

Технология серной кислоты и серы

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 66.0
ББК 35
Т38

Т38 Технология серной кислоты и серы / – М.: Книга по Требованию, 2015. –
520 с.

ISBN 978-5-458-41138-7

ISBN 978-5-458-41138-7

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2015

© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2015

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первозданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.



Серия Книжный Ренессанс

www.samizday.ru/reprint

	Стр.
IV. Газоходы печных отделений	142
V. Использование огарка	143
1. Извлечение меди	—
2. Агломерация огарка	145
3. Другие возможности использования огарка	148
VI. Очистка печного газа от пыли	—
1. Механические способы отделения пыли	149
Осаждение пыли под влиянием силы тяжести	—
Циклоны и мультиклоны	152
2. Электрическая очистка газа	155
Теоретические основы	—
Электрофилтры	162
Подстанция	168
Глава 4. Производство серной кислоты методом контактного окисления	175
I. Основные схемы контактного процесса	—
II. Специальная очистка и осушка газа	183
1. Очистка газа от мышьяка и тумана серной кислоты	—
Способ Тентелевского завода	185
Способ Геррестгоф-Байера	189
Система Кемико	198
2. Осушка газов	199
Абсорбция паров воды серной кислотой	—
Сушильное отделение	204
3. Фильтр-маслоотделитель	207
4. Перемещение газов	208
5. Контроль работы отделений очистки и осушки газа	212
III. Теоретические основы контактного окисления SO_2	213
1. Равновесие реакции $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$	—
Теоретически возможная степень контактирования	214
Влияние температуры	216
Влияние начального состава газа	—
Влияние давления	217
2. Скорость окисления SO_2	—
3. Катализаторы для окисления SO_2	221
Платиновые контактные массы	223
Ванадиевые контактные массы	225
Определение каталитической активности контактных масс	227
4. Кинетика и механизм окисления SO_2	229
Платиновые контактные массы	—
Ванадиевые контактные массы	234
5. Отравление контактных масс	238
6. Оптимальный температурный режим процесса окисления SO_2	244
7. Определение объема ванадиевой контактной массы для заданной степени контактирования	247
8. Оптимальная концентрация SO_2	254
9. Ведение контактного процесса при повышенном давлении	258
IV. Контактные аппараты и контактные узлы	260
1. Классификация конструкций контактных аппаратов	—
2. Контактные аппараты с промежуточным теплообменом	261
3. Контактные аппараты с внутренним теплообменом	269
Теоретически необходимый теплоотвод	—

	Стр.
Трубчатые аппараты с загрузкой контактной массы внутри труб	271
Контактные аппараты с двойными теплообменными трубами и расположением контактной массы в междутрубном пространстве	275
4. Сравнительная оценка различных конструкций. Схема контактного узла для работы на газе высокой концентрации	280
5. Контроль работы контактного узла	282
V. Абсорбция серного ангидрида	284
1. Теоретические основы	—
2. Непосредственная конденсация SO_3 с парами воды	291
3. Схемы и аппаратура абсорбционных отделений	293
4. Режим и работа абсорбционного отделения	298
VI. Расходные коэффициенты	300
VII. Производство высокопроцентного олеума	303
VIII. Особые формы контактных установок	305
1. Контактный завод, работающий на сере	—
2. Контактная система на принципе мокрого катализа	—
XI. Задачи в области интенсификации и дальнейшего усовершенствования контактного процесса	307
Литература	308
Глава 5. Производство серной кислоты при помощи окислов азота	311
I. Принципиальная схема башенного и камерного способов	—
1. Камерный способ	—
2. Башенный способ	312
3. Краткие исторические сведения	313
II. Физико-химические основы нитрозного метода	314
1. Основные процессы и химические теории нитрозного метода	—
2. Окислы азота в газах камерных и башенных систем	318
Равновесие и скорость реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$	319
Реакция образования N_2O_4	322
Реакция образования N_2O_3	324
3. Окислы азота в кислотах камерных и башенных систем	—
Растворимость окислов азота в серной кислоте	—
Скорость абсорбции окислов азота растворами серной кислоты	329
Эксорбция окислов азота из нитрозы	334
4. Зависимость скорости кислотообразования от различных факторов	—
Скорость кислотообразования в камерах	335
Скорость кислотообразования в условиях башенного процесса	337
5. Влияние давления на процессы абсорбции и кислотообразования	340
6. Окисление аммиака	343
III. Аппаратура башенных систем	345
1. Замена свинца	—
2. Башни	346
3. Насадка башен	352
4. Приборы для разбрызгивания кислоты в башнях и воды в камерах	356

