

Д Е П

СЕРА И СЕРНАЯ КИСЛОТА

СБОРНИК СТАТЕЙ

Под редакцией: И. М. Либинсон, К. М. Малина,
проф. В. Н. Шульц и проф. Н. Ф. Юшкевича

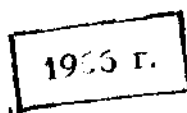
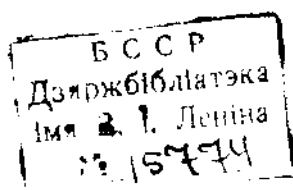


ОЛТИ — ХИМТЕОРЕТ — ЛЕНИНГРАД — 1935



11305974
Июл. 1958

ХЛ 22, 5, 4 (3)



2009

Технические проблемы сернокислотной и серной промышленности в свете решений XVII съезда ВКП(б)

К. М. Малин

В резолюции XVII партсъезда „О втором пятилетнем плане развития народного хозяйства“ в отношении химической промышленности сказано:

„Добиться решающих сдвигов в области химической промышленности, обеспечивающих широкую химизацию всех отраслей народного хозяйства и укрепление обороноспособности страны. Производство всех видов удобрений за годы второй пятилетки повысить в 10 раз; широко развернуть процесс создания ряда новых производств химии (химическая переработка твердого топлива — угля, торфа, сланцев; новые виды красителей, пластмассы, синтетический каучук и т. д.). внедрить новейшие технологические процессы в химическую промышленность (широкое развитие электротермических и электролитических методов, проведение реакций в газовых фазах и т. д.); усилить комбинирование химической промышленности с другими отраслями промышленности (коксовой промышленностью, цветной металлургией, черной металлургией и др.) и вовлечь ряд новых видов сырья“.

Эта директива партии концентрированно дает всем отраслям химической промышленности перспективы количественного роста и установки качественного развития как чисто технологического, так и организационно-технологического порядка.

Эта директива может быть выполнена (а она должна быть выполнена) лишь в том случае, если работники химической промышленности в тесном контакте с работниками научно-исследовательских институтов, вузов и вузов сумеют должными темпами планомерно ее конкретизировать и привести в жизнь.

Работникам сернокислотной и серной промышленности продумать дальнейшие пути развития этих отраслей является особо необходимым по следующим причинам:

Во-первых, серная кислота продолжает оставаться одним из самых основных и в то же время дефицитных химических продуктов, от масштаба производства которого зависит темп развития целого ряда важнейших производств и укрепление нашей обороноспособности. Масштаб производства серной кислоты во второй пятилетке должен

возрасти относительно последнего года первой пятилетки в 5—6 раз.

Во-вторых, несмотря на солидный возраст сернокислотного производства, целый ряд вопросов, как оптимальные методы комбинирования с другими отраслями промышленности, порайонное применение сырья и др., — все еще остается недостаточно разрешенным.

В-третьих, качественные показатели работы сернокислотных заводов (расходные коэффициенты, интенсивность работы систем, стойкость аппаратуры, вопросы санитарии и гигиены на заводах) оставляют пока желать много лучшего.

В-четвертых, серная промышленность находится лишь в процессе зарождения, а между тем недостаток серы уже теперь лимитирует развитие целого ряда старых и организацию новых производств. В области серной промышленности вопросы выбора сырья и методов производства продолжают служить предметом дискуссий.

В настоящей статье мы хотим осветить те проблемы серной и сернокислотной промышленности, которые практически должны и могут быть разрешены в ближайшее же время, а также те, к разрешению которых мы должны подойти по линии научно-исследовательской работы, чтобы на следующем этапе строительства социализма можно было разрешить их в промышленном масштабе.

В соответствии с установкой, данной химической промышленности XVII съездом ВКП(б), мы рассмотрим технические проблемы сернокислотной и серной промышленности в следующих основных раз-
резах:

- А. Вопросы комбинирования сернокислотной и серной промышленности с другими отраслями.
- Б. Внедрение новых технологических процессов.
- В. Вопросы рационализации действующих предприятий.
- Г. Применение новых видов сырья.

А. Вопросы комбинирования

Комбинирование сернокислотной и серной промышленности с другими отраслями мыслимо по линиям: I) использования отходов других отраслей для производства серы и серной кислоты, II) использования отходов сернокислотной и серной промышленности для других отраслей и III) технологической увязки этих производств с другими производствами в целях повышения общего эффекта.

1) Использование отходов других производств

Здесь самой актуальной и широкой проблемой продолжает оставаться увязка с цветной металлургией, прежде всего с медеплавильной промышленностью. На 1 т выплавляемой меди можно получить на газах, отходящих из печей медеплавильных заводов, от 6 до 10 т серной кислоты, а на 1 т выплавляемого цинка — 1,5—2 т серной кислоты. В 1937 г. меди должно быть произведено 155 тыс. т.

Следовательно, на отходящих газах медеплавильных заводов в том же году можно получить серной кислоты свыше 1 млн. т. Вопрос использования отходящих газов медеплавильных печей стоит не только как вопрос разрешения проблемы сырья для сернокислотной промышленности, но это вопрос и санитарии, так как выпускаемый в атмосферу сернистый газ создает антисанитарные условия для населения и отравляет растительность. Это также и вопрос экономики: применение для производства серной кислоты газов медеплавильных печей освобождает соответствующие сернокислотные заводы от дробильных и печных отделений, а самое главное — освобождает страну от необходимости строительства соответствующего количества рудников для добычи кускового колчедана.

Вопрос использования отходящих газов металлургических печей, однако, не является полностью разрешенным. По старой схеме медеплавильных заводов (ватержакеты — конверторы) мы имеем отходящие газы непостоянной концентрации по SO_2 . В связи с этим работающие на этих газах сернокислотные заводы работают с худшими показателями (как по интенсивности, так и по расходным коэффициентам), чем заводы, работающие на другом сырье. В результате, несмотря на бесплатность сырья, серная кислота не получается более дешевой.

По новой схеме медеплавильных заводов (обжиговая печь — отражательная печь — конвертор) мы будем иметь тройного рода качество отходящих газов. Из обжиговых печей газы должны иметь нормальную концентрацию и постоянный состав. На газах этого рода сернокислотный завод может работать так же нормально, как и на газах колчеданных печей. На 1 т выплавляемой меди эти газы могут дать до 8 т серной кислоты.

В газах отражательных печей содержится SO_2 2—2,5%, O_2 0,3—0,5%. Если бы использовать эти газы, то на них на 1 т выплавляемой меди можно было бы получить ~0,6 т серной кислоты. К использованию этих газов мы, однако, еще не подошли. Между тем эти газы и по их количеству, и по их качеству (концентрация SO_2) должны представлять больший интерес, чем, например, хвостовые газы контактных заводов, которые мы частично используем (бисульфит) и проектируем использовать (для получения жидкого SO_2 и сульфата аммония). Газы конверторов могут дать до 1,2 т серной кислоты на 1 т выплавляемой меди. Здесь основной недостаток — периодичность действия конверторов, а следовательно и непостоянство состава газов.

Газы обжиговых печей цинковых заводов (Беловский в-д) пока практически дают меньшую концентрацию, чем газы колчеданных печей, в результате чего выгоды от бесплатности сырья сводятся к нулю, понижением интенсивности системы.

В области использования газов металлургических печей для производства серной кислоты во второй пятилетке практически должны быть разрешены следующие вопросы: 1) концентрация газов обжиговых печей как медеплавильных, так и цинкоплавильных заводов

должна быть доведена по крайней мере до концентрации газов колчеданных печей, 2) должна быть найдена такая схема производства, при которой полное использование газов обжиговых печей, ватермакетов и конверторов давало бы серную кислоту значительно более дешевую, чем серная кислота, выработанная из колчедана.

Кроме того, в основном должен быть проработан вопрос об использовании сернистого газа отражательных печей: для серной кислоты, серы, жидкого сернистого ангидрида и др.

Газы металлургических печей, как сырье для серной кислоты, имеют один недостаток сравнительно с колчеданом. Серная кислота на этом сырье должна производиться на месте производства меди; в смысле же перевозки к месту потребления серная кислота является более громоздкой, чем колчедан.

Поэтому на месте нахождения металлургических заводов является желательной переработка отходящих газов на более транспортабельный продукт, как-то: сера, жидкий сернистый ангидрид и др. Метод проф. Н. Ф. Юшкевича производства серы из SO_2 неприменим непосредственно к металлургическим газам по причине их недостаточно высокой и непостоянной концентрации.

Проведение мероприятий для повышения концентрации этих газов и сохранения ее постоянства является первым условием для возможности переработки этих газов на серу по методу проф. Н. Ф. Юшкевича.

Кроме того, необходимо изыскание технологически более совершенных вариантов схем для получения серы, а также жидкого SO_2 из газов металлургических печей. Это должно быть одним из центральных мест научно-исследовательской работы сернокислотной и серной промышленности.

