодильник 174 сл. |
| — — серной кислотой 111 | Ангидрит 231 |
| триоксида серы 187 сл., 192, 193 | Антегмит, свойства 78 |
| Авгoclавы для выплавки серы 48, 49 | Аммиак 347, 350 |
| Автоматическое регулирование в производстве H_2SO_4 286 сл. | Баланс |
| Агломерационные машины 84, 85 | воды в контактной системе 193 сл. |
| Агломерация руд 52 | — и серной кислоты при конденса- |
| Адсорбция примесей из обжигового газа 119 | ции 228 сл. |
| Азотистый ангидрид 247, 347 | селена 136 |

Башенная серная кислота, производство
аппаратурное оформление см. Башни
схема 244 сл., 258, 259 сл.

Башни

абсорбционные 113, см. также Абсорберы
денитрационная 252
-конденсаторы 226, 227
насадочная 98
с провальными тарелками 227
промывная 121 сл.
режим работы 128 сл.
санитарная 263
скрубберные 253, 254
увлажнительная 127, 128
с удлиненной газовой коробкой 254, 255
число в башенном производстве 258

Бетон кислотоупорный 35, 36

Брызгоуловитель 132, 133

Ванадиевая контактная масса

активность 140, 144, 145, 147 сл., 161

БАВ 144 сл.

влияние контактных ядов 149 сл.
гидравлическое сопротивление 159, 160

ИК 148

в кипящем слое, окисление SO_2 163
потери 173

приготовление 141, 145, 147

расчет требуемого количества 155 сл.

СВД 144, 146, 147

СВС 144

степень использования внутренней поверхности 162, 163

схема производства 146

температура зажигания 148, 149

условия контактирования 157 сл.

формы 146

энергия активации 148

Ванадия пентоксид, ПДК 350

Вентури промыватель 123

Винипласт 37

Водород, свойства 347

Водяной пар, свойства 347 сл.

Газоанализаторы 291 сл.

Газ(ы)

агломерационные 52

горючие 53

обжиговый см. Обжиговый газ

отходящие см. Отходящие газы

природные 45

свойства 347, 348

технологические 51

Газ(ы)

топочные 52, 53, 234, 235
цветной металлургии 44, 45, 49

Гидравлическое сопротивление аппаратуры контактной системы 266

кипящего слоя катализатора 72

насадки 285, 286

очистной аппаратуры 133

первого слоя массы 217

слоев массы, расчет

Гипс 53

Давление паров

воды 349

диоксида селена 109

мышьяковистого ангидрида 109

насыщенных над серой 46

над олеумом 338

парциальное серной кислоты 17, 339

над серной кислотой 15, 16, 338

триоксида серы 23, 24

Двойного контактирования метод адиабата процесса 219

достоинства 11

на колчедане 203

— природной сере 215 сл.

процесс Лурги 316 сл.

скорость процесса 164, 165

степень превращения SO_2 165

схема контактного отделения 168

Денитрация 252

Диаграмма(ы)

$x-t$ 153, 182

поддержания концентрации 305

состояния системы $SO_3 + H_2O \rightarrow$

$\rightarrow H_2SO_4$ 223

Диафрагмы 289

Диоксид азота 246 сл., 248

Диоксид селена

абсорбция серной кислотой 116, 118

восстановление 111, 137

ПДК 350

растворимость в серной кислоте 111

Диоксид серы (Сернистый ангидрид)