	Стр.
5. Хвостовые вентиляторы	360
6. Брызгоуловители	362
7. Холодильники	364
8. Баки и кислотохранилища	366
9. Насосы	367
Насосы Амаг-Гильперта	369
Насосы Вейзе	370
10. Коммуникация	373
11. Аппаратура для снабжения башен и камер окислами азота	375
12. Камеры	377
IV. Технологический режим башенных и камерных систем	379
1. Характер встречи газа и кислоты в башенных системах	—
2. Орошение башен	380
Схема орошения	—
Количество орошения	381
Концентрация орошающих кислот	382
3. Температура кислот и газа	—
4. Концентрация SO_2 при входе в систему	383
5. Нитрозность кислот и денитрация нитроз	385
6. Переработка SO_2 , эксорбция и абсорбция окислов азота по отдельным башням	389
7. Тепловой баланс башенной системы и схема охлаждения кислот	391
8. Подготовка окислов азота к абсорбции	394
9. Технологический режим камерной системы	397
10. Контроль производства башенных и камерных систем	399
11. Расходные коэффициенты в башенных и камерных системах	402
12. Задачи и пути дальнейшей интенсификации и усовершенствования нитрозного метода	408
Литература	412
Глава 6. Концентрирование серной кислоты	415
I. Теоретические основы	—
II. Установки для концентрирования с непосредственным обогревом кислоты	421
1. Схемы производства	—
2. Аппаратура	424
Топки	—
Концентраторы	426
Аппараты для улавливания тумана и брызг серной кислоты	429
3. Режим и работа концентрационных установок Кесслера и Кемико	431
4. Контроль производства	434
5. Концентрирование башенной кислоты теплотой обжиговых газов	436
III. Установки с внешним подогревом	438
1. Установки, работающие по принципу дефлегматорных колонн	—
2. Вакуум-концентратор	439
IV. Дальнейшие задачи в области концентрирования серной кислоты	446
Литература	446

	Стр.
Глава 7. Производство элементарной серы	447
I. Извлечение серы из самородных серных руд	—
1. Термический метод	448
Калькароны	—
Печи Жилля	449
Паровая выплавка серы	455
2. Физико-термический метод	457
Способ Фраша	—
Выплавка серы в автоклавах	458
3. Экстракция серы растворителями	459
4. Размол комовой серы	460
II. Получение серы из сероводородсодержащих газов	—
1. Метод сухой очистки	—
Очистка активированным углем	461
2. Методы мокрой очистки	462
Нейтрализационный метод	463
Окислительный метод	465
Очистка железо-содовым и железо-аммиачным растворами (способ Феррокс)	—
Очистка мышьяково-содовым и мышьяково-аммиачными растворами (способ Тайлоркс)	467
Голландский способ Пти	470
Электрический способ Фишера	—
Способ Фельда	471
3. Катасульфпроцесс	—
III. Получение серы из сероводорода	474
IV. Получение серы из сульфидных руд и сернистого ангидрида	476
1. Метод Шабалнна	—
2. Получение серы восстановлением SO_2	478
3. Метод Оркла	482
V. Очистка и рафинировка серы	485
Литература	486
Глава 8. Концентрирование сернистого газа	488
I. Метод вымораживания	489
II. Циклические методы обогащения SO_2	492
1. Способ водного обогащения	495
2. Обогащение посредством аммиачного раствора	5.0
3. Основной сульфат алюминия как абсорбционный раствор при циклическом методе	502
4. Сульфидиновый способ	504
III. Концентрирование SO_2 методом адсорбции	505
IV. Другие методы использования и концентрирования SO_2	506
1. Аммиачный метод	—
2. Кислотный и известково-кислотный методы использования SO_2 топочных газов	509
V. Выбор метода использования и концентрирования SO_2	510
Литература	511
Предметный указатель	512

ПРЕДИСЛОВИЕ

В настоящем учебнике вопросы технологии серной кислоты подвергнуты достаточно подробному рассмотрению, по технологии же серы дан лишь принципиальный обзор методов производства. Это объясняется тем, что в учебном плане курса специальной технологии серной кислоты и серы вопросам технологии серы из общего количества 80 час. отведено только 8 час. На такое количество учебных часов не представляется возможным дать материал в большем объеме.

