

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.

ухудшает условия последующей операции контактирования. Обычно начальная концентрация сернистого газа ограничивается 7—9%. Применение кислорода снимает это ограничение.

Как будет показано ниже, при работе на кислороде операцию контактирования можно вести с газом, содержащим до 90% двуокиси серы. Это позволяет увеличить производительность аппаратуры отделения очистки и компрессии в 10 раз. Такое увеличение производительности не ограничивается основной аппаратурой, но распространяется и на всю вспомогательную — холодильники, насосы, сборники и т. п. Нет оснований опасаться сколько-нибудь серьёзных осложнений в эксплуатации отделения очистки при работе на концентрированном сернистом газе. С целью уменьшения растворимости сернистого газа, вероятно, рационально изменить режим в сторону повышения температуры и концентрации промывных кислот, а также кислоты, подаваемой на орошение сушильной башни.

Производительность контактного отделения

Труднее оценить увеличение производительности основной операции контактного процесса — каталитического окисления SO_2 в SO_3 . Нами, совместно с Т. И. Соколовой, была экспериментально установлена следующая зависимость скорости окисления сернистого газа на ванадиевом катализаторе от состава газовой смеси:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K}{a} \left(\frac{x_p - x}{x} \right)^{0,8} \cdot \left(b - \frac{ax}{2} \right) \quad (1)$$

Здесь K — константа скорости реакции, a — начальная концентрация сернистого газа, b — начальная концентрация кислорода, τ — время соприкосновения газовой смеси с катализатором, x — степень контактирования в момент времени τ , x_p — равновесная степень контактирования в данных условиях.

Это уравнение было, однако, проверено лишь для газовых смесей, содержащих не больше 25% SO_2 . Приняв, что оно справедливо и для более концентрированных смесей, можно приближённо оценить эффект, ожидаемый от применения кислорода. Интегрируя уравнение (1), находим время соприкосновения газа с катализатором, необходимое для достижения степени контактирования x :

$$\tau = \frac{a}{K} \int_0^x \left(\frac{x_p - x}{x} \right)^{0,8} \cdot \frac{dx}{b - \frac{ax}{2}} \quad (2)$$

Необходимый объём катализатора V_k равен произведению времени соприкосновения на объём газа, перерабатываемый в единицу времени — V_r . При заданной производительности объём газа обратно пропорционален начальной концентрации SO_2 :

$$V_k = \tau V_r \approx \frac{\tau}{a} \approx \int_0^x \left(\frac{x_p - x}{x} \right)^{0,8} \cdot \frac{dx}{b - \frac{ax}{2}} \quad (3)$$

Из полученного соотношения следует, что объём катализатора не зависит от концентрации сернистого газа и приблизительно обратно пропорционален средней концентрации кислорода.

При работе с газом, получаемым от обжига колчедана в воздухе, средняя концентрация кислорода составляет около 8%, при применении же кислорода можно легко повысить её до 15—20%, т. е. увеличить производительность приблизительно в 2 раза.

Кроме того, применение кислорода повышает равновесный выход серного ангидрида и соответственно смещает оптимальную температурную кривую в сторону более высоких температур. Это повышение оптимальных температур достигает 20° и соответствует увеличению скорости реакции приблизительно на 50%. С учётом, кроме того, сокращения объёма газовой смеси в результате реакции суммарное увеличение производительности контактной массы благодаря замене воздуха кислородом следует принять четырёхкратным.

Ещё больший эффект может быть достигнут в том случае, если чистота кислорода позволит осуществить циклический процесс, с возвратом большей части газов после выделения серного ангидрида снова в контактный аппарат. В этом случае можно ограничиться меньшими степенями контактирования и за этот счёт дополнительно повысить производительность контактной массы. Так, например, уменьшение степени контактирования с 97 до 85% сокращает необходимое время соприкосновения с 3,3 сек. до 0,6 сек., т. е. в пять с лишним раз. Таким образом, реализация циклического процесса позволит ещё в несколько раз повысить производительность катализатора. (В общей сложности производительность катализатора возрастёт, примерно в 20 раз.)

Значительно меньше ожидаемое увеличение производительности теплообменников. Количество тепла, подлежащее отводу в про-

цессе контактирования на единицу производительности, не меняется от замены воздуха | опасение — возможность перегрева катализатора. Применяемые в настоящее время вана-

Таблица 1

Основные результаты экспериментов по контактному окислению SO_2 кислородом

Соотношение исходных компонентов	Подаваемые количества (миллилитров в минуту)			Продолжительность испытания в часах	Температура катализатора				Процент контактирования				
	SO_2	кислород			1-й аппарат		2-й аппарат		1-й аппарат		2-й аппарат		
		первичный	вторичный		вход	выход	вход	выход	теорет.	действ.	теорет.	действ.	
Избыток кислорода в %													
10	487	94	176	162	450	515	452	445	38,0	37,2	94,8	95,1	
20	487	103	191	35	443	550	435	450	42,5	40,1	95,5	96,6	
30	974	204	380	144	442	528	445	445	41,5	46,1	94,0	93,3	
Избыток сернистого газа в %													
10	536	113	131	108	443	540	430	450	42,6	44,1	87,1	89,2	
20	584	113	131	108	445	552	445	445	37,5	36,9	81,7	82,3	
30	633	113	131	55	445	528	438	445	35,0	38,1	75,6	75,3	

кислородом, но основной теплоотвод осуществляется путём теплообмена не с газом, а с охлаждающим воздухом. Благодаря этому повышается интенсивность теплообмена за счёт роста разности температур и скорости охлаждающего воздуха. Суммарно потребная поверхность теплообмена на единицу производительности может быть снижена в три раза.