абсорбция азотистой 250, 251

восстановление SeO_2 111, 137

диффузия 161, 162

жидкий 235

извлечение из газов агломерации 52

— — отходящих газов 207, 208

— — топочных газов 53

каталитическое окисление см. Окисление диоксида серы

концентрация в газе

башенных систем 263

определение 291, 292

- Диоксид серы (Сернистый ангидрид)
 печей КС 296
 стабилизация 299
 концентрированный 235
 ПДК 350
 потери при осушке 114
 равновесная степень превращения
 141 сл.
 растворимость в воде 22, 23
 — — H_2SO_4 и олеуме 343
 свойства 22, 23, 347, 348
 токсичность 318
 Дутьевые сопла распределительных
 решеток 77
- Железный купорос, сухая перегонка 9
- «Затухание» процесса, условия 180
- Интенсивность печей обжига 78, 79
 Испарительный режим 130, 131, 227,
 228
- Каменное литье 35
- Катализаторы окисления 10, 40, 140,
 234
- Каталитический фильтр для очистки
 серы 267
- Кислород
 окисление NO в газовой фазе 252,
 253
 применение в производстве H_2SO_4
 239 сл.
 свойства 347, 348
- Кислотообмен в производстве H_2SO_4
 196 сл.
- Кислотоупоры природные 34 сл.
- Классы стойкости металлов 29
- Колчедан
 анализ состава 290
 медистый, плавка 49 сл.
 медный (халькопирит) 38, 43
 обогащение 40, 41, 44
 переработка 41, 51
 расходный коэффициент, расчет
 327, 328
 свойства 40
 стоимость 328, 329
 углистый 39, 44
 условный расход на 1 т H_2SO_4
 344, 345
 флотационный см. Флотационный
 колчедан
- Конденсаторы серной кислоты 94,
 227, 230
- Конденсация паров 110 сл., 117
- Конденсация серной кислоты
 баланс воды 228 сл.
 механизм 92
 многостадийная, схема 228
- Конденсация серной кислоты
 образование тумана 91 сл. см. так-
 же Туман серной кислоты
 на поверхности 222 сл.
 показатели процесса 221
 схема 224
 в трубе, показатели 93
- Константа(ы)
 абсорбции паров воды серной кис-
 лотой 113
 равновесие окисления 141, 345
- Конструкционные материалы 28 сл.,
 34 сл., 209
- Контактная серная кислота, произ-
 водство
 абсорбция SO_3 187 сл., 198 сл.
 автоматическое регулирование
 286 сл.
 из ангидрита 231 сл.
 баланс воды 193 сл.
 выбор конструкционных материа-
 лов 28 сл.
 выделение тепла на 1 т H_2SO_4 314
 выход олеума 195 сл.
 под давлением 219 сл., 238
 интенсификация 241
 использование химической энергии
 314 сл.
 капитальные затраты 324 сл.
 катализаторы см. Ванадиевая кон-
 тактная масса
 кислотообмен, схема 196
 из колчедана, классическое 106,
 107
 комплексная автоматизация 306 сл.
 контроль 287 сл.
 из концентрированного SO_2 234,
 235
 математическое моделирование
 312 сл.
 материальный баланс 204 сл.
 методом двойного контактирования
 203, 215 сл.
 методом мокрого катализа 188,
 221 сл., 307 сл.
 обезвреживание отходящих газов
 207, 208
 обжиг сырья см. Обжиг колчедана
 одинарное контактирование 168
 организация труда и управления
 321, 322
 из отработанных кислот 235
 охрана труда 319, 320
 планирование 323, 324
 подготовка и обжиг шихты 231
 потери тепла, расчет 315
 с применением кислорода 238, 239
 производительность 108, 326
 реактивной 211
 из серы 214 сл., 218, 219, 240, 241
 склады 27