Худшим качеством, чем газы металлургических печей, обладают газы топок. Содержание сернистого газа в них колеблется в пределах 0,3—0,5%. Однако, по количеству SO_2 газы топок представляют не меньший интерес, чем металлургические газы. Так, если бы использовать SO_2 отходящих газов, которые будут давать топки всех централей МОГЭСа, то можно было бы произвести около 2500 тыс. т серной кислоты в год. Не меньшее значение при использовании SO_2 отходящих топочных газов имело бы улучшение санитарно-гигиенических условий местностей, окружающих эти электроцентралы.

Сейчас работы по переработке SO_2 из этих газов в серную кислоту ведутся по двум путям: а) обработка газа раствором солей железа или марганца и б) окисление SO_2 в SO_3 электрическим разрядом высокого напряжения.

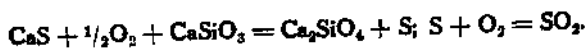
Первым методом удается получить серную кислоту крепостью в 35—40% H_2SO_4 . Основным затруднением этого метода является то, что катализатор (раствор соли) быстро отравляется.

Во второй пятилетке необходимо довести эти работы до масштаба промышленного получения товарной серной кислоты

Кроме того, надо всемерно развить исследовательские работы по изысканию методов получения жидкого SO_2 и серы из этих газов.

Большим резервом сырья для серной кислоты (SO_2 , сера) являются доменные шлаки. Содержание серы в доменных шлаках в среднем составляет около 2%. Вес самого шлака составляет приблизительно 50% от веса выплавляемого чугуна.

Сера в шлаке содержится в виде CaS . Диль предложил продувать через расплавленный шлак воздух. При этом происходят реакции:



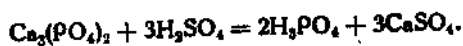
По данным Дилья, концентрация SO_2 в отходящем при продувании газе достигает 5—6%.

Несомненно, что извлечение серы из шлаков доменных печей должно быть включено в порядок дня научно-исследовательской работы.

Мощными резервами сырья для сернокислотной промышленности являются также отходы некоторых отраслей промышленности, где применяемая серная кислота сама уходит в отброс производства. К таким отходам относятся прежде всего фосфогипс и кислые гудроны.

Фосфогипс представляет отход производства концентрированных фосфорнокислых удобрений (преципитата, двойного суперфосфата, аммофоса).

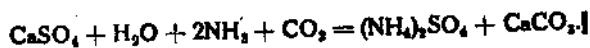
Общим для производства всех этих удобрений является получение фосфорной кислоты при обработке фосфоритов серной кислотой по реакции:



Получающийся гипс (фосфогипс) обладает перед природным гипсом тем преимуществом, что его уже не требуется дробить. Если фосфогипс не использовать, то туковым заводам приходится затрачивать много средств, чтобы убирать его с заводской территории.

Но самое важное то, что связанная в фосфогипсе серная кислота вполне может быть регенерирована и использована. По масштабам производства фосфорнокислых удобрений к концу второй пятилетки фосфогипс мог бы дать (или заменить) около 1 млн. т серной кислоты.

Использование серной кислоты фосфогипса совершенно ясно. Фосфогипс может быть переработан на сульфат аммония по реакции:



Известно, что по этому способу в Опнау производилось из гипса 300 тыс. т сульфата аммония в год, а в Леуна — 470 тыс. т.

Обработка гипса в целях получения сульфата аммония может проводиться непосредственно углекислым аммонием. Этот путь представляет особый интерес для азотно-туковых комбинатов, работающих на базе водорода коксового газа. Дело в том, что при очистке коксового газа от CO_2 аммиачной водой в виде отброса получается углекислый аммоний.

Можно также получать H_2SO_4 из фосфогипса (я из гипса) и сухим способом, разлагая гипс в присутствии угля. Если этот процесс объединить с производством портланд-цемента, то стоимость серной кислоты по этому способу будет не выше, чем стоимость серной кислоты, получаемой из колчедана.

Заводские опыты на Косогорском заводе дают все необходимое для проектирования одновременного получения серной кислоты и портланд-цемента из гипса.

[II] Использование отходов сернокислотной промышленности для других производств

Как для туковой промышленности — фосфогипс, а для нефтяной — кислые гудроны, так для сернокислотной промышленности тяжелым грузом является ее отход — огарок.

По масштабам производства серной кислоты в 1937 г. количество колчеданных огарков будет так велико, что из них можно будет выплавить 600 тыс. т чугуна. Кроме того, огарок, особенно от обжига флотационного колчедана, содержит значительное количество меди. Колчеданный огарок для выплавки чугуна перед природными железными рудами представляет то преимущество, что он в соответствующем масштабе освобождает черную металлургию от затрат на добычу руды. В то же время он имеет и недостатки: а) в огарке имеется сера в таком количестве, которое не допускает прямого направления его в доменную плавку, б) физические свойства огарка (его мелкость) тоже делают его непригодным для непосредственной доменной плавки. По этим причинам огарок перед доменной плавкой должен подвергаться процессу аггломерации, при котором он обессеривается и превращается в более крупные куски.

Вопрос использования всех колчеданных огарков — вопрос практического разрешения. При этом необходимо поставить аггломерацию наиболее совершенными машинами, именно — машинами типа Двайт-Ллойда.

С точки зрения металлургической промышленности аггломерировать огарок целесообразнее на металлургических заводах, чем на сернокислотных. На металлургическом заводе, куда будет поступать огарок с ряда сернокислотных заводов, можно поставить более мощную аггломерационную установку, чем на сернокислотном заводе, а следовательно, и сама аггломерация огарка будет дешевле. Однако, с другой стороны, есть преимущества установки аггломерационных аппаратов и на сернокислотных заводах.

При соответствующем сочетании работы машин Двайт-Ллойда с работой колчеданных печей может быть значительно повышена производительность последних.

Ясно также, что перевозить аггломерат много удобнее, чем колчеданный огарок. Этот вопрос должен быть детально проработан с точки зрения экономической целесообразности. Но во всяком случае огарок должен аггломерироваться хотя бы уже потому, что ряд сернокислотных заводов буквально задыхается под горами собственного огарка.

Следует также поработать над получением огарка из самих колчеданных печей в таком виде, чтобы его можно было непосредственно направлять в доменную плавку. Такое разрешение вопроса мыслимо при сжигании колчедана (в печах пылевидного обжига) при такой t° , чтобы огарок получался в жидком виде (и в виде Fe_2O_4 , а не Fe_2O_3). Жидкий огарок может сразу по выходе из печи подвергаться грануляции.

Отходом сернокислотного производства является также тепловая энергия.

Сжигаемый колчедан пока совершенно не используется как топливо. Между тем, 300 тыс. т углистого колчедана (предполагаемая годовая добыча в ближайшее время) по теплотворной способности соответствуют 237,5 тыс. т подмосковного угля; 3 600 тыс. т флотационного колчедана (годовая добыча в 1937 г.) по теплотворной способности могут заменить 1679 тыс. т подмосковного угля.

Рассмотрим этот же вопрос с другой стороны. Сернокислотные заводы потребляют энергии на 1 т продукции:

Контактные	80—100 квтч
Башенные	30—40 "
Камерные	14—50 "

и в то же время, если использовать тепло горения колчедана, то на 1 т продукции можно было бы получить 275—375 квтч энергии.

Из этого видно, что сернокислотный завод, работающий на колчедане, не имеет права быть потребителем энергии. Это конечно не означает, что каждый сернокислотный цех должен иметь свою маленькую электростанцию, но это означает, что сернокислотный цех в балансе комбината должен превратиться из потребителя в поставщика энергии.

До сих пор использование тепла обжига колчедана имеет совершенно незначительный масштаб и случайный характер (для отопления помещений — воздух из валов печей, подсушивание колчедана).

Правда, Гипрохим проектирует печь-котел, которая должна использовать тепло обжиговых газов для получения пара. Однако этот вопрос продвигается далеко не теми темпами, которых он заслуживает.

III) Технологическая увязка с другими производствами

Одну проблему этого рода мы уже затронули выше. Это — одновременное получение серной кислоты и портланд-цемента из гипса (и фосфогипса). Газ, получающийся при обжиге гипса для получения портланд-цемента, имеет примерно следующий состав: SO_2 —8,4%, O_2 —1,5%, CO_2 —21,2%, N_2 —68,9%. Для переработки этого газа его конечно надо разбавлять воздухом. После разбавления воздухом концентрация газа будет ниже, чем концентрация газа колчеданных печей. Однако на этом газе вполне успешно может работать и башенный, и контактный завод. Концентрация газа может быть значительно повышена предварительной очисткой его от CO_2 .

Для работы контактного завода газ от обжига гипса имеет и преимущества перед газом колчеданных печей, — в нем нет соединений мышьяка, а это значительно упрощает отделение очистки контактного завода.