Устранение опасности перегрева катализатора

Контактирование высококонцентрированных газовых смесей связано, однако, и со специфическими трудностями. Можно опасаться повышения температуры зажигания катализатора и перегревов контактной массы. Совместно с Л. Г. Риттер и М. Т. Серебряниковой мы проверили, как влияет состав газа на температуру зажигания. Ванадиевые катализаторы обнаруживают при снижении температуры резкое падение активности, связанное с сульфатизацией активного компонента. Начало этого изменения каталитической активности определяет нижний предел допустимых температур газа при входе в контактную массу, называемый температурой зажигания.

Результаты опытов, изображённые на рис. 1, показывают, что температура зажигания мало зависит от состава газовой смеси, её изменения не выходят за пределы 10° . Более основательным является второе

дневые контактные массы не допускают длительных перегревов свыше 650° . Количество же тепла, которое может выделиться при пе-

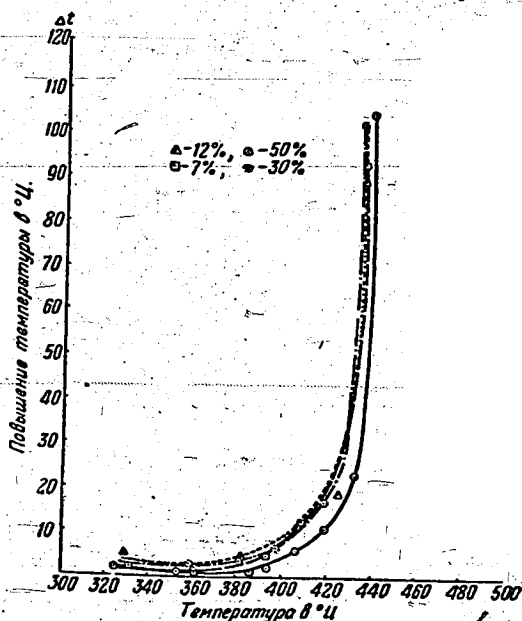


Рис. 1. Влияние состава газа на температуру зажигания ванадиевого катализатора.

переработке концентрированной газовой смеси (60% SO₂, 40% O₂), соответствует повышению температуры до 1600°. Даже при работе на воздухе повышение концентрации сернистого газа связано с неприятными перегревами контактной массы. Максимальное содержание SO₂, которое могут освоить лучшие современные контактные аппараты с внутренним теплообменом, составляет 10—11%. Дальнейшее повышение концентрации сернистого газа требует изменения конструкции контактных аппаратов.

На первый взгляд может показаться, что перегревы можно устранить более интенсивным отводом тепла от контактной массы. В действительности, однако, по этому пути нельзя идти далеко, так как вследствие малой теплопроводности контактной массы возникает значительный перепад температуры между центральной частью слоя и периферией. С ростом интенсивности теплоотвода эта неравномерность увеличивается и в результате разогревается средняя часть слоя катализатора выше допустимого предела. У периферии же температура может быть слишком низкой, и реакция не будет протекать с заметной скоростью. Единственным средством, которое может надёжно устранить перегревы, является дозировка компонентов смеси, ограничивающая возможные величины выхода на отдельных стадиях. Поскольку по условиям стехиометрии объём сернистого газа превышает объём кислорода, удобнее дозировать кислород. Кроме того, вообще нежелателен подогрев богатых кислородом смесей в железной аппаратуре.

При адиабатическом проведении реакции потребовалось бы более десяти стадий с промежуточным добавлением кислорода, чтобы избежать перегревов свыше 620° Ц. При комбинировании дозировки кислорода с теплоотводом число стадий можно сократить.

Экспериментальное исследование окисления сернистого газа в смеси с кислородом

При лабораторном исследовании благодаря малому диаметру (40—50 мм) трубок, содержащих катализатор, можно было осуществлять интенсивный теплоотвод, не опасаясь значительной неравномерности температуры по горизонтальному сечению. Мы ограничились поэтому контактированием в две стадии.

Схема лабораторной установки изображена на рис. 2. Сернистый газ из баллона с

жидким SO₂ смешивается с частью кислорода (около 20% от теоретически необходимого для окисления всего сернистого газа) и поступает в первый контактный аппарат. После первого контактного аппарата к газу добавляется вторичный кислород и смесь направляется во второй контактный аппарат 5. Об-

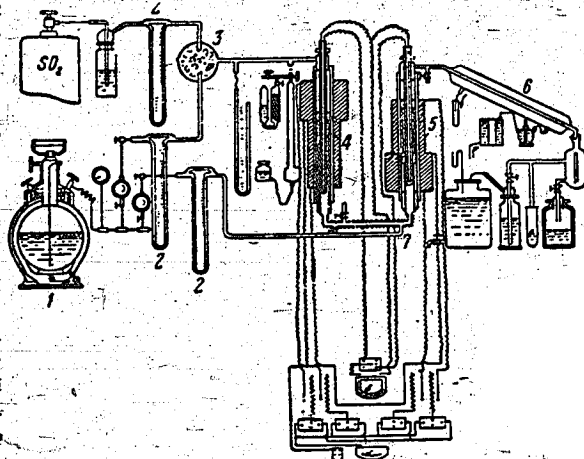


Рис. 2. Схема лабораторной установки для окисления сернистым газом.