В отступление от действующей программы курса специальной технологии в связи с особой актуальностью проблемы использования отбросных, содержащих SO_2 , газов в книгу введена глава о концентрировании сернистого газа.

Вопросы контроля производства излагаются в связи с рассмотрением технологического режима каждой установки. Изложение самих методов анализа, а также описание конструкций контрольно-измерительной аппаратуры в книге не дается; эти вопросы не входят в программу лекционного курса и изучаются в связи с техническим анализом и специальной лабораторной работой; этим вопросам посвящается подготовляемое НИУИФ к изданию специальное пособие («Контроль производства серной кислоты» под редакцией К. М. Малина и Г. В. Рабова-ского).

При подборе и расположении материала мы руководствовались теми принципами, которые были положены в основу курса «Технологии серной кислоты и серы» (Малин), изданного в 1935 и 1937 гг. Против указанных принципов за истекшие годы не было возражений ни со стороны вузовских, ни со стороны заводских работников.

Основные главы курса изложены по следующей схеме: принципиальная схема производства; физико-химические основы производства; аппаратное оформление процесса; технологический режим; пути уменьшения расходных коэффициентов, возможности интенсификации и дальнейшего развития данного метода.

При описании каждого отдельного производства (например производство серной кислоты контактным методом) материал расположен не по различным схемам производства (Герресгоф-Байера, Тентелевская и др.), а по стадиям производственного процесса (очистка газа, осушка газа, контактное сление SO_2 и др.).

Наряду с общими основами каждого производственного процесса в книге дается и практический материал технологического и аппаратурного характера.

Однако более или менее детально мы описывали только самые основные аппараты. Мы не давали также указаний практического характера на все случаи производственной деятельности, полагая, что никакой курс не может разрешить те задачи, которые разрешаются уже практическими навыками. Все необходимое для сознательного овладения основными процессами, по нашему мнению, в книге дано.

Основы расчета производственных процессов и частично аппаратуры в книге даются в связи с рассмотрением теоретических основ производства; отдельных расчетов в конце глав, а также задач для самостоятельных расчетов не дано.

Авторы и подбором и характером изложения материала стремились показать учащемуся:

1. Тесную связь сернокислотной и серной промышленности с рядом других отраслей народного хозяйства как по линии применения серной кислоты, сернистого газа и серы, так и по линии использования отходов других производств в качестве сырья для сернокислотной и серной промышленности, а также использования отходов сернокислотного производства.

2. Изменение производственных схем данной отрасли промышленности, отмирание стареющих схем, появление новых более совершенных схем в связи с развитием других отраслей народного хозяйства (требующих продукта определенного сорта, поставляющих новые виды сырья, строительные материалы и оборудование) и достижениями науки.

3. Наличие противоречий в каждой производственной схеме, в каждом принятом технологическом режиме, открывающих возможности дальнейшего совершенствования.

Материал учебника показывает также, что изменение процесса идет во взаимосвязи с изменением его аппаратурного оформления. Так, интенсификация производственного процесса выдвигает новые повышенные требования к материалу и конструкции аппаратуры, а выполнение повышенных требований к аппаратуре в свою очередь открывает новые возможности более широкого использования технологических факторов для дальнейшей интенсификации производственного процесса. Это положение должно воспитать в студенте одинаково серьезное отношение и к вопросам технологии производства и к производственной аппаратуре, начиная от важнейших аппаратов и кончая коммуникацией.

4. Зависимость общего результата производственной работы от множества (технологических, аппаратурных, организационных) взаимосвязанных факторов.

