

ное применение кислорода в аммиачном производстве является очень ярким примером. Кислород начали использовать на одном из заводов всего два месяца тому назад. Однако, это уже привлекло внимание учёных и практиков. Аналогичное явление, несомненно, будет иметь место и в других отраслях химической промышленности.

Мне кажется, что химии, в связи с использованием кислорода, предстоит перерасти рамки существующих ныне возможностей. Если развитие кислородной проблемы в химической промышленности сразу направить правильными путями, то можно будет сэкономить значительные средства и быстро двинуть вперёд развитие этой важной отрасли народного хозяйства.

Экономическая выгодность всяких процессов, в том числе и химических, определяется

экономией труда. Труд не измеряется копейками. Экономический подсчёт в трудовых часах является, на мой взгляд, единственно правильным подсчётом для оценки новых процессов, и именно такой подсчёт нам нужен. Если заменить работу двух чернорабочих работой одного инженера, то это будет нам выгодно, хотя это будет дороже. Мы можем всякого рабочего сделать инженером. Поэтому для оценки новых технологических процессов нам интересно и важно знать, сколько можно будет сэкономить трудовых часов при осуществлении этих процессов по сравнению с применяемыми сейчас. Если даже новый процесс явится более дорогим, по сравнению с существующим, в денежном выражении, но даст экономию в трудовых часах, то в ряде случаев применение этого процесса будет вполне целесообразным.

ПРИМЕНЕНИЕ КИСЛОРОДА ПРИ НИТРОЗНОМ СПОСОБЕ ПРОИЗВОДСТВА СЕРНОЙ КИСЛОТЫ*)

Кандидат технических наук К. М. МАЛИН

Кандидат технических наук Константин Михайлович Малин работает в области технологии серной кислоты с 1932 г. Им проведены исследования по кинетике горения колчедана, которые явились основой осуществлённой интенсификации механических печей. Ему же принадлежат работы по кинетике кислотообразования и абсорбции в нитрозном процессе.

К. М. Малин написал несколько учебников по технологии производства серной кислоты и ряд статей по этому же вопросу. В настоящее время он руководит лабораторией серной кислоты в Научно-исследовательском институте удобрений и инсектофунгицидов (НИУИФ).

Предварительные соображения

Технологическая целесообразность применения кислорода в серноокислотном производстве основывается на принципе интенсификации процесса путём повышения концентрации реагирующих веществ. Применение кислорода при получении серной кислоты имеет особые перспективы уже потому, что

независимо от метода производства (контактный или нитрозный) имеют место две последовательные стадии использования кислорода: 1) в процессе обжига сырья, для получения сернистого газа и 2) при дальнейшем окислении сернистого ангидрида в серный ангидрид. Большой эффект применения кислорода в производстве серной кислоты заключается также в том, что при этом могут происходить не только количественные, но и

*) Доклад на заседании Технического совета Главкислорода при СНК СССР 28 марта 1944 года.

качественные изменения процесса: совмещение процесса обжига колчедана с процессом агломерации огарка, непосредственное получение высокопроцентного олеума и стопроцентного серного ангидрида и др.

Использование кислорода открывает перед сернокислотной промышленностью следующие возможности:

- Интенсификация процесса обжига сернистого сырья.
- Улучшение условий использования тепла горения сернистого сырья.
- Совмещение процесса обжига колчедана с процессом агломерации огарка.
- Широкое и эффективное использование малосернистого сырья.
- Интенсификация процесса получения серной кислоты нитрозным и контактными методами.
- Непосредственное получение высокопроцентного олеума и стопроцентного серного ангидрида.

Интенсификация процесса обжига сернистого сырья

Интенсификация процесса обжига сернистых руд прежде всего является результатом

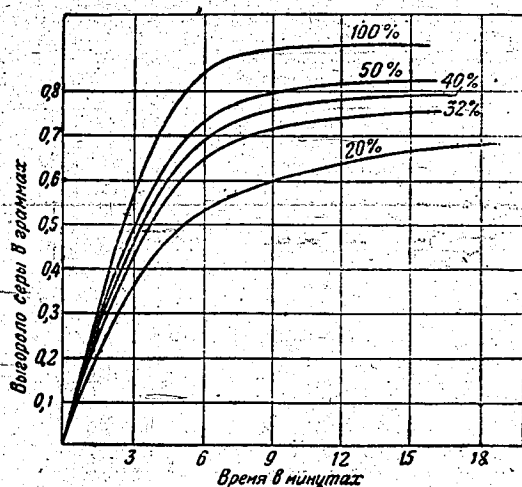


Рис. 1. Зависимость количества выгоревшей серы от концентрации кислорода и от времени.