1 — газификатор жидкого кислорода, 2 — измеритель скорости газа, 3 — смеситель, 4 — первый контактный аппарат, 5 — второй контактный аппарат, 6 — конденсатор сернистого ангидрида, 7 — ввод вторичного кислорода.

разовавшийся сернистый ангидрид конденсируется в холодильнике 6, охлаждаемом водой, подогретой до 25°, для предотвращения кристаллизации.

В таблице 1 приведены основные результаты экспериментов. Теоретический процент контактирования вычислялся по уравнению (2). Совпадение вычисленных и действительных выходов при различных соотношениях исходных компонентов доказывает применимость кинетического уравнения (1) к концентрированным смесям сернистого газа с кислородом. Следовательно, справедливы и сделанные выше на основе этого уравнения выводы о повышении интенсивности процесса контактирования при замене воздуха кислородом.

Общая длительность испытаний превысила 1000 час. При возвращении к исходным условиям не было обнаружено изменения активности контактной массы. Ваннадиевую контактную массу можно поэтому считать пригодной для переработки концентрированных смесей сернистого газа с кислородом.

Следующим этапом явилось сооружение укрупнённой установки, производительностью 30 кг серного ангидрида в сутки, выполненной из стали. В этой установке, схематично изображённой на рис. 3, контактирование осуществляется в три стадии.

Первый заводской аппарат мы проектируем в четыре стадии, с промежуточной дозировкой кислорода. Его температурный режим изображен на рис. 4. Количество кислорода в газовой смеси на первой стадии контактирования составляет 0,15 от теорети-

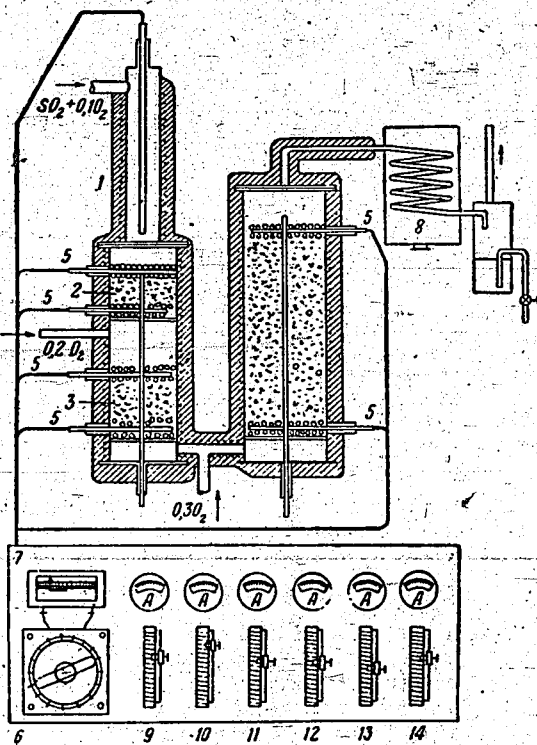


Рис. 3. Схема укрупнённой установки с контактированием в три стадии.

1 — подогреватель; 2, 3, 4 — I, II, III — слои контактной массы; 5 — термопара; 6 — переключатель; 7 — гальванометр; 8 — конденсатор; 9 — обогрев подогревателя; 10 — обогрев I слоя; 11 — обогрев пояса между I и II слоями; 12 — обогрев II слоя; 13 — обогрев газа перед вторым аппаратом; 14 — обогрев III слоя.

чески необходимого и в последующих стадиях увеличивается соответственно до 0,35; 0,7 и 1,2.

Предлагаемый режим надёжно предохраняет контактную массу от перегревов, но

вместе с тем не позволяет достигнуть полностью возможного увеличения скорости реакции, вследствие искусственного уменьшения концентрации кислорода на первых стадиях. Этот недостаток, однако, не столь существенен, так как основное количество

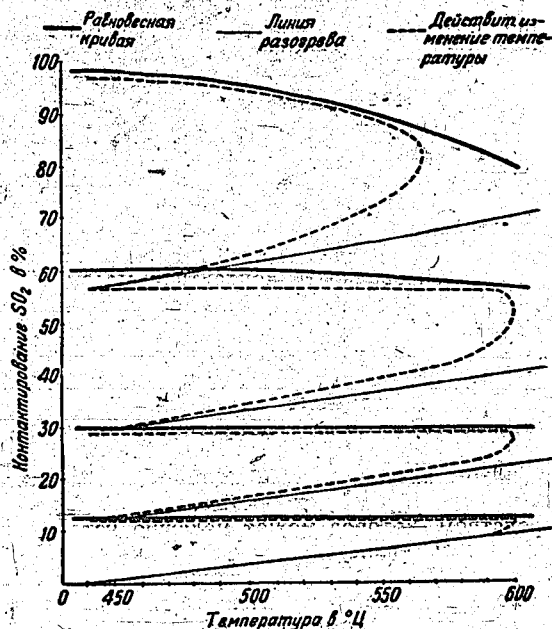


Рис. 4. Изменение температуры при контактировании в четыре стадии с промежуточной дозировкой кислорода.

контактной массы соответствует последним стадиям контактирования, при проведении которых концентрация кислорода достаточно велика.

Увеличение производительности отделения абсорбции

Применение кислорода позволяет значительно интенсифицировать также и заключительную операцию контактного процесса — абсорбцию серного ангидрида. Необходимая поверхность абсорбции снижается, во-первых, пропорционально росту начальной концентрации SO_2 , благодаря уменьшению начального объема газа на единицу производительности и, кроме того, за счёт уменьшения времени, необходимого для абсорбции, вследствие сокращения объема газа в процессе самой абсорбции.