Очень интересной и важной проблемой является одновременное получение соды и серы (или серной кислоты) из мирабилита. Эта проблема особенно актуальна для таких районов, как Кулунда, Карабугаз, дефицитных в отношении другого сырья для щелочных и серных продуктов. Проработкой этой проблемы занимается Солевая лаборатория Академии Наук, которой проработаны физико-химические условия отдельных стадий процесса и примерная технологическая схема.

На ряде химвкомбинатов башенный цех серной кислоты находится рядом с цехом концентрации азотной и серной кислоты. Большой частью связь между этими цехами невелика и осуществляется так: отход цеха концентрации азотной кислоты — слабая серная кислота ($\infty 68\% \text{H}_2\text{SO}_4$) поступает в цех концентрации серной кислоты, где упаривается до купоросного масла, и затем опять идет в цех концентрации азотной кислоты. Производственные же потери серной кислоты (как по цеху концентрации азотной кислоты, так и по цеху концентрации серной) возмещаются башенной кислотой, которая поступает в цех концентрации серной кислоты.

Однако, можно и нужно организовать более тесную технологическую связь: слабая серная кислота из цеха концентрации азотной кислоты направляется в башенную систему, где и укрепляется до 76—80% H_2SO_4 .

На концентрации до купоросного масла поступает только башенная кислота. Понятно, что при этой схеме значительно могут быть сокращены расходы по цеху концентрации серной кислоты.

Еще более заманчивой схемой представляется увязка цеха концентрации азотной кислоты с контактным сернокислотным цехом. В этом случае слабая серная кислота — отход цеха концентрации азотной кислоты — направляется в абсорбционное отделение контактного цеха, откуда (с добавкой в количестве, соответствующем производственным потерям в цехе концентрации азотной кислоты) возвращается в виде купоросного масла. При этой схеме надобность в цехе концентрации серной кислоты совершенно отпадает.

Б. Внедрение новых технологических процессов и производственных схем

1) Серноокислотная промышленность

Несмотря на то, что химизм и механизм образования серной кислоты по нитрозному методу не является окончательно установленным, все же экспериментально доказано, что нитрозные системы практически работают с интенсивностью более низкой, чем они могут дать.

К тому же характер влияния на интенсивность этих систем ряда важнейших факторов, как то: температуры, давления, характера насадки башен, концентрации окислов азота, концентрации SO_2 и O_2 в обжиговых газах, крепость кислот и др. — достаточно изучены.

Уже много раз отмечались достижения Гипрохима и проф. В. Н. Шульца в деле повышения интенсивности башенных систем. Нормальной интенсивностью башенной системы считается $20 \text{ кг/м}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ в сутки. Между тем в опытах на „Красном Химике“ достигнута интенсивность в 35 кг/м^3 в сутки, а на Щелковском заводе — 45 кг/м^3 . Сейчас проф. В. Н. Шульд производит опыты на Войковском заводе в целях достижения еще большей интенсивности. Проведение дальнейших опытов, конечно, остается только приветствовать. Но здесь должна быть отмечена явная ненормальность. На проведение опытов (Чернореченский завод, Войковский завод, „Красный Химик“, Щелковский завод, опять Войковский завод) израсходованы значительные средства. Между тем данные этих опытов пока еще не использованы широко серноокислотной промышленностью, не выявлен на продолжительной эксплуатации экономический эффект от высокой интенсивности работы башенных систем и не проверена стойкость оборудования против коррозии в этих условиях.

В последние годы был предложен ряд новых технологических схем производства серной кислоты по нитрозному методу. Некоторые из них получили одобрение конференции по серноокислотной и серной промышленности.

К числу новых схем, не вызывающих сомнения, относятся: а) работа на смеси, обогащенной кислородом, и б) башенные системы с сокращенной абсорбционной зоной (выбор лучшей насадки, пустые пространства для лучшего протекания окисления NO -процесса, который определяет абсорбцию окислов азота в гей-люссаках).

Надо приступить к проведению опытов по применению кислорода в башенных системах. Одновременно надо форсировать разработку самой кислородной проблемы и проектирование кислородных установок, которые представляют интерес не только для серноокислотной промышленности, но и для целого ряда других (металлургия, содовая промышленность, азотная промышленность и др.).

В связи с разработкой вопроса о применении кислорода в серноокислотных системах встает вопрос о конструкции колчеданной печи. Применение кислорода в серноокислотной системе даст наибольший эффект, если концентрация обжигового газа будет достигать 20—

25% SO_2 . Надо разработать такую конструкцию печи, которая могла бы давать газ вышеуказанной концентрации, выдерживая соответствующую высокую t° .

Применение кислорода открывает широкие перспективы для повышения интенсивности не только башенных, но и контактных систем. Для последних кроме того открываются большие возможности для повышения концентрации выпускаемого олеума. Если при 7%-ном газе теоретически максимальной концентрацией олеума (при t° в абсорбере равной 40°) является 35% свободного SO_3 , то при 20%-ном газе максимально возможная концентрация олеума достигает 45% свободного SO_3 . Применение кислорода выдвигает также вопрос о контактно-башенной системе с применением дешевого железного катализатора. При 20%-ном газе (кислорода $\approx 21\%$, что может быть получено сжиганием колчедана в 45%-ной по кислороду смеси) железный катализатор вполне может дать 60% контактирования. Остаточный газ может идти для переработки в башенной системе. Это даст: а) повышение интенсивности контактной системы и б) повышение возможной крепости олеума. Контактно-башенная система может иметь смысл и на нормальных обжиговых газах. Она даст: а) возможность замены платинового катализатора железным, с соответствующим упрощением системы очистки на контактном заводе и б) повышение общего коэффициента использования серы. Интенсивность башенной системы при этом будет, конечно, ниже, чем нормально. Однако, башенная кислота может быть направлена в абсорбционное отделение контактного завода, и таким образом вся кислота может быть получена в виде крепкой. Вопрос о целесообразности контактно-башенной системы для каждого данного комбината должен быть решен в увязке с потребностями комбината в купоросном масле и олеуме.

В отношении контактного производства серной кислоты в ближайшее время на всех действующих заводах стоит задача заменить платиновые катализаторы более дешевыми — ванадиевыми, а новые заводы исключительно строить на последних. Следует также продолжать изыскания и еще более дешевых, но не менее активных катализаторов (напр., хромовых).

Ответственная задача и для Гипрохима, и для работников самих заводов — улучшить работу контактного узла как по линии повышения процента контактирования, так и по линии повышения производительности контактных аппаратов. Особо кропотливая и тонкая работа должна быть проведена в направлении разработки такой конструкции контактного аппарата, которая максимально реализовала бы оптимальную кривую изменения t° на всем протяжении процесса контактирования.

II) Серная промышленность

Наша серная промышленность находится в процессе становления не только с точки зрения нынешних масштабов производства, но и

¹ Предложение проф. Н. Ф. Юшкевича,

в том смысле, что сами методы остаются в процессе выбора. Необходимые темпы развертывания серной промышленности будут обеспечены при том условии, если при промышленном применении этих методов не будет разбрасывания. В ближайшие годы серную промышленность лучше строить по возможно ограниченному числу методов, являющихся достаточно проверенными и в первую очередь на двух источниках сырья — на сере коксовых (и генераторных) газов азотно-туковых заводов и на самородных серных рудах. Методом извлечения серы из коксовых газов должен быть метод „Тайлокс“, технологические условия работы по которому уже достаточно изучены.

Для извлечения серы из самородных руд в основном надо взять курс на печи Джиля и выплавку серы в ретортах. Одновременно следует продолжать работы по улучшению метода флотационного обогащения самородных серных руд.

Значительный удельный вес среди источников элементарной серы могут иметь также сульфидные руды и отходящие газы металлургических печей.

Мы имеем завод получения серы из флотационных хвостов по методу проф. Н. Ф. Юшкевича (восстановление сернистого газа генераторным газом), а также опытный завод получения серы из колчедана по методу Униким'а (термическая возгонка серы из колчедана). Трудности освоения метода проф. Н. Ф. Юшкевича в производственном масштабе в основном вытекают из запыленности газа.

Интересы полного освоения производства серы по методу проф. Н. Ф. Юшкевича требуют дальнейшего изучения условий протекания процесса в заводских условиях и выработку метода борьбы с запыленностью газа, в целях исключения заноса пылью реакционных камер.

Заманчивой является мысль комбинирования метода профессора Н. Ф. Юшкевича и Униким'а.

Нужно применять и другие методы извлечения серы из колчедана. К таким методам относится прежде всего метод, применяемый в Норвегии, при котором смесь медистого пирита и кокса при нагревании кислородом воздуха переводится в серу и штейн. Заслуживает также внимания метод обработки колчедана водяным паром.

В порядке более далеких перспектив следует также проработать вопрос об электровозгонке серы из колчедана.

Наряду с исследовательскими работами по изысканию новых методов производства серы следует ставить работы по замене элементарной серы другим сырьем (в частности сырьем самой серной промышленности) при изготовлении производных серы. Как на возможные примеры можно указать на получение сероуглерода из углистого колчедана, хлористой серы хлорированием природных руд и др.