- Контактная серная кислота, производство**
 состав газовых потоков 206, 346, 347
 — шихты 232
 способ СО-1 233 сл.
 тентелевская система 10
 техника безопасности 316
 технологический режим 203
 усовершенствование 236 сл.
 цеха-автоматы 309 сл.
 циклический процесс 239 сл.
- Контактные аппараты**
 с вводом свежего газа 165, 170, 171, 179, 300
 с выносными теплообменниками 165, 172
 с кипящим слоем катализатора 167, 168, 172, 173, 301
 параметрическая чувствительность 180 сл.
 с промежуточным теплообменом 165 сл., 177, 173
 расчет 184 сл.
 схема движения газа 167, 168
 четырехслойный, технологический режим 183, 184
- Контактные яды 149 сл.**
Контроль производства H_2SO_4 287 сл.
Концентрат(ы) 41, 42
Концентратомеры 290
Коррозионная стойкость металлов 29 сл.
 неорганических материалов 35, 36
 органических материалов 37 сл.
 сплавов 30 сл.
- Котел-утилизатор 77, 315, 316**
Коэффициент
 абсорбции паров воды 112, 113
 — триоксида серы 190 сл.
 диффузии газов 347
 запаса контактной массы 156
 очистки газа в электрофилтрах 96, 97, 100
 расходный колчедана 327, 328
 скорости абсорбции N_2O_3 249
 теплопередачи
 в кипящем слое 75, 78
 оросительных холодильников 282
 погружных холодильников 274
- Кратность орошения 260**
- Манометры 289**
Математическое моделирование производства H_2SO_4 312 сл.
Материальный баланс, см. также Баланс
 печи КС для колчедана 85 сл.
 селена в производстве H_2SO_4 136
 сушильно-абсорбционного отделения 205 сл.
- Меланж 257**
- Металлы, коррозионная стойкость 29**
Механические фильтры 96 сл.
Минеральная пыль, ПДК 350
Мышьяк
 отравление контактной массы 150
 поглощение огарком 66
 содержание в газе 65 сл., 292
 — — огарке 65
- Мышьяковистый ангидрид**
 абсорбция серной кислотой 110 сл., 118
 адсорбция 119
 давление паров 109
 ПДК 350
 растворимость в H_2SO_4 109
- Нагнетатели 265 сл.**
Напорно-сливная плита 132
Насадка башен гидравлическое сопротивление 285, 286
 кольцо Рашига 284, 285
 — Палля 285
 показатели качества 284
 фасонные 285
 характеристика 344
- Насосы 271 сл.**
Нитроза 247, 250 сл.
Нитрозилсерная кислота 247, 248, 251
Номограмма для определения выхода огарка 70
- Обезвреживание отходящих газов 207, 208**
Обжиг колчедана автоматизация 293 сл.
 в печах КС 293 сл.
 подачи к печи 79
 равновесная степень превращения SO_2 345, 346
 температура 60
 удаление огарка 70
 условия 60 сл.
- Обжиговый газ**
 из ангидрита, состав 233
 запыленность 82, 90
 извлечение селена 136 сл.
 из колчедана 233
 осушка 112 сл.
 очистка см. Очистка газа печей ВХЗ, состав 89
 — КС, состав 86
 регулирование концентрации 135
 из серы 82
 состав 62 сл., 69, 86, 89
 стабилизация температуры 301
 температура 61
- Обогащение колчедана 40, 41, 44**
Огарок
 адсорбция 66
 анализ состава 290

- Огарок**
 выход, определение 70
 свойства 69
 содержание примесей 65, 68, 69, 70
 переработка 79, 80
 удаление из печи КС 79
- Озон** 208
- Окисление диоксида серы**
 адиабатическое 154, 155
 под давлением 220, 221
 «затухание», условия 180
 кинетика 152, 163
 в кипящем слое катализатора 163 сл.
 механизм 161
 озонем 208
 оксидами азота 249
 — марганца в H_2SO_4 208
 оптимальные условия 152 сл., 157 сл., 178 сл., 301 сл.
 пятистадийное, условия 153 сл.
- Оксид азота**
 окисление 246, 252, 253
 растворимость в H_2SO_4 248
 свойства 246, 347, 348
- Оксиды азота см. также Оксид азота, Диоксид азота**
 образование в контактных системах 209
- ПДК** 318
 подготовка к абсорбции 262 сл.
 потери 250, 257
 содержание в газе 263, 292
 токсичность 318
 удаление из нитрозы 252
- Олеум**
 абсорбция SO_3 192, 193
 выход, расчет 195 сл.
 вязкость 18, 19
 жидкий, теплота растворения 341, 342
 концентрация, регулирование 305, 306
 максимальная концентрация 193
 плотность 18
 получение 188, 212 сл.
 порошкообразный 214
 стопроцентный 212 сл.
 теплоемкость 18
 теплота разбавления 21
 электропроводность 20
- Олеумный абсорбер** 192, 193, 199 сл.
- Оптимальный температурный режим окисления SO_2** 152 сл., 301 сл.
- Осушка газа** 14, 119 сл., 125
- Отходящие газы**
 башенных систем, очистка 264
 очистка 208
 содержание оксидов азота 293
 — серной кислоты 235, 292, 293
- Отходящие газы**
 утилизация 39, 40
- Охрана труда в производстве H_2SO_4** 318 сл.
- Очистка плава серы** 82, 83
- Очистка газов**
 бактериологическая 242
 в волокнистых фильтрах 96 сл.
 механическая 94 сл.
 обжигового от влаги 14, 119 сл., 125
 — — контактных ядов см. Специальная очистка газа
 — — пыли 82
 топочных 242
 технологический режим 135
 электрическая 99 сл.
- Параметрическая чувствительность реактора** 180 сл.
- Печи обжига**
 ВХЗ, расчет 88, 89
 интенсивность 78, 79
 кипящего слоя см. Печи кипящего слоя
 колчедана см. Печи кипящего слоя
 механические 71, 79
 напряженность топочного пространства 83
 для сероводорода 83
 — серы 81 сл.
 форсуночные 81
 циклонные 11, 81 сл.
- Печи кипящего слоя**
 автоматизация 293 сл.
 гидравлическое сопротивление 71, 72
 интенсивность обжига 72, 73, 79
 коэффициент теплопередачи 73
 материальный баланс 85 сл.
 направление потоков частиц 73
 для обжига колчедана 74 сл.
 — — медных и цинковых руд 78
 — — сульфидного сырья 67
 расчет основных показателей 88, 89
 характеристика 78
- Печное отделение** 84 сл.
- Плотность**
 газов 347
 насыпная катализатора 145, 147
 олеума 18, 336, 337
 орошения 260
 серной кислоты 17, 18, 334, 335
 серы 46
 температурные поправки 339
- Поверхностное натяжение серной кислоты** 19
- Подогреватели** 176 сл., 183
- Полимерные материалы, свойства и применение** 37, 38