Так, время, необходимое для достижения степени абсорбции x , выразится уравнением:

$$\tau_x = \frac{1}{k'} \int_0^x \frac{1 - C_{SO_2} x}{1 - x} dx = \frac{1}{k'} \left[(1 - C_{SO_2}) \ln \frac{1}{1-x} + C_{SO_2} x \right]. \quad (4)$$

Здесь k' — коэффициент скорости абсорбции, C_{SO_2} — концентрация серного ангидрида при входе в абсорбер.

При работе с воздухом концентрация серного ангидрида в газах, поступающих на абсорбцию, не превышает 7%, при применении же кислорода она может быть доведена до 80—90%.

Согласно уравнению (4) время, необходимое для 99% абсорбции при $C_{SO_2} = 0,07$, равно $\frac{4,2}{k'}$, а для $C_{SO_2} = 0,8$ составит всего $\frac{1,7}{k'}$, т. е. в 2,5 раза меньше. В общей сложности необходимая поверхность абсорбции уменьшается в этом случае в $\frac{0,8 \cdot 4,2}{0,07 \cdot 1,7} = 28$ раз.

В меньшей степени увеличится производительность насосов и кислотопроводов, так как уменьшение интенсивности орошения башен ограничивается ростом концентрации и температуры вытекающих кислот. Поверхность холодильников абсорбционных кислот удастся сократить только за счёт уменьшения количества тепла, приносимого с газом, т. е. не больше чем на 50%.

Применение кислорода открывает возможность и более радикальных изменений, а именно позволяет заменить в значительной части абсорбцию конденсацией серного ангидрида. Давление пара жидкого серного ангидрида составляет при 25° около 260 мм ртутного столба, что позволяет при охлаждении до этой температуры сконденсировать из восьмидесятипроцентного газа 86%, а из девяностопроцентного — 94% серного ангидрида.

Из-за опасения кристаллизации серного ангидрида температура охлаждающей воды должна быть не ниже 20°. Основное количество серного ангидрида конденсируется при 25—35°. Разность температур будет, следовательно, невелика, и поверхность конденсатора должна быть значительной. Зато отпадает необходимость в циркуляции и охлаждении кислот.

Весьма заманчивым является выпуск жидкого серного ангидрида в виде товарной

продукции. Основное затруднение заключается в возможности его кристаллизации с образованием γ -модификации, температура плавления которой достигает 90°. Этот процесс можно, однако, предотвратить путём добавления к серному ангидриду определённых стабилизаторов. Выбор стабилизатора должен определяться назначением серного ангидрида. Так, для стабилизатора серного ангидрида, предназначенного для процессов нитрации, можно использовать добавку азотной кислоты. Замена стандартного 20%-ного олеума более концентрированными продуктами — стабилизированным серным ангидридом, высокопроцентным олеумом (65% свободного SO_3) и нитроолеумом — снизит транспортные расходы, так как для многих процессов используется лишь свободный серный ангидрид, и содержащаяся в стандартном олеуме серная кислота является балластом.

Кроме того, для некоторых реакций нитрования и сульфирования обязательно применение высокопроцентного олеума или нитроолеума. Возможность изготовления этих концентрированных продуктов путём использования кислорода непосредственно в контактных системах в больших количествах и по невысокой цене несомненно явится стимулом к созданию и быстрому развитию ряда новых технологических процессов подобно тому, как промышленная реализация в девяностых годах классического контактного метода способствовала быстрому развитию производства искусственных красителей и других отраслей химической технологии, явившихся специфичными потребителями продукции контактных заводов.

Технологическая схема производства серной кислоты с применением кислорода

Приведенные выше данные об ожидаемом увеличении производительности отдельных операций контактного производства соответствуют максимальным концентрациям перерабатываемого газа, получаемым при работе на чистом кислороде, без значительной примеси азота. При применении смеси кислорода с воздухом возможное увеличение производительности будет меньше. Для грубых подсчетов его можно принять прямо пропорциональным концентрации сернистого газа. Медленнее возрастает расход кислорода (в пересчете на стопроцентный) на одну тонну получаемой кислоты. Это связано с

тем, что по мере роста концентрации сернистого газа уменьшаются потери кислорода с отходящими газами. Стоимость 98%-ного кислорода заметно не отличается от стоимости 60%-ного (при пересчёте на 98%-ный). Если учесть кроме того, что с увеличением концентрации сернистого газа облегчается получение более ценной концентрированной продукции, то становится ясным, что при использовании кислорода выгоднее всего работать с максимальными концентрациями реагирующих газов, без разбавления инертными компонентами.

На рис. 5 представлена схема контактного завода при работе на чистых сернистом газе и кислороде. Кроме уменьшения числа аппаратов резко уменьшатся и их размеры по сравнению с работой на воздухе. Так, для системы производительностью 120 т моногидрата серной кислоты в сутки достаточно будет одной сушильной башни диаметром около 1,5 м, одного контактного аппарата диаметром около 3 м, моногидратного абсорбера диаметром меньше 1 м и т. д. При достаточной чистоте кислорода выгоден циклический процесс с промежуточной конденсацией серного ангидрида. В таблице 2 дана

Таблица 2

Ожидаемое увеличение производительности контактного сернокислотного завода, работающего на кислороде

Отделение или аппарат	Максимальное увеличение производительности
Очистка и осушка газа	
Турбокомпрессор	в 10 раз
Контактирование	в 4 раза, а при циклическом процессе в 20 раз
Теплообменники контактного узла	в 3 раза
Абсорбция	в 25—30 раз
Холодильники абсорбционных кислот	на 50%

сводка ожидаемого увеличения производительности по отдельным операциям.