В. Вопросы механизации и рационализации

Директива XVII партсъезда „завершить в основном механизацию всех трудоемких и тяжелых процессов в промышленности“ — для сернокислотных заводов несомненно является чрезвычайно важной и первоочередной.

Постановка работы по разгрузке колчедана и по доставке его до дробильного отделения (а часто и до печного) на ряде заводов никуда не годится: ручная выгрузка колчедана из вагона на склад (а часто и под открытое небо), погрузка в тачки, подвозка тачками вручную до дробилки. Хуже всего то, что сплошь и рядом вся эта работа производится вручную, в то время как имеющиеся транспортеры по причине незначительных поломок (а иногда и просто по причине нежелания их использовать) стоят без употребления. Надо добиться, чтобы подача колчедана от вагона до печи была полностью механизирована, чтобы колчедан передавался конвейером. Особенно тяжелой и неприятной является работа по вывозке огарка. Пылящий, часто гаящий огарок на большинстве заводов отвозится вагонетками вручную. Гипрохим имеет ряд проектов механизации огарка. Надо, чтобы эти проекты претворились наконец в жизнь. К системе механического удаления огарка можно предъявить лишь одно требование — она должна подавать огарок от печи до вагона без распыления.

Печные отделения наших сернокислотных заводов в большинстве случаев, в гигиеническом отношении, находятся не на высоте.

Механизация удаления огарка — одно из условий оздоровления атмосферы печного отделения.

Источником пыли и загрязнения всего печного отделения является также момент очистки газоходов. Разработка более рациональных методов очистки газоходов (механизированная очистка) должна стать предметом внимания изобретателей и конструкторов. Несвоевременная очистка газоходов от осевшей в них пыли часто является причиной выбивания сернистого газа в печное отделение. Однако, и конструкция печей типа „Г“, особенно их питателей, недостаточно совершенна. Гипрохим конструирует новую колчеданную печь, в которой должны быть устранены недостатки печи первой конструкции.

Печь новой конструкции необходимо создать более властной в смысле возможности регулирования ее работы на различной шихте, при некотором изменении нагрузки и т. д.

В атмосфере башенных и насосно-холодильных отделений башенных заводов присутствуют окислы азота. Вредное действие последних на здоровье рабочих известно. Наличие окислов азота в атмосфере завода может быть исключено, если желоба, сборники, холодильники и т. п. делать закрытыми. Это мероприятие вместе с тем уменьшит и коррозию свинца в указанной аппаратуре.

Несмотря на то, что проектированием и строительством электрофильтров мы овладели, вопросы очистки обжигового газа требуют изыскания и новых путей.

Слабым местом сухих электрофильтров является то, что они могут работать в ограниченном температурном интервале (250—400°). Нередки случаи, когда на заводе по причине снижения t° печного газа электрофильтры выключаются. В результате засоряются холодильники, башни, насосы. В связи с этим известны случаи разрушения промывных башен контактных заводов и Gloverов башенных заводов.

Ограниченность температурного интервала, в котором могут работать сульфатные электролизеры, ограничивает также возможность использования теплоты горения колчедана.

Г. Применение новых видов сырья

Директиву XVII партсъезда о вовлечении новых видов сырья применительно к производству серной кислоты надо понимать прежде всего в двух направлениях: 1) замена привозного сырья местным и 2) повышение в балансе сырья удельного веса отходов других производств.

В течение второй пятилетки замена привозного сырья местным намечается лишь по линии увеличения потребления углистого колчедана. Если в 1932 г. из углистого колчедана произведено 6% всей выработанной кислоты, то в 1937 г. на углистом колчедане предполагается произвести 15% всей выработки. Из этих цифр видно, что достаточных сдвигов в замене привозного сырья местным во второй пятилетке еще не будет. Гораздо большие сдвиги в течение второй пятилетки намечаются по линии использования в качестве сырья для серной кислоты отходов других производств, что видно из нижеследующей таблицы.

Сырье	% выработки кислоты от всей выработки	
	1932 г.	1937 г.
Флотационные хвосты	20	36
Углистый колчедан	6	15
Рудовой колчедан	69	19
Отходящие газы цветной металлургии	5	30
	100	100

В 1932 г. на отходах от других производств вырабатывалось 31% H_2SO_4 от всей выработки, а в 1937 г. предполагается выработать 81%. На следующем этапе строительства социализма соотношение отдельных видов сырья должно и дальше изменяться в указанных двух направлениях.

Из новых видов природного сырья прежде всего должно вовлекаться в процесс производства такое, которое: а) максимально заменяет привозное сырье местным и б) может быть использовано как комплексное сырье. Из того, что было сказано выше, ясно, что такими видами сырья в первую очередь являются гипс и мирабилит. Гипс отличается многочисленностью своих залежей и может перерабатываться одновременно на серную кислоту и цемент. Мирабилит в основном

залегает как раз в районах, бедных другим сернистым сырьем, и может перерабатываться одновременно на серную кислоту (или серу) и соду.

Флотационный колчедан, газы металлургических печей, углистый колчедан, — все эти виды сырья представляют отходы других производств и должны быть широко внедрены. Надо всемерно вовлечь в процесс производства серной кислоты такие отходы других производств, которые решительно заменили бы привозное сырье местным. С этой точки зрения особый упор должен быть взят на фосфогипс и отходящие газы топок котельных.

Исходя из единства нашей социалистической промышленности, сырьевая база для производства серной кислоты и серы в перспективе должна строиться с учетом: а) необходимости полного возврата серной кислоты из фосфогипса, б) необходимости полного использования серы газов цветной металлургии и флотхвостов, в) необходимости наиболее полного использования серы ископаемых углей (сера коксовых газов, сернистый газ в отходящих газах топок, сера доменных шлаков, углистый колчедан).

Вряд ли потребность в серной кислоте и сере может быть больше, чем ресурсы серы в этих трех источниках.

Сырье, сейчас специально добываемое для производства серы и серной кислоты (рядовой колчедан, самородные серные руды), могло бы быть резервным в разрезе большего исторического масштаба.

Мы конечно затронули здесь не все проблемы сернокислотной и серной промышленности. Нашей задачей был лишь анализ основных направлений и разрезов, по которым должно идти разрешение конкретных проблем сернокислотного и серного производства при учете интересов всего народного хозяйства и характера социалистической промышленности.

Это, в свою очередь, требует большей координации во всей научно-исследовательской и опытной работе.

Сырье для серной кислоты

С. Я. Штрум

1. Развитие производства серной кислоты¹

Начало производства серной кислоты в России относится к XVIII веку. Первые заводы получали серную кислоту путем перегонки сернокислой окиси железа. Основание первого завода относится к эпохе Петра I. Заводы того времени носят чисто кустарный характер.

Более усовершенствованные заводы стали возникать в России в прошлом столетии. Первый завод камерной серной кислоты был построен в 1805 г. кн. Голицыным в Московской губернии производительностью до 250 т в год. Вся выработка в 1860 г. составляла 5000 т.

Из наиболее старых заводов, существующих до сих пор, являются: Скоропусковский, выстроенный в 1826 г. Афанасьевым; Докторовский, построенный в 1837 г.; Бондюжский — в 1866 г.; Тентелевский в Ленинграде — в 1875 г.

Интенсивный рост основной химической промышленности в России относится к 90-м годам прошлого столетия, когда основано было большинство существующих и в настоящее время содовых заводов, начато было производство хлорной извести, введено электролитическое получение едкого натра, установлено производство сернокислого глинозема и пр. Но сернокислотное производство развивалось крайне медленно по сравнению с другими отраслями химпромышленности.

Иностранный капитал имел в это время большое значение для развития химической промышленности. Ряд крупных заводов на юге России и в Польше был основан в конце XIX века бельгийскими и французскими фирмами.

Состояние развития химической промышленности того времени уступало росту остальных отраслей промышленности в России, и значительная часть солей, удобрительных туков, инсектицидов и пр. в России не вырабатывалась, а покрывалась импортом.

¹ Работа эта была в основном составлена в 1932 г. Н. И. Митрофанову, Н. Н. Комаровой, Н. Н. Васильеву, Т. Э. Якобсон и Л. А. Кад-жельсон выражаю большую благодарность за содействие в подборе материалов по этой работе.

В 1912—1913 гг. насчитывалось около 55 крупных и средних заводов по выработке продуктов основной химии. Из них на 46 имелись сернокислотные установки. На Прибалтику и Польшу относятся 13 заводов.

Мощность 33 заводов, работавших на территории, составляющей в настоящее время территорию СССР, перед войной составляла около 210 тыс. *т* серной кислоты. Выработка серной кислоты всех видов достигала по всей б. России 250 тыс. *т* моногидрата, из которых на заводы, находившиеся на территории Союза, падает около 160 тыс. *т*. Количество — очень незначительное по сравнению с производством других стран, однако слабо развитый рынок был почти полностью насыщен: импорт серной кислоты составлял всего 1,4% общего потребления.