повышения концентрации кислорода в зоне обжига. На рис. 1 представлены результаты лабораторной работы по применению различных кислородо-азотных смесей для обжига колчедана.

Обработка экспериментальных данных позволила установить следующую зависимость константы скорости горения колчедана от концентрации кислорода в зоне обжига:

$$K = K_0 P^m,$$

где P — концентрация кислорода в зоне обжига, величина m , для условий горения колчедана в неподвижном слое, равна, примерно, 1,2.

Соотношения, приведённые на рис. 2, подтверждают правильность указанной зависи-

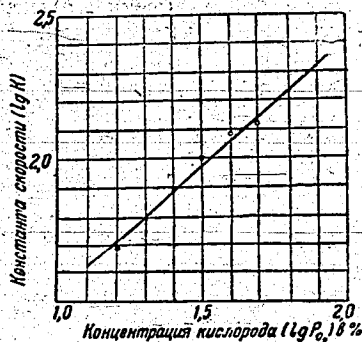


Рис. 2. Зависимость константы скорости горения колчедана от концентрации кислорода.

мости. Если величину (или константу) скорости горения колчедана при концентрации кислорода в зоне обжига, равной 21% (горение в обычном воздухе), принять за 1, то при других концентрациях и при одной и той же температуре она в опытах получилась равной:

При концентрации кислорода 32%	...	1,74
» » » 40%	...	2,50
» » » 50%	...	2,80

При обжиге колчедана в воздухе для производства серной кислоты нитрозным методом получают газ с содержанием сернистого ангидрида 9% и кислорода — 9,3%. Если обжигать колчедан в газовой смеси с 45% кислорода, можно получать газ, содержащий 24% сернистого ангидрида и 16% кислорода. При обжиге колчедана в смеси с 60% кислорода можно получать газ, содержащий 34,5% сернистого ангидрида и 20,5% кислорода. Таким образом, средняя арифметическая концентрация кислорода в зоне обжига для первого случая будет равна 15%,

для второго — 30,5%, для третьего — 40%. Следовательно, применение для обжига колчедана газовой смеси с 45% кислорода интенсифицирует процесс, по сравнению с обжигом в воздухе, в $\left(\frac{30,5}{15}\right)^{1,2} = 2,3$ раза. Применение смеси с 60% кислорода даёт увеличение интенсивности уже в $\left(\frac{40}{15}\right)^{1,2} = 3,25$ раза.

Использование смеси с повышенной концентрацией кислорода в зоне обжига позволяет развивать более высокие температуры горения, что приводит к увеличению интенсивности горения. На рис. 3 представлены

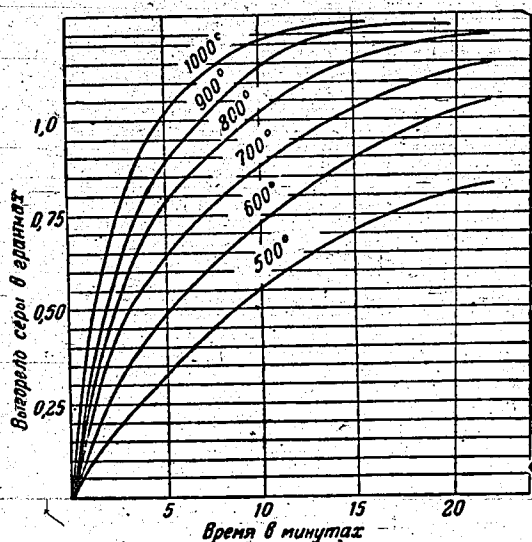


Рис. 3. Количество выгоревшей серы в зависимости от температуры и времени.

результаты лабораторной работы по определению влияния температуры на скорость горения колчедана. Обработка экспериментальных данных позволила установить следующую зависимость константы скорости горения колчедана от температуры:

$$K = K_0 e^{-\frac{A}{RT}}$$

Эта зависимость иллюстрируется графиком (рис. 4), построенным по экспериментальным данным. Отдельные линии этого графика соответствуют различным степеням выгорания серы. Один и тот же характер линий показывает, что установленная зависимость скорости горения колчедана от темпера-

туры справедлива для всех стадий обжига*).