В целом капитальные затраты удастся снизить в 5—6 раз. Расход кислорода составит 375 м³ на 1 т продукта при работе на сере и 460 м³ при работе на колчедане. Принимая стоимость олеума в пересчёте на 1 т моногидрата, за вычетом стоимости колчедана, равной 100 руб., находим, что экономия за счёт повышения производительности

составит около 80 руб. на 1 т, и применение кислорода целесообразно при стоимости его до 15 коп. за 1 м³.

При производстве высокопроцентного олеума, нитроолеума или других концентрированных продуктов допустимая стоимость кислорода будет ещё выше. Если принять, что стоимость концентрированных продуктов на 100 руб. превышает стоимость стандартного олеума (200 руб. вместо 300 руб. за тонну в настоящее время), то применение кислорода будет выгодным при цене на него до 35 коп. за 1 м³, что легко достижимо даже в случае маломощных и несовершенных кислородных установок. Расход электроэнергии в пересчёте на одну тонну моногидрата серной кислоты снизится до 20 кВт-ч против 80—100 кВт-ч в настоящее время. Общий же расход электроэнергии, включая производство кислорода, достигнет 160 кВт-ч, при работе на колчедане, если принять расход электроэнергии для производства 1 м³ равным 0,3 кВт-ч.

В недалёком будущем предполагается снабжать сернокислотные заводы стопроцентным сернистым газом, получаемым из отходящих газов цветной металлургии. Использование кислорода при переработке этого сырья особенно выгодно, так как может осуществляться при значительно сниженном (по сравнению с колчеданом в 4 раза) расходе кислорода.

Теоретически необходимый расход кислорода составляет при окислении сернистого газа 114 м³ на 1 т моногидрата серной кислоты. Учитывая потери с отходящими газами, примем расход кислорода равным 140 м³. По сравнению с работой на воздухе, производительность возрастёт в 4 раза, кроме того отпадёт операция осушки воздуха. Снижение себестоимости, благодаря увеличению производительности, составит 37 руб., и применение кислорода будет выгодным при стоимости его до 27 коп. за 1 м³, даже при выпуске стандартной продукции. Общий расход электроэнергии, включая производство кислорода, составит всего 60 кВт-ч на 1 т продукции. При сохранении существующих контактных аппаратов допустимо повышение концентрации сернистого газа лишь до 10—11% (для аппаратов с внутренним теплообменом), что соответствует увеличению производительности на 20% при работе на сере и на 40% при работе на колчедане. Расход кислорода составит в этом случае соответственно 138 и 223 м³ на 1 т моногидрата. Этот способ интенсификации выгоден при стоимости ки-