В связи с этим курс специальной технологии должен показать студенту, что практически неисчерпаемые возможности производства превращает в действительность лишь тот, кто учи-

тывает, должным образом оценивает и направляет все стороны производства вплоть до мелочей. Так, например, никакое знание физико-химических основ процесса, никакое построение технологического режима не обеспечат хорошей работы башенной сернокислотной системы, если во-время не проверяются и не исправляются оросительные приборы на башнях или если во-время не очищаются от грязи кислотные холодильники. Ряд достижений сернокислотного производства (интенсификация печей, повышение производительности башен и др.), нашедших отражение в книге, показывает, что стахановцы-рабочие и инженеры сернокислотной промышленности, сочетающие в себе коммунистическое отношение к труду и овладение новой техникой с правильной организацией труда, дали немало примеров превращения возможностей в действительность.

В связи с тем, что серная кислота является полупродуктом в громадном числе производств, поставленная XVIII Съездом ВКП(б) задача — догнать и перегнать передовые капиталистические страны также и в экономическом отношении — для сернокислотного производства имеет особую актуальность.

Материал технологии серной кислоты и серы показывает также, что эти области производства особенно тесно связаны с задачей ликвидации ряда народнохозяйственных диспропорций, являющихся пережитками капитализма в экономике нашей социалистической промышленности (выбрасывание огромных масс сернистых газов в атмосферу, неиспользование кислых гудронов, отходов углеобогащения и др.).

Для разрешения обеих этих основных проблем XVIII Съезд ВКП(б) поставил перед сернокислотной промышленностью ряд вполне конкретных задач: дальнейшее расширение производства; уменьшение расходных норм сырья и энергии; расширение применения местного сырья и освоение новых видов местного сырья; использование отходящих газов цветной металлургии и электростанций и других отходов; развертывание производства в восточных и дальневосточных районах. Данный в книге материал о громадных сырьевых ресурсах в СССР об еще неиспользованных возможностях интенсификации действующих заводов, о возможностях разработки новых более совершенных схем производства и др. показывает, что стоящие перед сернокислотной промышленностью задачи могут быть полностью решены.

Однако эти возможности могут быть превращены в действительность не в порядке самотека, а в процессе упорной работы и борьбы. В связи с этим и при изучении курса специальной технологии нельзя ограничиваться только материалом имеющихся учебников и учебных пособий, а необходимо использовать также текущий практический опыт промышленности и ее отдельных работников.

Разделы «Материалы для аппаратуры сернокислотного производства» и «Хранение и перевозка серной кислоты» (гл. II)

написаны Н. И. Смысловым. Разделы «Сушка флотационного колчедана» (гл. 2) и «Подача колчедана к печам и отвоз огарка» (гл. 3) написаны Н. Л. Аркиным. Разделы «Очистка печного газа от пыли» (гл. 3) и «Очистка газа от мышьяка и тумана серной кислоты» (гл. 4) изложены И. Л. Пейсаховым. Раздел «Теоретические основы контактного окисления SO_2 » (гл. 4) написан Г. К. Боресковым, а раздел «Контактные аппараты и контактные узлы» — Г. К. Боресковым и М. Г. Слинко. Раздел «Аппаратура башенных систем» (гл. 5) написан М. Н. Второвым. Все остальное написано К. М. Малиным, которым проведена также работа по редактированию и увязке всего материала.

Кроме указанных авторов ряд товарищей оказал содействие в работе по подготовке книги или просмотром отдельных частей рукописи (Г. П. Лучинский, А. Г. Амелин, З. П. Розенкноп, И. Н. Шокин, А. В. Авдеева, Г. Б. Блюм, А. Г. Сокальский, Н. Е. Кириченко, Д. Ф. Терентьев, М. А. Клокачев) или предоставлением необходимого материала (М. Н. Степанов, М. А. Клокачев, З. П. Розенкноп, Г. В. Рабовский, А. В. Авдеева). Всем этим товарищам выражаем свою благодарность. Выражаем также благодарность гг. В. Н. Шульцу, Б. Д. Мельнику и

С. В. Беньковскому, просмотревшим всю рукопись в целом и сделавшим по ней ряд ценных замечаний.

Все указания на недостатки этой книги будут приняты с благодарностью.

К. Малин

20/X 1940 г.