Значительно возрастает производство серной кислоты лишь во время войны. Из приводимой таблицы ¹ видно, что мощность сернокислотных заводов в годы войны почти удвоилась и составляет около 410 тыс. *т* в год.

Табл. 1

Производительность сернокислотных заводов в б. России¹ (в моногидрате)
(в тыс. *т*)

Район	Довоенное время				Военное время				
	Число за-дов	Систем. уст.	Число уст.	Мощность	Число за-дов	Систем. уст.	Число уст.	Мощность	% увел.
Уральский . .	4	Камерн.	5	14,5	7	Камерн. Конт.	8 2	32,7	125
Волжско-Камск.	8	Камерн. Конт.	10 4	— 46,1	— 13	Камерн. Конт.	18 10	— 107,8	— 134
Центральный .	9	Камерн. Конт.	13 3	— 34,8	— 10	Камерн. Конт.	19 6	— 58,8	— 69
Сев.-Западн. .	3	Конт.	10	30,1	4	Конт.	14	48,0	60
Кавказский . .	4	Камерн. Конт.	5 3	— 26,2	— 4	Камерн. Конт.	5 3	— 26,3	— —
Южный . . .	5	Камерн.	10	56,5	8	Камерн. Конт.	19 11	— 138,2	— 144
Итого на тер-рит. СССР .	33	Камерн. Конт.	43 20	208,2 —	46	Камерн. Конт.	69 46	411,8 —	98 —
Прибалтика и Польша . . .	13	Конт.	5	82,3					
Всего в бывш. России . . .	46	—	—	290,5					

Фактическая выработка в моногидрате составляет в 1916 г. 280 тыс. *т* (при довоенной выработке около 160 тыс. *т*).

¹ Основная химич. промышленность. НХТИ. Ленинград. Изд. Сов. съездов химич. промышл., 1925.

Часть заводов, построенных во время войны, носила временный характер, и 14 заводов были после войны ликвидированы (13,5% из имевшихся в 1915—1917 гг.).

В годы гражданской войны производство серной кислоты очень сильно падает. Насколько можно верить точности собранных данных, наиболее низким по выработке серной кислоты был 1919 г. при выработке в 17 тыс. т. Данные по выработке за годы революции (в тыс. т):¹

1917 г.	1918 г.	1919 г.	1920 г.
199	55	17	29

Сравнение мощности заводов с выработкой серной кислоты в моногидрате в довоенное время, во время войны и в 1924 г. дает следующие цифры:²

Табл. 2

Сравнение мощности заводов с фактической выработкой серной кислоты по СССР

Число заводов	Установки		Мощность т	Факт. выр- ботка т	°/о вы- полнен.
	Камерн.	Контакт.			
Довоенн. время—33 зав.	43	20	208 400	169 320	78,4
Военное время—46 зав.	69	46	410 000	275 000	67,3
1924 г.—32 зав.	34	37	280 000	69 000	24,7

Из 32 предприятий в 1924 г. работало лишь 20 заводов, давших 24,7% выполнения, т. е. 35,6% мощности исправных установок и 42% от довоенной выработки заводов, находившихся на территории СССР.

До начала первой пятилетки и в годы реконструкции промышленности производство серной кислоты дает следующие цифры (в тыс. т):

1924/25 г.	1925/26 г.	1926/27 г.	1927 г.
72,9	115,0	156,4	172,0

Удельный вес всей химии и в первую очередь основной химии и производства серной кислоты значительно возрастает в годы первой пятилетки (в тыс. т).

1928 г.	1929 г.	1930 г.	1931 г.	1932 г.
199,1	262,2	356,7	423,3	560,6

Несмотря на значительный рост выработки серной кислоты за эти годы, потребность в ней как сельского хозяйства, так и различных

¹ Оргхим „Серная кислота“, 1932.

² Основная химич. промышленность. Ленинград, 1925.

Сравнение производства серой киловатты в довоенное и военное время в 1924 г.

Районы	Довоенное время					Военное время					1924 г.			
	Число заводов	Система	Число систем	Мощ- ность т	Факт. выраб. т	Число заводов	Система	Число систем	Мощ- ность т	Факт. выраб. т	Число заводов	Система	Число систем	Мощ- ность т
Уральский . .	4	Камерн. —	5 } —	14 492	11 295	7 —	Камерн. Конт.	8 } 2	32 685	20 115	— 4	Камерн. Конт.	3 } 2	18 950
Волжско-Камск.	8	Камерн. Конт.	10 } 4	46 147	36 920	13 —	Камерн. Конт.	18 } 10	107 786	75 125	7 —	Камерн. Конт.	7 } 8	69 180
Центральный .	9	Камерн. Конт.	13 } 3	34 836	29 085	10 —	Камерн. Конт.	19 } 6	58 885	42 690	— 7	Камерн. Конт.	10 } 6	43 250
Сев.-Западный	3	— Конт.	— 10	— 30 164	— 27 970	— 4	Камерн. Конт.	— 14	— 48 032	— 39 705	— 3	Камерн. Конт.	— 10	35 740
Кавказский . .	4	Камерн. Конт.	5 } 3	26 295	8 170	— 4	Камерн. Конт.	5 } 3	26 295	25 215	— 4	Камерн. Конт.	5 } 3	26 295
Украинский . .	5	Камерн. —	10 —	56 557	49 875	8 —	Камерн. Конт.	19 } 11	138 197	71 920	— 7	Камерн. Конт.	9 } 8	86 065
По СССР . .	33	Камерн. Конт.	43 } 20	208 491	163 315	46	Камерн. Конт.	69 } 46	411 880	274 770	32	Камерн. Конт.	34 } 37	279 460

отраслей промышленности покрывается далеко не полностью, — именно это явление служит ярким показателем отличия в развитии нашей промышленности в настоящее время по сравнению с развитием ее в довоенные годы.

Лишь программой развития производства серной кислоты во втором пятилетии предусмотрено покрытие всей потребности как сельского хозяйства, так и промышленности.

Примечание: Относительно приведенных выше цифр необходимо сказать, что совершенно точные данные производства установить трудно. Приводимые в различных литературных источниках данные значительно варьируют. Так, например, источники Оргхима указывают на производство в 1928/29 гг. 306,5 тыс. т.¹ Данные в книге „Химическая Промышленность СССР“ указывают цифру в 245,0 тыс. т. Цифры в других источниках ниже.²

2. Снабжение

В довоенное время, во время империалистической войны, в период реконструкции и в первые годы первой пятилетки основным сырьем для серной кислоты служил серный колчедан.

До 1914 г., т. е. до начала империалистической войны, потребность в серном колчедане покрывалась по преимуществу импортом колчедана из Испании. Цифры импорта показывают непрерывный рост, включая 1914 г. Некоторый перелом можно отметить в 1908 г., в течение которого внутренняя добыча значительно поднялась. Однако, одновременно растет и импорт, и лишь война и невозможность импорта побудили предпринимателей расширить добычу внутри страны.

Отставание отечественной добычи объясняется многими причинами. Основной причиной нужно считать слабое развитие добывающей промышленности в России и тяготение наших западных и южных заводов к западно-европейскому рынку колчедана. Низкий уровень геологоразведочных работ, отсталость транспорта были также причинами недостаточного развития добычи. Добыча руды была на очень низком техническом уровне, и с точки зрения рентабельности промышленники не были заинтересованы в развитии отечественной добычи. Лишь то катастрофическое положение, которое было создано войной, заставило русские промышленные круги обратить внимание на внутренний рынок и его возможности.

По этим данным мы видим, что доминирующая роль Урала начинается одновременно с прекращением импорта колчедана, т. е. с 1914 г. До этого времени снабжение направлялось по пути естественного районирования и наиболее „выгодной“ поставки. Уральским колчеданом снабжали уральские и волжско-камские заводы. Центр страны работал на уральском колчедане и отчасти на углистом колчедане Подмосковного бассейна, Закавказье — на кавказских колчеданах и, наконец,

¹ Серная кислота, Оргхим, 1932.

² Хим. и Хов. № 8, стр. 25, 1931 и Обзор состояния сернокисл. пром. СССР в 1931 г. Труды Съезда осн. хим. пром., 1931.