Если скорость (или константу скорости) горения колчедана при 500° принять за 1, то при других температурах она согласно экспериментальным данным при средней кон-

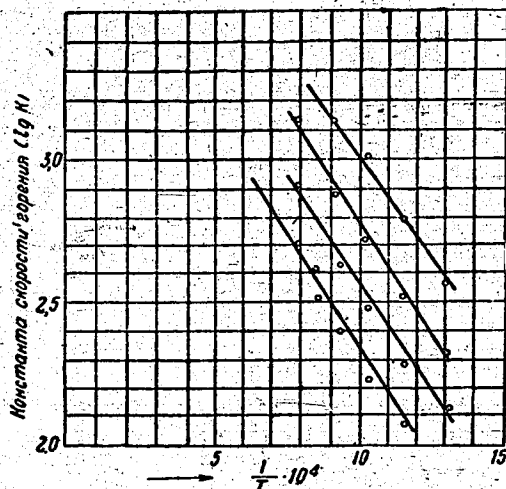


Рис. 4. Зависимость константы скорости горения колчедана от температуры.

центрации кислорода, равной 20%, будет иметь следующие значения:

Температура в °C	500	600	700	800	900	1000
Константа скорости горения колчедана . . .	1	1,80	2,84	3,86	4,92	7,75

Совмещение обжига колчедана с агломерацией огарка

В технике использования пылеватых руд известен процесс агломерации во взвешенном состоянии. Для создания температуры, необходимой для агломерации (1100—1150° C), в печи сжигается топливо: угольная пыль, нефть или генераторный газ.

Для спекания огарка при обжиге колчедана требуется такая же температура. Возможность совмещения обжига колчедана с агломерацией огарка вытекает из того, что необходимая для этого температура разви-

* Экспериментальная работа по определению влияния кислорода на скорость горения колчедана проведена вместе с А. П. Лихачёвой.

вається за счёт теплоты горения самого колчедана. Теоретическая температура горения колчедана при обжиге, в зависимости от концентрации сернистого ангидрида в обжиговых газах, имеет следующие значения:

Содержание SO ₂ в %	10	15	20
Температура горения колчедана в °C	1100	1400	1800

Температура горения колчедана, практически достаточная для процесса агломерации огарка, достигается при обжиге колчедана уже в газовой смеси с 45% кислорода.

Использование малосернистого сырья

Использование некоторых видов местного сырья (бедные сернистые руды, бедные пириты, пирротины и др.) весьма затруднительно ввиду низкой концентрации в них горючей части. При обжиге таких руд в обычном воздухе, без проведения специальных мероприятий, нельзя развить необходимую для поддержания горения температуру. Так, для осуществления обжига колчедана в воздухе в печах существующих конструкций необходимо, чтобы содержание серы в колчедане было не меньше 20%. Обжиг колчеданов и сернистых руд в кислороде можно осуществить с достаточной интенсивностью даже при содержании серы в руде, равном 5%.

Другие виды сырья (углистые колчеданы с высоким содержанием угля, отходы углеобогащения) не применяются в производстве серной кислоты потому, что при обжиге их в воздухе нельзя получить газ необходимого качества. В случае применения кислорода и эти виды сырья могут быть использованы для получения серной кислоты.

Первичные отходы обогащения угля, например, содержат 7—8% серы и 20—25% углерода. Таких отходов по одному Донбассу в 1938 г. получалось столько, что общее содержание серы в них составляло 220 тыс. тонн. Используя только эти отходы, можно было произвести 640 тыс. т серной кислоты.

При вторичном обогащении отходов получается кондиционное топливо для котельных; кроме того, отходы вторичного обогащения содержат 12—15% серы и 11—12% углерода. Если такое сырьё сжигать в воздухе, то при наличии в обжиговом газе 5% сернистого ангидрида содержание кислорода будет 1,17% и углекислоты — 13,4%. Такой обжиговый газ непригоден для интенсивного про-

цесса получения серной кислоты как нитрозным, так и контактным методами. Если тот же материал обжигать в атмосфере, состоящей на 95% из кислорода, можно получить газ следующего состава:

SO₂ — 20%, O₂ — 20%, CO₂ — 54% и N₂ — 6%.

На таком обжиговом газе осуществим высокоинтенсивный процесс получения серной кислоты любым методом.