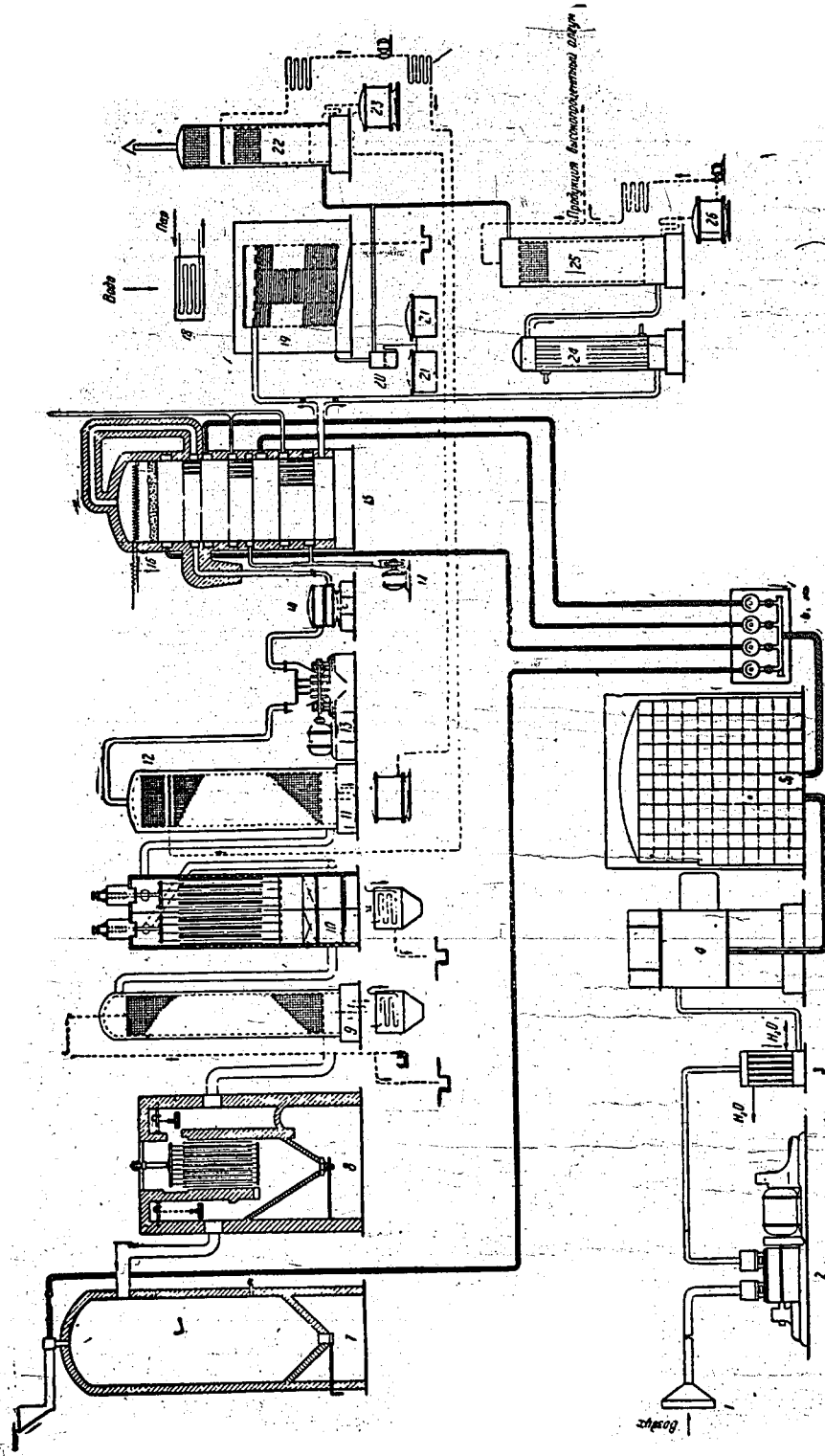


Рис. 5. Схема контактного сернокислотного процесса при использовании кислорода.

- 1 — воздушный фильтр, 2 — турбокомпрессор, 3 — холодильник, 4 — блок разделения воздуха, 5 — газольдер, 6 — распределительный щит, 7 — печь плавящего обжига, 8 — горячий электрофильтр, 9 — промывная башня, 10 — трубочатый электрофильтр, 11 — сушильная башня, 12 — печь брызгоуловителя, 13 — компрессор, 14 — контактный аппарат, 15 — масляный аппарат, 16 — пусковой электроподогреватель, 17 — воздушный вентилятор, 18 — бак для подогретой воды, 19 — конденсатор жидк. SO_3 , 20 — приёмник SO_3 , 21 — сборники SO_3 , 22 — онотридатный абсорбер, 23 — сборник моногидрата, 24 — ангидридный холодильник, 25 — олеумный абсорбер, 26 — сборник олеума.

слорода до 10 коп. за 1 м³. Он не требует капиталовложений и его целесообразно реализовать на комбинатах, имеющих отбросный кислород или располагающих крупными кислородными установками.

ВЫВОДЫ

Применение кислорода позволяет в среднем в 5—6 раз повысить производительность обычной аппаратуры контактных сернокислотных заводов. Наиболее эффективна переработка концентрированных смесей сернистого газа с кислородом, не содержащих значительных количеств азота. Расходы на кислород окупаются экономией за счёт повышения производительности при стоимости кислорода до 15 коп. за 1 м³, что значительно превышает предполагаемую стоимость кислорода, получаемого в установках большой производительности.

Применение кислорода позволит непосредственно на контактных сернокислотных установках получать жидкий серный ангидрид, высокопроцентный олеум, нитроолеум и другие концентрированные продукты, для производства которых в настоящее время требуется отгонка серного ангидрида из стандартного олеума. При выпуске этих продуктов применение кислорода выгодно, при стоимости его до 35 коп. за 1 м³, легко достижимой даже в производстве кислорода в установках небольшой производительности.

Возможность переработки концентрированных смесей сернистого газа с кислородом проверялась в лабораторных условиях и в укрупнённой установке, выполненной из стали. Подтверждены кинетические закономерности, положенные в основу вычисления увеличения производительности. Путём промежуточной дозировки кислорода удалось избежать перегревов контактной массы. Доказана применимость стандартной ванадиевой контактной массы БАВ для переработки концентрированных смесей сернистого газа с кислородом.

Переработка высокопроцентного сернистого газа потребует коренного переоборудования контактного завода: замены печей, контактных узлов и абсорберов. Целесообразно поэтому ориентироваться на применение кислорода, главным образом, при строительстве новых заводов. Наиболее удобно использование кислородных установок производительностью 2000 м³ в час, что соответствует

при применении колчедана выработке 35 тыс. т моногидрата серной кислоты в год.

Технология переработки концентрированных смесей сернистого газа с кислородом в основных чертах выявилась. Для дальнейшего уточнения необходимы испытания в заводских условиях. Целесообразно уже сейчас приступить к проектированию и строительству небольшого завода серного ангидрида на базе стопроцентного сернистого газа и кислорода.

ОБСУЖДЕНИЕ

Акад. И. П. Бардин (член Технического совета): Из докладов гг. Малина и Борескова следует сделать вывод, что сернокислотное производство является более подготовленным к использованию кислорода, чем многие другие отрасли промышленности. Для химиков наибольшие трудности заключаются обычно в аппаратурном оформлении процесса. Очень часто лабораторные работы на приборах из стекла хорошо удаются, но когда начинают переходить к промышленным установкам из металла и керамики, процессы идут хуже. Весьма интересно, насколько изменения температур и ускорение реакций, связанные с применением кислорода, могут отразиться на заводском оформлении агрегатов как для башенного, так и контактного процессов. Сможет ли, например, материал, из которого изготовлена аппаратура, выдерживать высокие концентрации сернистого газа? Основные трудности, на мой взгляд, заключаются в том, можно ли изготовить все необходимые аппараты и приборы для перевода нормального процесса в заводском масштабе на кислород. В остальном же всё изложенное в докладах и подкреплённое расчётами и опытными данными весьма убедительно показало, что сернокислотное производство может быть в значительной степени интенсифицировано применением кислорода.