Добыча и импорт серного колчедана 1890—1917 г. ¹ (в т)

Г о д ы	Ввоз из-за границей т	Добыча в России т	Общ. потребление т
1890	2 304,67	17 144,95	19 449,62
1891	12 186,72	18 353,79	30 540,51
1892	14 686,31	14 108,09	28 794,40
1893	25 732,98	16 270,25	42 003,23
1894	36 950,00	19 800,14	56 750,14
1895	22 409,48	11 041,76	33 451,24
1896	20 630,61	11 549,54	32 180,15
1897	33 732,97	19 380,82	53 113,79
1898	41 094,14	24 570,00	65 664,14
1899	44 820,59	23 249,77	68 070,36
1900	70 330,81	23 153,13	93 483,94
1901	72 412,70	30 732,16	103 144,86
1902	75 470,85	26 465,17	101 936,02
1903	82 260,36	22 778,03	105 038,39
1904	91 051,51	31 667,45	122 718,96
1905	78 342,26	34 312,82	112 655,08
1906	80 658,40	20 668,28	101 326,68
1907	86 301,31	22 386,55	108 687,86
1908	92 507,69	58 684,63	151 192,32
1909	82 612,53	46 047,46	128 659,99
1910	113 012,17	54 941,80	167 953,97
1911	108 283,27	99 614,97	207 898,24
1912	144 365,13	109 968,77	254 333,90
1913	147 018,69	66 239,08	213 257,77
1914	89 921,29	145 927,78	235 849,07
1915	—	304 825,25	304 825,25
1916	—	294 840,00	294 840,00
1917	—	262 080,00	262 080,00

весь юг (Украина) б. России и Северо-Западный район зависел от импорта.

До восстановления работ на Урале импорт серного колчедана продолжался и после революции и выразился в следующих цифрах (в т): ²

1923 г.	11 000	(ок. 20% потребности)
1924 г.	5 081	" "
1925 г.	14 061	" "

— По другим данным, ³ один Укрхимтрест импортировал в 1923 г. 7900 т, в 1924 г. — 10 400 т на сумму 172 тыс. зол. руб.

¹ Табл. 4 и 5 взяты по Н. Н. Тихоновичу. „Серный и медный колчедан.“

² А. П. Огнев. „Серные колчеданы“. Год. обзор минер. рес. СССР 1926/27 г. Ленинград. 1928.

³ Основная химич. промышленность НХТИ. Ленинград. Издание Совета съездов химич. промышл. 1925.

Табл. 5

Добыча серного колчедана в б. России (в т)

Годы	Подмосковье ¹	Урал	Кавказ	Сибирь	Всего
1890	8 036	5 868,95	—	3 239,96	17 144,91
1891	7 746	7 888,61	—	2 719,08	18 353,69
1892	5 630	7 690,41	—	887,88	14 208,29
1893	4 544	11 726,44	—	—	16 270,44
1894	4 739	15 061,41	—	—	19 800,41
1895	3 635	7 407,04	—	—	11 042,04
1896	2 740	8 809,16	—	—	11 549,16
1897	3 469	15 909,89	—	—	19 378,89
1898	4 316	20 253,87	—	—	24 569,87
1899	5 667	17 582,29	—	—	23 249,29
1900	8 668	14 484,83	—	—	23 152,83
1901	1 191	19 541,34	—	—	30 732,34
1902	3 718	22 737,08	819,00	—	27 274,08
1903	5 830	14 737,91	2 211,30	—	22 779,21
1904	6 039	19 362,80	6 266,99	—	31 668,79
1905	7 089	23 633,06	3 590,50	—	34 312,56
1906	4 988	14 666,65	1 015,56	—	20 670,21
1907	3 217	13 236,68	5 441,44	—	21 895,12
1908	2 129	49 939,34	6 614,24	—	58 682,58
1909	2 116	39 198,98	4 732,18	—	46 047,16
1910	3 199	49 298,89	2 443,90	—	54 941,79
1911	1 882	90 053,96	7 678,94	—	99 614,90
1912	1 564	95 904,90	12 499,58	—	109 968,48
1913	1 446	58 656,78	7 773,95	—	67 876,73
1914	375	137 361,04	8 191,64	—	145 927,68
1915	845	291 066,05	12 913,99	—	304 825,04

По таблице 6, в которой указаны остатки колчедана за эти годы, трудно видеть необходимость и обоснованность этого импорта

Табл. 6

Сравнение остатков серного колчедана (в т)

Тресты	На 1/X 1923 г.	На 1/X 1924 г.	
		Колич.	Обеспеч. в месяцах
Уралхим	6 068	16 625	24
Южхимтрест	219	3 744	3,5
Бондюжск. Объединение	7 272	6 675	4
Фосфатотук	3 702	477	—
Мосхимоснова	10 518	8 252	18
Тентелевский завод	1 393	2 761	4
Анилатрест	—	1 500	4
Всего	29 172	40 034	—

¹ Бывш. Тульская, Рязанская, Новгородская и Калужская губ.

О хозрасчете тресты того времени имели очень слабое представление. При отсутствии строгого планирования со стороны центральных органов невозможно и трудно судить о целесообразности и необходимости ввоза колчедана в те годы. Данными для точного анализа положения снабжения в 1923 и 1924 гг. мы не располагаем.

Объясняется ли импорт транспортными трудностями того времени, плохой постановкой снабжения или отсутствием правильного учета — остается не выясненным. Весьма возможно, однако, что импорт в эти годы вызван был „традицией“ импорта колчедана южными заводами.

Остатки на 1/X 1923 г. и 1/X 1924 г. показывают, что в то время, когда в южные порты мы ввозили тысячи тонн колчедана, Уралхим снабжался бесперебойно уральским колчеданом, и резервы его составляют около 16 900 т. Запасы Мосхимоснова составляли 8 200 т.

Южхимтрестом было импортировано в 1923/24 гг. 7 900 т и в 1924/25 гг. 10 410 т серного колчедана из Испании.

Импортная тонна колчедана франко-станция Константиновка стоила 20 руб. 13 коп. в то время, когда уральский колчедан, при цене на месте в 6 руб. 10 коп., обходился с доставкой на Константиновский завод в 23 руб. 39 коп. Из-за 3 руб. 26 коп. за 1 т вопрос разрешался в пользу импорта и вывоза золота в одном 1924 г. в сумме 172 000 зол. руб.¹

Вся эта „рентабельная“ операция была проведена в силу необходимости избежать переплаты на транспорте внутри Союза суммы в 33 909 руб.

По этому примеру видно, что заводы преследовали скорее принцип самокупаемости, чем принцип хозрасчета. Понятно, что затрата таких же сумм на оборудование для отстающих рудников Урала дала бы совершенно иной эффект.

Неравномерная обеспеченность объясняется отчасти и различными заготовительными ценами. Так, Бондюжский завод в 1924 г. закупает уральский колчедан по цене 8 р. за 1 т, Фосфатотук — по 6 руб. 10 коп., Мосхимоснов — по 8 руб. 85 коп. и Аниатрест — по 9 руб. 15 коп.

Отдаленность месторождения от мест потребления, недостаточное развитие путей сообщения и дороговизна транспорта побуждали наши южные и ленинградские заводы пользоваться „дешевой“ доставкой водными путями, т. е. импортным колчеданом.

Положительной стороной снабжения этих лет было известное накопление запасов, что в реконструктивный период обеспечивало возможность бесперебойной работы.

Мощность заводов была, однако, значительно выше. Для полной загрузки всех существующих в то время установок необходимо было 180 тыс. т колчедана.

3. Снабжение сырьем в 1-й пятилетке

Одной из существеннейших задач реорганизации управления промышленности являлось наиболее рациональное построение системы

¹ Основная химич. промышленность. НХТИ. Ленинград, стр. 161—162. 1925.

снабжения. Аппарат снабжения должен был быть построен таким образом, чтобы, охватывая полностью весь комплекс данного снабжения, он имел возможность проведения тех оперативных мероприятий, какие необходимы для маневренной гибкости в распределении сырья в ежедневной работе.

Рост потребности в серном колчедане в годы первой пятилетки, прекращение импорта, сокращение резервов, концентрация добычи в ведении не химической промышленности, а цветной металлургии и необходимость перехода на более планомерные заготовки послужили поводом к переходу снабжения к синдикатам.

С этого времени (1927/28 гг.) снабжение приобретает плановый характер, вводятся единые цены для всех заводов франко-станция отправления, снижаются тарифы. Вводится более последовательный контроль правильности расхода колчедана при сжигании, проверка запасов, анализ огарков и т. д.

С этого времени налаживается добыча серного колчедана. Количество поставленного серного колчедана за эти годы было следующее (в т):

1927/28 г.	145 291	Особ. кв	50 908
1928/29 г.	255 096	1931 г.	372 019
1929/30 г.	283 087		

Этот рост снабжения дал возможность сернокислотным заводам обеспечить большие резервы.

Планомерное снабжение сернокислотных заводов продолжалось бесперебойно до II кв. 1930 г. В III кв. 1930 года у основного поставщика — цветной металлургии — резко выявляются затруднения с рабочей силой, которые были тем серьезнее и опаснее для добывающей организации, что за годы реконструкции не были приняты меры для обеспечения механизации рудников.

На отсталости работы рудников мы останавливаемся детальнее при рассмотрении рудной базы.

Отгрузки снижались следующим образом:

В июле-сентябре 1930 г. выполнено 51% нарядов.

В особом квартале 1930 г. — всего 37%.