Правда, следует указать, что при описанном процессе расход кислорода составит 1170 м³ на 1 т серной кислоты. Однако, это не должно нас пугать, так как за счёт развешиваемого при горении тепла (3700 тыс. ккал на 1 т серной кислоты) можно получить электроэнергию в количестве, достаточном для производства потребного количества кислорода. При работе нитрозной установки на газе указанного состава отбросный газ будет иметь следующий состав:

CO₂ — 77%, O₂ — 14,4% и N₂ — 8,6%.

Такой газ может представить интерес для содового производства.

Интенсификация нитрозного процесса

Применение кислорода в процессе обжига сернистого сырья даёт возможность получать газы с повышенным содержанием сернистого ангидрида, а это обеспечивает интенсификацию процесса окисления сернистого ангидрида нитрозой. Однако, в нитрозный процесс, наряду с окислением сернистого ангидрида окислами азота, входит и регенерация окислов азота (обратное окисление NO). Последний процесс требует наличия в газах определённой концентрации кислорода. Если учесть указанную выше зависимость интенсивности процесса горения сернистого сырья от концентрации кислорода, можно сказать, что при сжигании колчедана в любой кислородо-азотной смеси имеется оптимальная концентрация SO₂ в обжиговых газах. Однако, ещё не существует надёжного метода определения этой концентрации в каждом конкретном случае.

Практика работы на газе, получившемся в результате обжига колчедана в воздухе, установила, что оптимальная концентрация сернистого ангидрида в обжиговых газах составляет, примерно, 9%. При этом отбросные газы нитрозной установки содержат 5,5% кислорода. Начальный состав обжигового газа при сжигании колчедана в различных кисло-

родо-азотных смесях при содержании в отбросных газах 5,5% кислорода представлен в таблице 1.

щих в реакционную трубку, доводилась до 70% *). Результаты, представленные на рис. 5, подтвердили выводы указанных выше исследователей. Как видно из приведенных в таблице данных, при переходе от более бедной к более богатой по содержанию SO₂ смеси одновременно растёт и концентрация кислорода. Установлено, что даже при отношении N₂O₃ и SO₂, поступающих в зону реакции, большем I, повышение концентрации кислорода в газах само по себе ускоряет процесс окисления сернистого ангидрида.

Таблица 1

Концентрация кислорода при сжигании колчедана в %	Начальный состав обжигового газа в %		Средний объём газа в м ³ на 1 тону H ₂ SO ₄ в зоне абсорбции	Потребный абсорбционный объём в % к объёму в случае обжига колчедана в воздухе	Расход HNO ₃ в % к расходу в случае обжига колчедана в воздухе
	SO ₂	O ₂			
Воздух (21%)	9,0	9,3	2253	— 100,0	100,0
30	14,5	11,5	1248	64,0	61,5
45	24,0	16,0	658	40,0	34,3
50	27,0	17,5	538	34,0	30,6
60	34,5	20,5	392	26,3	23,5
70	41,5	24,0	264	19,0	17,2
80	49,0	27,5	185	13,8	14,5

Результаты соответствующих опытов представлены на рис. 6. Применение указанных в таблице газовых смесей даст увеличение интенсивности продукционной зоны более, чем прямо пропорциональное повышению концентрации сернистого газа при переходе от одной смеси к другой.

Влияние концентрации сернистого газа на скорость процесса окисления сернистого ангидрида нитрозой (на интенсивность продукционной зоны) изучалось целым рядом исследователей: Кузьминых, Шульцем, Тихоновым, Берлем.

Перечисленные исследователи пришли к одному выводу: интенсивность реакционной

зона происходит в результате того, что с повышением концентрации SO₂ во входящих газах уменьшается их удельный объём на тонну серной кислоты. Время, необходимое

для абсорбции окислов азота (т. е. время пребывания газов в зоне абсорбции), упрощённо можно выразить формулой:

$$Z = \frac{p}{K} \ln \frac{p_0}{p_1}$$

*) Эта работа проведена вместе с Д. Я. Иткиншей и М. М. Успенской.