Серная кислота играет огромную роль в жизни современного крупного индустриального государства. Между выпуском чёрных металлов и производством серной кислоты установилось, примерно, такое соотношение, что на 10 тонн чугуна и стали выпускается тонна серной кислоты. Очевидно, что эта величина оказывается весьма значительной. Поэтому и потребность в кислороде для сернокислотного производства будет также значительной.

Как металлург, я приветствую осуществление идеи агломерации руды при обжиге, так как это позволит употреблять в металлургическом процессе огарки после обжига колчедана. Мы сейчас не имеем возможности использовать эти огарки, так как нам нечем их обжигать. Кроме того, огарки весьма неравномерны по составу серы и часто процент серы в них выше нормы. По этим причинам мы вынуждены пока отказываться от использования огарков. Если применение кислорода позволит нам получать из огарков кондиционный агломерат, то наряду с химической промышленностью от применения кислорода выиграет и чёрная металлургия.

Проф. И. Н. Кузьминных (ВКВШ): Изложенные на сегодняшнем заседании Технического совета соображения и расчёты относительно возможности значительной интенсификации сернокислотного производства за счёт кислорода должны быть признаны достаточно обоснованными и убедительными. Идея применения кислорода уже в течение ряда лет владеет сернокислотчиками, и изложенные сегодня вопросы по существу суммируют работы, проводившиеся в этом направлении. Применение кислорода в сернокислотном производстве сулит, как и во многих других областях промышленности, далеко идущие положительные результаты. Внедрение кислорода обещает дать не только снижение себестоимости серной кислоты, но и поднять это производство на новый уровень, открыть путь технологическому применению таких продуктов, как высокопроцентный олеум и стопроцентный серный ангидрид.

При применении газов, обогащённых кислородом, значительно уменьшается объём газа на единицу продукции. Это должно затруднить в башенных системах получение купоросного масла. Для того, чтобы испарить из продукционной кислоты необходимое количество паров воды, придётся повысить температуру газов, поступающих в башни.

Мне кажется, что следует немедленно приступить к разработке новых аппаратов, более соответствующих особенностям процесса, связанным с применением кислорода. В нитрозном процессе, например, имеются основания к применению, взамен громоздких башен, барботажных аппаратов, что обещает упростить эксплуатацию и снизить стоимость установок. При применении кислорода в

сернокислотном производстве существующие аппараты окажутся тормозом на этом пути.

Касаясь дозировки кислорода, нужно иметь в виду, что в нитрозном процессе существует оптимальная степень разбавления газа воздухом или кислородом. Теоретические расчёты, основанные на кинетике реакции окисления NO в NO₂, показывают, что минимальный реакционный объём соответствует содержанию кислорода в газовой смеси, равному 1/3 концентрации кислорода в исходном воздухе. Если к газу добавляется чистый кислород, оптимальное содержание кислорода равно 33,3%. При работе на обогащённом воздухе, содержащем, например, 60% кислорода, оптимум разбавления находится при 20% кислорода в смеси. Это следует учитывать при проектировании нового технологического режима.

В контактном процессе при работе на газовых смесях, богатых кислородом, возможен возврат к такому неприхотливому и дешёвому катализатору, как окись железа. Огарок хорошо контактирует при 675—700°С, но при обычном составе газа даёт только 45—50% контактирования. При работе с газовой смесью, обогащённой кислородом, будет нетрудно с окисью железа повысить контактирование до 60—70%. Это позволит скомбинировать контактный процесс с башенным и получать олеум без ванадиевого катализатора.

Можно не сомневаться, что применение кислорода откроет самые широкие перспективы для развития новой технологии производства серной кислоты. Сернокислотчики достаточно подготовлены, чтобы уверенно приступить к использованию кислорода на практике. Дальнейшие опыты в этом направлении необходимо проводить не в лабораторном, а в заводском масштабе.

С. И. Вольфович (Член-корр. Академии Наук СССР): На вопрос, эффективно ли применение кислорода в сернокислотном производстве, следует ответить утвердительно. На протяжении последних 10—12 лет был проделан ряд расчётов и опытов, и возражений по этому поводу не возникало. Применение кислорода очень эффективно в производстве серной кислоты как башенным, так и контактным способом — при получении олеума и серного ангидрида. Докладчик привёл данные о большом снижении капитальных затрат при переходе сернокислотного производства на применение кислорода. Это очень

существенно, так как сернокислотный завод состоит из сравнительно громоздкой и дорогой аппаратуры. Повидимому, сернокислотное производство допустит применение наиболее дорогого кислорода; поэтому целесообразно ускорить освоение его в сернокислотной промышленности. Следует, однако, предостеречь от упрощенного подхода к возможности широкого применения кислорода на действующих сернокислотных заводах, без их серьезного переоборудования.

Разумеется, применение кислорода будет экономически особенно эффективным, если кислород будет отходом другого производства, например электролиза или производства азота.

В ближайшее время следует реализовать следующие мероприятия:

а) Построить и испытать опытную печь для сжигания кислородом пылевидного, низкопроцентного и углистого колчедана во взвешенном состоянии.

Печь для пылевидного сжигания должна быть достаточно крупного масштаба, чтобы изучить конструктивные и теплотехнические особенности процесса, протекающего с использованием кислорода при гораздо более высоких температурах (до 1000—1100° С), чем при обычном сжигании колчедана (до 800—900° С).