Лишь в силу самого энергичного вмешательства ВСНХ отгрузки в IV кв. были реально подняты. Весь 1931 г. составляет в среднем 38,8% выполнения договорных количеств.

Напряженное положение на заводах обязывало центральные организации обратить внимание и на организационную сторону снабжения.

Опыт Всехимпрома по децентрализации оперативных функций снабжения не оправдался ни в какой мере. Всехимпром сохранил за собой планирование и установление плановых цен при слабом внедрении хозрасчетного начала. Это повело неизбежно к затовариванию

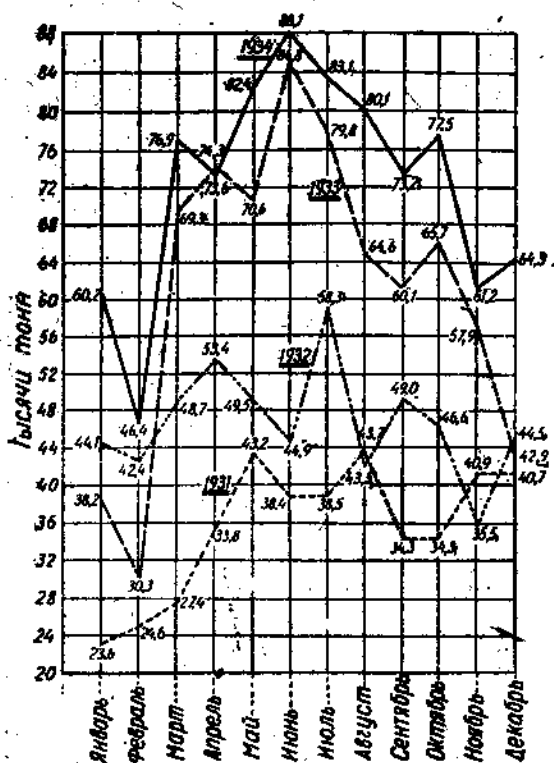


Рис. 1 — Диаграмма отгрузки сернистого сырья

нению с 1931 г., тяжелое положение на рудниках цветной металлургии продолжалось и в 1932 г., что неоднократно отмечалось в нашей ежедневной и периодической прессе; в абсолютных же цифрах отгрузки сырья для серной кислоты в 1932 г. быстро растут и дают следующие количества (в т):

Рядовой колчедан	349 777 (343 817 в 1931 г.)
Флотационн. хвосты	113 959 (9 980 „ 1931 „)
Углистый колчедан ¹	32 697 (18 222 „ 1931 „)

Итого 496 433 (372 019 „ 1931 г.)

По диаграмме рис. 1 видно, как растет в течение ряд лет отгрузка колчедана. Максимальные отгрузки падают, как правило, на летние

одних заводов при одновременной вынужденной остановке других из-за отсутствия сырья.

Исключительное значение снабжения сернокислотных заводов серным колчеданом, от правильного распределения которого зависела бесперебойная работа заводов, побудило химические объединения и тресты при разукрупнении Всехимпрома создать специальный орган для снабжения колчеданом.

Целесообразность такой организации сказалась именно в этот напряженный период: путем объединения снабжения всех без исключения потребителей и маневрирования запасами заводов была дана возможность при небольших резервах работать бесперебойно.

Несмотря на значительный рост отгрузок по сравнению с 1931 г.,

¹ 6000 т сверх этого количества отгружено бумажным фабрикам.

месяцы, сильно снижаясь к концу года и поднимаясь лишь в апреле-июне следующего года. Возможности больших отгрузок ясны по этим кривым, но поставщики достигали нормы лишь временно. Цветникам нужно „удержать кривую“ на той высоте, на какую они при достаточной энергии поднимаются без особенного напряжения. Для удержания нормы нужно затратить в общем меньше энергии, чем для тех скачков, какие сделаны в 1932 и 1933 гг.

4. Вторая пятилетка и новые виды сырья

Итоги снабжения 1931 и 1932 гг. показывают расход наряду с рядовым колчеданом также и других видов сырья: флотационных хвостов и углистого колчедана. Кроме того было произведено несколько тысяч тонн кислоты на отходящих газах медеплавильных и цинковых заводов цветной металлургии.

Эти 2 года являются переходным периодом в смысле применения новых видов сырья, и в годы второй пятилетки снабжение сернокислотных заводов принимает совершенно другие формы в отличие от снабжения их до сих пор. В то время, как в первой пятилетке, включая 1932 г., в снабжении превалирует рядовой кусковой уральский колчедан, в снабжении второй пятилетки роль рядового колчедана снижается. Еще в 1932 г., в последнем году первой пятилетки, рядовой колчедан составляет около 72% общего снабжения. Рядовой колчедан в 1937 г. ориентировочно составит всего 15—20%.¹

При увеличивающейся потребности в сырье в 1937 г. по сравнению с 1932 г. почти на 300%, потребление рядового уральского колчедана снижается и в абсолютном смысле: в 1932 г. его отгружено 408 тыс. т, а в 1937 г. потребление должно составить всего около 250 тыс. т.

Рядовой колчедан заменяется в первую очередь флотационными хвостами, затем отходящими газами медеплавильной и полиметаллической промышленности и углистым колчеданом. На последней очереди в количественном смысле, как указано, будет рядовой колчедан.

Новые виды сырья (гипс, сульфаты) в годы второй пятилетки не будут иметь практического значения для снабжения, и роль их сведется лишь к опытным заданиям и к опытному получению серной кислоты из гипса и сульфата. Очевидно, роль гипсов поднимется лишь при одновременном развитии получения из гипса цемента.

¹ Расчеты на доминирующую роль флотхвостов в первые годы 2-й пятилетки оправдались не полностью. В 1933 г. флотхвосты составляют 35% общего сырья, в 1934 г. — 38% вместо предполагавшихся 53% и на 1935 г. запланировано около 50%. Однако, при дефектах красноуральской сушки трудно рассчитывать в 1935 г. на значительное увеличение поставки этого сырья. Все же при должном внимании к сушке флотхвостов поставка их к 1937 г. может составить больше половины всего сернистого сырья.

Полностью во второй пятилетке должны быть использованы отходящие газы, так как этот вид сырья мы безвозвратно теряем из общего союзного баланса серы.

Неиспользование отходящих газов до сих пор объясняется как тем, что к строительству заводов для их использования приступлено сравнительно поздно — лишь в последние годы, причем строительство ведется крайне медленно (Красноуральск, Калата, Среднеуральск), так и очень низкой концентрацией сернистых газов в общей массе отходящих газов, делающей нерентабельным получение серной кислоты.

Примитивный обжиг сульфидных руд в ватер-жакетах на предприятиях цветной металлургии дает газы низкой концентрации.

В дальнейшем, после прекращения выплавки меди в ватер-жакетах, при переходе на селективную флотацию и обжиг концентратов на механических печах, вопрос концентрации газов будет полностью урегулирован, и использование отходящих газов будет считаться разрешенной проблемой.

В этом смысле вторая пятилетка должна будет разрешить давно назревшую задачу комплексного использования всех компонентов сульфидных руд.

Отходящие газы являются, таким образом, тем видом сырья, который в СССР в ближайшие годы должен был бы быть одним из основных источников производства серной кислоты.

Источником флотационных хвостов являются медные руды, почему на флотационные хвосты падает наибольшее количество производства серной кислоты.

Вне зависимости от того, на каких печах будут сжигаться хвосты, — на печах Юшкевича или на полочных печах, применение флотхвостов во второй пятилетке приобретает максимальное развитие.

Успехи и обеспеченность сернокислотной промышленности зависят, таким образом, прямо и непосредственно от развития цветной металлургии.

В основном начинает постепенно осуществляться необходимость комплексного использования руд, что в последние годы являлось предметом обсуждения как в специальной химической прессе, так и в прессе цветной металлургии.¹

Сырьевой базой химпромышленности во II пятилетии должны быть, таким образом, не только серный колчедан, но все колчеданы или, вернее, сульфидные руды и их отходы — флотационные хвосты и отходящие газы.

Наряду с отходящими газами и флотхвостами большое значение будет иметь и углистый колчедан, использование которого диктуется как качеством этого сырья, так и целесообразностью районирования снабжения и целесообразностью экономии природных недр колчеданов Урала и других районов.

Остановимся кратко на характеристике этих новых видов сырья.

¹ См. статью «Борьба за пятилетку» в ЖХП, 1930.

а) Отходящие газы

Об отходящих газах и необходимости их использования говорят и пишут давно. Проектировался ряд заводов для утилизации газов, но фактически работает лишь один завод на отходящих газах медеплавильной промышленности на Калате и 2 завода на газах, получаемых при производстве цинка (Алагир, Константиновка).