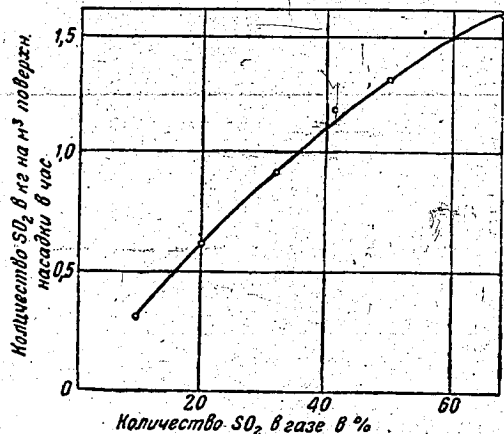


Рис. 5. Количество переработанного SO₂ в зависимости от концентрации SO₂ в газе.

зоны растёт прямо пропорционально повышению концентрации сернистого ангидрида в обжиговых газах. Этот вопрос был исследован нами в широком интервале, концентрация сернистого ангидрида в газах, поступающих

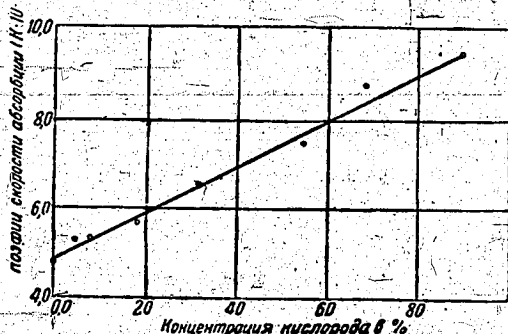


Рис. 6. Зависимость коэффициента скорости абсорбции SO₂ нитрозой от концентрации кислорода в исходном газе (при 10% SO₂).

для абсорбции окислов азота (т. е. время пребывания газов в зоне абсорбции), упрощённо можно выразить формулой:

где ρ — гидравлический радиус насадки, P^0 и P' — концентрация окислов азота в газах при входе их в зону абсорбции и при выходе из нее, K — константа скорости абсорбции N_2O_3 серной кислотой. Путём простых преобразований можно получить выражение величины необходимого абсорбционного объёма, приходящегося на тонну серной кислоты в сутки:

$$V_{\text{абс}} = V_{\text{ср}} N \lg \frac{P^0}{P'}$$

где N — некоторое постоянное число, а $V_{\text{ср}}$ — средний объём газа в зоне абсорбции.

Если при абсорбции отбросные газы будут иметь неизменное содержание окислов азота (например, 0,20%), то необходимый абсорбционный объём, в зависимости от концентрации SO_2 , выразится относительными цифрами, представленными в таблице 1. При этом потери азотной кислоты с отходящими газами снизятся пропорционально уменьшению объёма этих газов, приходящихся на тонну серной кислоты. Если потери азотной кислоты с отходящими газами при работе на воздухе принять за 100%, то в случаях работы с обогащёнными кислородом смесями соответствующие потери выразятся цифрами, приведёнными в последней графе таблицы 1.

Общая эффективность применения кислорода в нитрозном процессе

В таблице 2 представлены цифры, характеризующие рост интенсивности процесса об-

же принята при этом за единицу. Сопоставление этих данных с показателями роста концентрации сернистого ангидрида в обжиговых газах показывает, что интенсивность обжига за счёт непосредственного влияния кислорода растёт относительно медленнее, чем концентрация сернистого ангидрида. Однако, интенсивность будет расти также и в результате получения более высоких температур горения. Поэтому интенсификация процесса при увеличении концентрации кислорода будет возрастать по крайней мере пропорционально повышению концентрации сернистого ангидрида в обжиговом газе.

Как известно, объём аппаратуры, необходимой для очистки 1 т серной кислоты в сутки, пропорционален объёму обжигового газа, полученного на тонну серной кислоты, или обратно пропорционален проценту сернистого ангидрида в обжиговом газе. При использовании кислорода потребные объёмы продукционной и абсорбционной зон сократятся прямо пропорционально содержанию сернистого ангидрида в обжиговом газе и даже в ещё большей степени. Потребность в холодильниках и насосах при этом также несколько уменьшится. Вообще говоря, объём аппаратуры, а следовательно, и капитальные затраты при применении кислорода можно принять обратно пропорциональными концентрации сернистого ангидрида в газах. Пропорционально уменьшатся также: потребность в рабочей силе, расходы на зарплату, на текущий ремонт, амортизацию и т. д. Повышение концентрации сернистого