- Предельно-допустимые концентрации 318, 350
- Природное сырье
колчедан см. Колчедан
руды полиметаллические 40, 42, 43
сера самородная см. Сера
- Пыль, характеристика 90
- Равновесная степень превращения 141 сл.
- Распределители газа 172
- Растворимость
газов в воде 347
диоксида серы в серной кислоте и олеуме 343
оксидов азота в серной кислоте 248
- Расчет
баланса воды в контактной системе 193 сл.
гидравлического сопротивления контактной массы 159, 187
насадки 286
количества контактной массы 155 сл.
контактного аппарата 184 сл.
концентрации орошающей кислоты 129
коэффициента теплопередачи 282
максимального выхода олеума 195 сл.
оптимального температурного режима контактного аппарата 301 сл.
основных показателей печи КС 88, 89
поверхности насадки в сушильной башне 113
расхода условного колчедана 344, 345
скорости осаждения пыли 95
содержания пыли в обжиговом газе 82
сушильной башни 133 сл.
температуры конвертированного газа 154, 155
тепла, расходуемого в башне 129, 130
теплового эффекта смешения SO_3 с водой 341, 342
тепловых потерь в производстве H_2SO_4 315
технично-экономические холодильников 280 сл.
удельных капитальных затрат 325
- Редкие элементы, извлечение из руд 41
- Ртуть, ПДК 350
- Руды
агломерационный обжиг 84, 85
железная, агломерация 52
обжиг 44, 45
- Руды
обогащение 40 сл.
самородные серные 47
состав 42
- Свинец 30, 31, 350
- Себестоимость серной кислоты 328, 330, 332
- Селен
баланс в производстве H_2SO_4 136
извлечение из шлама 136 сл.
металлический, осаждение 111
ПДК 350
применение 136
содержание в шламах 137
- Сера
анализ состава 290
выплавка из концентрата 48, 49
газовая, получение 49 сл.
добыча по методу Фраша 47, 48
обжиг 57 сл., 69, 70
окисление
бактериологическое 242
каталитическое 241
переработка 9, 214 сл.
подготовка к обжигу 57
получение из сероводородного газа 45
— — самородных руд 47 сл.
потери в производстве H_2SO_4 69, 70, 328, 329
потребление 39
примеси 217
в природе 38, 39
свойства 45 сл.
сорта 52
степень извлечения из концентрата 49, 60
фильтрация 217
хранение 56
- Сероводород
горение 61
извлечение из горючих газов 53
интенсивность горения 83
концентрированный, окисление 221
переработка в серную кислоту 242, 243
— — серу 51
ПДК 318, 350
потребление 39, 40
свойства 347, 348
сжигание, условия 64, 65
токсичность 318, 319
- Серосодержащее сырье
агломерационные газы 52
алуниты 55
баланс, изменение 10, 11
виды, соотношение 39, 40
газовая сера см. Сера
гипс 53
обжиг 58 сл.