б) Соорудить контактный цех по получению серного ангидрида и 60%-ного олеума по схеме, разработанной НИУИФ.

в) Построить опытный цех для получения серной кислоты нитрозным способом (желательно на том же заводе, где будет установлена новая печь). Этот цех должен по масштабам соответствовать маленькому нитрозному заводу.

г) Детально рассчитать и спроектировать по одному крупному нитрозному и контактному заводу при работе на кислороде. Такие проектно-расчетные работы важны не только для освещения технических и экономических перспектив будущего строительства, они покажут также, какие вопросы требуют дальнейшего разрешения научно-исследовательскими учреждениями. Как показал опыт, предварительные детальные расчеты и технические проекты выдвигают много интересных, не предусмотренных ранее вопросов, которые надо заблаговременно осветить.

д) Изучить возможность кооперирования сернокислотного производства с работой цинковых или медных заводов, которое при посредстве кислорода может дать более высокий экономический эффект.

Предложение о производстве 100%-ного жидкого сернистого ангидрида из металлургических газов по схеме НИОГАЗ'а с последующей перевозкой его в цистернах на сернокислотные заводы для окисления с помощью кислорода в 100%-ный серный ангидрид или олеум заслуживает самого внимательного техно-экономического исследования. В случае успеха это мероприятие может сильно и прогрессивно изменить профиль ряда наших сернокислотных и даже фосфато-туковых заводов на Востоке.

Перечисленные мероприятия не снимают необходимости дальнейших физико-химических, материаловедных и других исследований. Они должны проводиться разносторонне и непрерывно и, вероятно, потребуются тогда, когда начнут работать первые заводские установки на кислороде.

Проф. А. Г. Касаткин (член Технического совета): Произведенные в наших научно-исследовательских институтах расчетные и исследовательские работы показали, что применение кислорода во всех стадиях сернокислотного производства — при обжиге колчедана, в нитрозном и контактном процессах — даёт большие выгоды.

Серная кислота по масштабам производства является вторым химическим продуктом после соды. Мировое производство серной кислоты до войны составляло 13 миллионов тонн, причём в СССР эта отрасль химической промышленности сильно отстала от других стран. Поэтому развитие сернокислотное производство на новый уровень — большая народнохозяйственная задача. Повысить общее производство серной кислоты можно как постройкой новых заводов, так и интенсификацией действующих установок. Кислород может и должен сыграть в решении этой задачи очень важную роль.

Интенсификация нитрозного процесса лимитируется в настоящее время производительностью действующих печей, которую удастся значительно повысить с помощью кислорода. Кроме того, вследствие транспортных затруднений мы испытываем недостаток в дальнепривозном серосодержащем сырье. Вместе с тем местные запасы сырья, как то: пирротины с Кольского полуострова, углистые колчеданы Украины и другие не могут быть использованы в существующих процессах. Применение кислорода даст нам возможность с успехом перерабатывать это сырье.

В каком же производстве можно ожидать большего эффекта от внедрения кислорода —

в контактном или башенном? Я думаю, что будущее за контактным способом, а не за башенным. В первую очередь, нужно обратить внимание на контактный способ производства серной кислоты. Я считал бы, что следует построить печь, рассчитанную на применение кислорода, поставить контактные аппараты и все теоретические расчёты проверить в этих производственных условиях, хотя у меня лично эффективность перевода сернокислотной промышленности на кислород не вызывает никаких сомнений. В этом

убеждении я исхожу из следующего: иногда не копейки, и даже не трудочасы решают вопрос, а решает его дефицитность продукта. Для постройки новых заводов необходимы большие капиталовложения и наличие ценных материалов: металла, цемента и т. д. Если бы мы сумели с помощью кислорода увеличить производительность действующих заводов и сократить капиталовложения при постройке новых, это имело бы большой эффект для народного хозяйства страны.

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ КИСЛОРОДА В ПРОИЗВОДСТВЕ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ*)

Проф. Н. М. ЖАВОРОНКОВ

Доктор технических наук, профессор Николай Михайлович Жаворонков является специалистом в области технологии связанного азота. Он заведует кафедрой химической технологии неорганических веществ Московского ордена Ленина химико-технологического института им. Менделеева. Проф. Жаворонков является автором научно-исследовательских работ по получению водорода и азото-водородной смеси от углекислоты и окиси углерода. Н. М. Жаворонковым написана монография «Гидравлические основы скрубберного процесса и теплопередача в скрубберах», которая обобщает результаты научно-исследовательских работ, проведённых автором в течение последних лет. Ему же принадлежит ряд статей и учебных пособий по технологии связанного азота и основной химической промышленности.

Азотная кислота является одним из важных продуктов современной химической промышленности. Её значение велико в мирное время — для приготовления азотных удобрений и в особенности во время войны, так как она служит основным сырьём для производства взрывчатых веществ. Кроме того, азотная кислота находит широкое приме-

нение в ряде других отраслей промышленности.

Мировое производство азотной кислоты исчисляется в миллионах тонн в год. В таком многотоннажном производстве даже незначительные усовершенствования и интенсификация дают огромный экономический эффект.

За время войны нашей азотной промышленностью в этом отношении были достигнуты большие успехи. Однако, имеется ещё много возможностей для дальнейшей интен-

*) Доклад на заседании Технического совета Главкислорода при СНК СССР 9 мая 1944 г.