Таблица 2

Концентрация кислорода при сжигании колчедана в %	Состав обжигового газа в %		Расход кислород на 1 т серной кислоты в м ³			Рост концентрации сернистого газа в зоне обжига	Рост интенсивности процесса обжига
	SO ₂	O ₂	общий	в том числе взятого из воздуха	в том числе взятого в виде 95 %-го		
Воздух (21%)	9,0	9,3	550	550	0	1,00	1,00
30	14,5	11,5	495	303	192	1,60	1,47
45	24,0	16,0	466	148	318	2,67	2,33
50	27,0	17,5	456	118	338	3,00	2,62
60	34,5	20,5	447	77	370	3,82	3,25
70	41,5	24,0	445	45	400	4,62	3,95
80	49,0	27,5	444	26	418	5,45	4,60

жига колчедана при различном содержании кислорода в подаваемой воздушной смеси. Интенсивность при обжиге в обычном возду-

го ангидрида в поступающих газах позволит снизить расход энергии на протягивание газов через систему. Кроме того, уменьшение входящего в систему объёма газа, приходящегося на 1 т серной кислоты, сократит занос пыли в аппаратуру, а это ещё больше снизит эксплуатационные расходы и уменьшит расход энергии.

Всем указанным выгодам от применения кислорода в нитрозном процессе противостоит лишь стоимость кислорода. В таблице 2 приведён расход кислорода на тонну серной кислоты. Эти цифры относятся к кислороду, чистой 95%. В дальнейшем он раз-

бавляется обычным воздухом до требуемого состава азото-кислородной смеси.

Изложенные выше положения легли в основу составления примерной калькуляции себестоимости серной кислоты, полученной с применением кислорода в условиях, применимых к действующим заводам.

Подсчёты показали, что применение кислорода рентабельно в том случае, если кубометр его стоит 5—7 коп. (в ценах 1936 г.).

Целесообразность применения кислорода в производстве серной кислоты не вызывает сомнений. Для скорейшей интенсификации кислородом этой важной отрасли химической промышленности необходимо построить опытную установку и всесторонне изучить новый процесс. Установка должна состоять из печи пылевидного обжига, работающей на кислороде, а также из опытных контактной и нитрозной систем, работающих на высококонцентрированном газе.

ПРИМЕНЕНИЕ КИСЛОРОДА ПРИ КОНТАКТНОМ СПОСОБЕ ПРОИЗВОДСТВА СЕРНОЙ КИСЛОТЫ *)

Кандидат технических наук Г. К. БОРЕСКОВ

Кандидат технических наук Георгий Константинович Боресков работает в области сернокислотного катализа с 1928 года. В 1942 году, за работу по интенсификации контактных аппаратов и создание новых схем контактного процесса, Г. К. Боресков удостоен Сталинской премии.

В настоящее время тов. Боресков руководит лабораторией катализа Научно-исследовательского института удобрений и инсектофунгицидов (НИУИФ). Экспериментальная часть печатаемой ниже работы выполнена совместно с Л. Г. Риттером и М. Т. Серебрянниковой.

Замена воздуха кислородом в производстве серной кислоты контактным методом позволяет одновременно достигнуть двух целей: а) повышения производительности аппаратов и машин и, благодаря этому, снижения капитальных и эксплуатационных расходов, б) непосредственного получения в контактных системах высокопроцентного олеума и других ценных продуктов, для производства которых в настоящее время требуется отгонка серного ангидрида из стандартного олеума.

Современные контактные заводы, кроме отделения обжига сернистого сырья, такого же, как и при нитрозном процессе (см. доклад К. М. Малина), включают ряд других отделений:

отделение очистки газа от загрязнений путём его охлаждения, увлажнения, осаждения тумана серной кислоты и осушки;

контактное отделение, в котором производится каталитическое окисление сер-

нистого газа и идут сопутствующие ему процессы теплообмена;

абсорбционное отделение, служащее для выделения из газов образовавшейся трёхокси серы с получением в виде конечной продукции двадцатипроцентного олеума.

Кроме того, в описываемом процессе необходим турбокомпрессор для преодоления гидравлического сопротивления аппаратуры.

Увеличение производительности отделения очистки

Легче всего установить влияние замены воздуха кислородом на производительность отделений очистки и турбокомпрессора. В этих отделениях производительность зависит только от объёма перерабатываемого газа и, следовательно, должна расти прямо пропорционально росту концентрации сернистого газа. При работе на воздухе концентрация сернистого газа не может меняться независимо, повышение её неизбежно связано со снижением концентрации кислорода, а это

*) Доклад на заседании Технического совета Главкислорода при СНК СССР 28 марта 1944 года.