- Серосодержащее сырье
отработанные кислоты 54
самородная сера 38, см. Сера
сернистые руды см. Колчедан
сероводород см. Сероводород
скорость горения 62, 63
температура обжига 60, 61
теплота горения 59, 60
топочные и горючие газы 52, 53
травильные растворы 54, 55
фосфогипс 54
хранение 55 сл.
- Серная кислота
абсорбция газов 110 сл., 187 сл.,
209
активность 13, 14
анализ 290 сл.
безводная, свойства 14
высококачественная, получение
208 сл.
вязкость 18, 19
гидраты 14
давление паров 15, 16, 338, 339
денитрация 252
диффузия паров 222
загрязнения 211
качество 25, 26
контактная, получение 9
концентрация, регулирование 305,
306
концентрированная, получение 9,
230
коррозионная активность 29 сл.
нитрозная, получение 9
нитрозность 261, 262
объем производства 7 сл.
оптовая цена 331
орошающая, концентрация 260, 261
особо чистая 11
отработанная 54, 55
пары, состав 17
перевозка 27, 28
плотность 17, 18, 334, 335
поверхностное натяжение 19
получение см. Производство серной
кислоты
применение 7, 8
промывная, концентрация 128, 299
реактивная, получение 211, 212
свойства 7
себестоимость 158, 326 сл.
смещение с водой 202, 203
соединения с SO_3 14
сорта, выпуск 208
строение 13
«сухая», получение 214
температура кипения 15, 334, 335
— кристаллизации 14, 15, 334, 335
теплоемкость 18, 334, 335
теплопроводность 18
теплота образования 20, 21
- Серная кислота
— разбавления 21
— растворения SO_3 342, 343
— — воды 343
— смешения 21, 22
токсичность 379
удельная электропроводность 19,
20, 340
хранение 25, 27
- Силикагель 119
Склад колчедана 57
- Скорость
абсорбции оксидов азота 248 сл.
горения серосодержащего сырья 62
движения частиц в электрофильтре
100
денитрации серной кислоты 252
окисления SO_2 143, 151, 152
осаждения огарковой пыли 95
- Смесители кислоты 201, 210
- СО-способ производства H_2SO_4
233 сл.
- Специальная очистка обжигового
газа
абсорбционная 116 сл.
адсорбционная 119
от мышьяка 108, 109
— пыли 108
— селена 109
— тумана 110 сл.
без туманообразования 116 сл.
- Сплавы и стали 30 сл.
- Стабилизаторы олеума 213, 214
- Стекловолокно 98
- Степень
абсорбции SO_3 190 сл.
гидролиза нитрозилсерной кисло-
ты 248
окисления оксидов азота 253
разложения паров H_2SO_4 17
- Сульфат железа 30, 151
- Сульфиды, окисление в КС 63
- Сушильная башня
гидравлическое сопротивление 133
образование тумана 115, 116
распределение кислоты 132
расчет 113, 133 сл.
- Сушильно-абсорбционное отделение
303 сл.
- Схема
абсорбции SO_3 серной кислотой 189
автоматизации
контактного аппарата 300, 301
печей КС 294
леченого и контактного участков
307
промывного отделения 298
сушильно-адсорбционного отде-
ления 304
движения газового потока в филь-
тре 96

Схема

- добычи серы по методу Фраша 48
 - идеального кипящего слоя 72
 - извлечения селена в производстве H_2SO_4 139
 - использования тепла реакции 316
 - кварцевой колонки 212
 - кислотообмена 196
 - основных систем сухих электрофильтров 99
 - очистного отделения 125
 - переработки рядового колчедана 41
 - печного агрегата 120
 - подготовки и обжига шихты 231
 - серы 56
 - получения серы 48, 50
 - производства H_2SO_4 см. Схема производства процесса конденсации пара 224
 - окисления 161
 - семибашенной установки окисления 259
 - установки конденсации паров H_2SO_4 225, 226
 - устройства аппарата Пибоди 126
 - цеха-автомата 309
- Схема производства
- с использованием тепла 317
 - классическая на колчедане 167
 - методом двойного контактирования 203, 215 сл. 316
 - мокрого катализа 188, 221 сл., 307 сл.
 - реактивной 211
 - СО-1 233
 - из топочных газов 235
 - флотационного колчедана 203

Тепловой баланс печного отопления 87, 88

Теплообменники 173 сл.