ГЛАВА I

ВВЕДЕНИЕ

Сера была известна в самой глубокой древности. За 1600—2000 лет до нашей эры в Египте применяли ее соединения для отбеливания тканей и для получения красок. В древнегреческой поэме Гомера упоминается сера как дезинфекционное средство, римляне применяли ее для фармацевтических целей. Во времена Цезаря (I в. до н. э.) сера применялась для военных нужд. Особое значение она приобрела в XII в. с изобретением пороха. Широкое применение серы в промышленности началось в конце XVIII в. в связи с получением из нее серной кислоты.

По содержанию в земной коре (0,1%) сера среди химических элементов занимает 14-е место. Полезная добыча (в составе самородных руд и сульфидов) серы (для потребления в виде элементарной серы и для переработки в сернистый газ и серную кислоту, но не считая неиспользуемую серу, извлекаемую из недр земли при добыче руд цветных металлов) составляет 7—7,5 млн. т в год.

Серная кислота впервые бурное развитие получила в связи с производством соды по Леблану (большие количества серной кислоты требовались для получения сульфата натрия из поваренной соли). Первые три четверти прошлого столетия производства соды и серной кислоты были ведущими и основными отраслями химической промышленности. С вытеснением леблановского метода производства соды более совершенным солявеевским методом, не требующим применения серной кислоты, серная кислота, однако, не утратила своего значения как важнейший полупродукт. Наоборот, в связи с возникновением новых отраслей промышленности — искусственных удобрений, взрывчатых веществ, искусственных красителей — потребность в серной кислоте непрерывно увеличивалась и производство ее расширялось.

В XX в. круг потребителей серной кислоты продолжал расширяться (нефтяная промышленность, металлообрабатывающая промышленность, промышленность искусственного шелка и др.), и в настоящее время сернокислотная промышленность по тоннажу выпускаемой продукции остается в ряду самых мощных отраслей химической промышленности: содовой, азотной и удобрений. По разнообразию же применения серная кислота до сих пор несомненно продолжает удерживать первое место среди всех химических продуктов.

1. Элементарная сера

1. Физические и химические свойства серы

В обыкновенных температурных условиях сера находится в твердом состоянии. Твердая сера существует в нескольких молекулярных модификациях. Наиболее устойчивой молекулярной модификацией твердой серы является восьмиатомная сера, существующая в двух аллотропных формах. Ниже $95,5^\circ$ устойчива обыкновенная желтая сера, кристаллизующаяся в ромбической системе. Удельный вес ее 2,06, температура плавления (при очень быстром нагревании) $112,0^\circ$. Выше $95,6^\circ$ устойчивой является форма, кристаллизующаяся в моноклинической системе. Удельный вес моноклинической серы 1,96, температура плавления $119,0^\circ$.

Другие молекулярные модификации твердой серы (шестиатомная и четырехатомная) получают в специальных условиях и не имеют большого практического значения. Из разных видов аморфной серы больше всего заслуживает внимания пластическая, или каучукоподобная, сера, не растворимая в сероуглероде. Такая модификация получается, если кипящую серу вылить в холодную воду. Предполагают, что эта модификация представляет собой смесь нескольких молекулярных модификаций; она неустойчива и при стоянии быстро переходит в ромбическую серу.

Скрытая теплота плавления ромбической серы (при $112,8^\circ$) 9,4 ккал, а моноклинической (при 119°) 10,8 ккал на 1 кг.

При расплавлении сера переходит в желтую легкоподвижную жидкость. Выше 160° жидкость бурет и при 200° превращается в вязкую темнокоричневую массу. Выше 250° вязкость опять уменьшается и при температуре 400° расплавленная сера, оставаясь темнокоричневой, опять становится легкоподвижной. Эти изменения связаны с изменением соотношений между различными молекулярными модификациями при повышении температуры. Жидкая сера кипит при $444,6^\circ$ (при нормальном давлении).

Атомная теплоемкость твердой серы зависит от температуры; для ромбической серы эта зависимость будет:

$$C_p = 4,12 + 0,0047 \, T,$$

для моноклинической:

$$C_p = 3,62 + 0,0072 \, T.$$

Зависимость средней молекулярной теплоемкости газообразной двухатомной серы от температуры выражается так:

$$C_p = 4,49 + 0,001 \, T.$$

Скрытая теплота испарения серы 362 ккал. Упругость насыщенных паров серы изменяется в зависимости от температуры (табл. 1).