Теплота

- горения серосодержащего сырья 59, 60
 - образования олеума и серной кислоты 20, 21
 - разбавления олеума и серной кислоты 21 сл.
 - растворения 342, 343
 - смешения SO_3 с водой 341
- Тетрафторид кремния
- абсорбция раствором Na_2SO_4 131
 - серной кислотой 111
 - отравление контактной массы 150
 - растворимость в серной кислоте 112

содержание в обжиговом газе 65

Технологический режим очистки газа 135

Триоксид бора 213, 214

Триоксид серы (Серный ангидрид),

- см. также Олеум
 - абсорбция 187 сл.
 - давление паров 23, 24
 - жидкий 213
 - ПДК 318
 - полимеризация 24
 - потери при абсорбции 191
 - свойства 24, 347
 - стабилизация 213, 214
 - степень абсорбции 190
 - стопроцентный, получение 212, 213
 - твердый 23, 24
 - температура кристаллизации смеси с HNO_3 24
 - токсичность 318
- Туман серной кислоты
- в башенной системе 264
 - в газе перед нагнетателем 269
 - в газовом потоке, определение 292
 - конденсационный 91
 - образование см. Туманообразование
 - содержание в газе 115, 132, 226
 - токсичность 318
- Туманообразование
- при абсорбции SO_3 189, 217
 - конденсации H_2SO_4 91
 - в сушильной башне 115, 116

Удельная электропроводность 19, 20, 340

Удельные капитальные затраты 324 сл.

Утилизация тепла в производстве H_2SO_4 314 сл.

Фильтры

- механические 96 сл.
 - электрические 99 сл.
- Флотационный колчедан
- горение см. Обжиг колчедана
 - гранулометрический состав 43
 - подача к печи 79
 - пребывание в печи 88
 - степень окисления 61, 62
 - химический состав 43
 - хранение и транспортирование 42, 55, 56

Флотация

- колчедана 40, 41
 - серы из руд 48
- Форсунки металлические 256, 257
- Фосфогипс 54, 232, 233
- Фотоколориметры 291
- Фраша метод добычи серы 47 сл.
- Фтористый водород
- образование при обжиге сырья 67, 68
 - отравление контактной массы 150
 - ПДК 350

Фтористый водород
растворимость в серной кислоте
111, 112

Халькопирит (Медный колчедан) 38,
43

Холодильники кислоты
воздушные 275, 276
кожухотрубчатые 278 сл.
коэффициент теплопередачи 280
место установки 278
оросительные 273, 275 сл.
погружные 273 сл.
спиральные 275, 276, 278, 280
техничко-экономические расчеты
280 сл.

Центробежные пылеуловители (Цик-
лоны) 95 сл.

Центробежные разбрызгиватели 255,
256

Центробежные распылители 122, 124

Цеолиты, абсорбция As_2O_3 , 119
Цеха-автоматы 309 сл.
Циркуляционные сборники 283

Чугун 30 сл.

Шлам селеновый 137, 138

Экономическая эффективность произ-
водства H_2SO_4 , 324 сл.

Электроагрегаты 105

Электрофильтры

выделение тумана, условия 110

мокрые 104, 105, 126, 127

пластинчатые 99 сл.

сотовые 101, 102

трубчатые 99 сл.

Эмалевые покрытия 36

Энергетический пар, получение 315,
316

Энергия активации контактной мас-
сы 148

АНАТОЛИЙ ГАВРИЛОВИЧ

АМЕЛИН

ТЕХНОЛОГИЯ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Редактор *И. В. Лебедева*

Художник *А. К. Малкин*

Художественный редактор *Н. В. Носов*

Технический редактор *Г. И. Косачева*

Корректор *В. А. Лобанова*

ИБ № 947

Сдано в наб. 03.01.83. Подп. в печ. 28.02.83. Т. 06061. Формат бумаги
60×90^{1/8}. Бумага тип. № 2. Гарнитура литературная. Печать высокая.
Усл. печ. л. 22,5. Усл. кр.-отт. 22,5. Уч.-изд. л. 25,60. Тираж 9000 экз.
Зак. № 813. Цена 1 р. 10 к. Изд. № 1764.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия». 107076, Москва, Стромын-
ка, 13.

Московская типография № 11 Союзполиграфпрома при Государственном
комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
Москва, 113105, Нагатинская ул., д. 1.