Громадные количества газов Урала попрежнему не утилизируются. Еще в 1929 г. проф. Н. Ф. Юшкевич делал подсчет,¹ по которому к концу первого пятилетия можно было бы произвести, как минимум, следующие количества серной кислоты на газах (в тыс. т):

на Карабаше	345
„ Калате	276
„ Красноуральске	322
„ Среднеуральске	250
Итого	1193

Для этого нужно было использовать ватер-жакетные, конверторные газы и газы обжиговых печей.

Каждая тонна выплавленной меди должна (по П. М. Лукьянову) дать более 50 т серной кислоты. Выплавка меди в 1925/26 г. составляла 10 777 т (руды переработано 377 тыс. т), что могло дать одновременно около полумиллиона тонн серной кислоты.

В этом же 1925/26 г. на всех заводах СССР было произведено на серном колчедане серной кислоты всего около 140 тыс. т.

Насколько реальны возможности использования газов, видно по следующей табличке участия различных видов сырья в серно-кислотной промышленности США.²

Табл. 7

Сырье в сернокислотной промышленности США (в %)

Сырье	1914 г.	1917 г.	1918 г.	1920 г.	1924 г.	1929 г.
Сера	2,6	32,6	48,0	47	45	20,6
Серный колчедан	73,7	41,6	27,8	25	30	70,8
Цинковая обманка	13,2	18,1	10,1	16	15	8,6
Газы медеплав. печей	10,5	7,7	8,1	12	10	—

В 1928 г. могло быть получено более 30 млн. т, а получено всего из газов медеплавильных печей около 360 тыс. т, т. е.

¹ „Новая техника“, 29/XII, 1929.

² Проф. П. М. Лукьянов. „Курс Химич. Технол.“, стр. 69, 1931.

7,2% общего производства серной кислоты, или 1,2% возможного.

В Европе используются по преимуществу газы при обжиге цинковой обманки. В Польше почти вся серная кислота вырабатывается на газах цинковой обманки (1928 г. — 92,5%, 1929 г. — 82,1%).

За исключением редких случаев, в США и в Европе газы используются только в случаях выгоды. При дешевизне испанских колчеданов и самородной серы штата Луизиана химическая промышленность США не заинтересована в полном использовании газов.

Борьба с тяжелым вредом, приносимым газами населению и растительности, как правило, законом не регламентирована.¹

Однако, при судебных расследованиях вина падает на производителей газов. Так, еще в 1930 г. Интернац. объединенная комиссия предложила США и Канаде оплатить убытки за прошлые годы за повреждения растительности и полей частных сельскохозяйственных собственников штата Вашингтон и одновременно предложила Консолидированному горно-металлическому об-ву устранить возможность дальнейшего вреда, приносимого отходящими газами при плавке полиметаллических руд (металлургический завод находится в Канаде, на севере от шт. Вашингтон и принадлежит Consolidated Mining & Smelting of Canada Ltd). Этот процесс послужил поводом к созданию в настоящее время производства контактной кислоты на отходящих газах. Работают 25 печей Ведже, мощностью в 375 т моногидрата ежедневно. Одновременно производится ежедневно металла: цинка — 400 т, меди 60 т, свинца 425 т² и, кроме того, ежедневно от 300 до 400 т различных удобрительных туков.

Сумма, уплаченная земельным собственникам, не указывается, но во всяком случае метод „бить долларом“ оказал хорошее действие.

Виды окрестностей Калаты и самой Калаты ясно говорят о вредном действии сернистого газа; пора нашей промышленности принять меры к использованию газов. Это диктуется, кроме указанных соображений, необходимостью экономии наших серных ресурсов.

Единственный функционирующий на газах завод в Калате дает до сих пор низкий процент выработки. Причина такой слабой работы завода — низкая концентрация SO_2 в отходящих газах. Вместо предусмотренной концентрации в 4—6% газы Калаты, как правило, содержат 1,5% SO_2 . В 1929 г. проф. Н. Ф. Юшкевич писал:³ „ватер-жакетный“ газ содержит сейчас в среднем 4% SO_2 , 1% CO_2 и 14% O_2 . Путем установки подвесных крышек на колосниках ватер-жакетных печей можно значительно уменьшить засос наружного воздуха и повысить содержание SO_2 в газе до 6%.

По П. М. Лукьянову, „ватер-жакетный“ газ дает от 5,8% до 7,8% SO_2 . Фактически при нашей „ватер-жакетной“ плавке (в частности на Калате) газы редко бывают выше 2% SO_2 , а чаще всего 1,5%.

¹ Проф. Н. П. Данилов. „Дым городов и пром. центров. Госстройнадат, 1932

² Ind. Chem. Июль, 1932.

³ „Новая Техника“, 29/XII, 1929.

На Полевском заводе в опытном порядке была построена установка по системе Петерсена при имевшемся там „ватер-жакете“. Отходящие газы содержали не более 2% SO_2 , система работала плохо и в лучшем случае давала с 1 м³ башен 8—10 кг кислоты.¹

Вопрос использования газов, как мы это видели по данным США, на сегодня не является проблемой, а является лишь задачей освоения простого задания — увеличения концентрации SO_2 в „ватер-жакетных“ газах. Но в то время, как значительная часть серной кислоты во 2-й пятилетке планируется на комплексном использовании сырья вместе с цветной металлургией, Калата является показателем того, как далеки мы фактически от полного разрешения вопроса использования газов.

Насколько велика возможность в этом отношении, мы видим по ориентировочным цифрам возможного развития добычи цветных металлов.²

Выплавка меди в 1937 г. должна дать по этой диаграмме более 550 тыс. т,³ цинка — 345 тыс. т, свинца — 360 тыс. т. Отходящие газы при выплавке этих металлов должны дать громадное количество серной кислоты.

Эти цифры следует рассматривать лишь как возможные. Ориентировочная цифра меди для 1937 г. должна составить 120—150 тыс. т. Правильное использование руды и газов при производстве таких количеств может дать количество серной кислоты выше 1 млн. т.

На ближайшее пятилетие основным производителем газов будет Урал. Лишь к концу пятилетки растет значение Казахстана.

Необходимо отметить имеющие большое значение для утилизации газов работы Уникима. По докладу И. Н. Кузьминых на Съезде основной хим. промышленности в Ленинграде в 1931 г.⁴ известно, что инженером Уникима Чуфаровым достигнуты хорошие результаты при изучении адсорбционных свойств твердых поглотителей газа — силикагеля

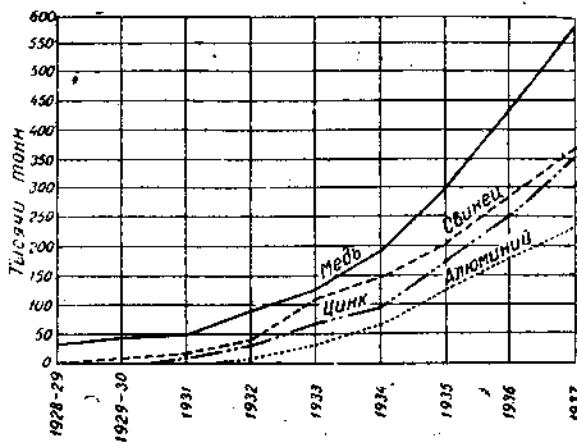


Рис. 2 — Диаграмма выплавки цветных металлов по годам 1-ой и 2-ой пятилетки

¹ Из доклада на конференции Колчеданснба. май, 1932.

² План хов. № 2, июль, 43, 1932.

³ Плановое хозяйство, 1932.

⁴ И. Н. Кузьминых Техника и экономика адсорбционного обогащения бедных сернистых газов, Труды Всесоюзного съезда осн. химической промышленности А. 1932.

и активированного угля. Данные поглощения указаны в следующей таблице:

Табл. 8

Адсорбционные свойства твердых поглотителей

Название адсорбента	% SO ₂ в газе	Поглощается SO ₂ 100 : адсорбента (в г)		
		при 0°	при 10°	при 20°
Силикагель	2	9,5	8,5	7,0
"	4	13	10	8,8
Активированный уголь	2	19	16	12,5
"	4	24	20	17

SO₂ удаляется из адсорбента путем нагрева. Результаты предварительных работ Унихима изложены в следующих 4 пунктах:

1. Метод адсорбционного обогащения бедных сернистых газов обещает большие возможности их использования.

2. Промышленная установка должна предусматривать следующие операции: а) очистку газа от всех механических примесей, б) наибольшее охлаждение газа, а также самого адсорбента, в) максимальное или полное удаление газа и паров воды, г) поглощение SO₂ из газовой смеси гелем при наименьшей t° для возможности выделения поглощенного SO₂ при нагревании адсорбента посредством вытеснения его током воздуха или током бедного газа высокой постоянной конденсации.

3. Промышленная установка должна действовать непрерывно и регулярно.

4. Поглотительная аппаратура с активированным углем, в виду малой его механической прочности, должна иметь стационарный характер (котлы, насаженные углем); что касается силикагеля, то он может быть применен в подвижных аппаратах, где гель и газ могут иметь встречное движение. Так как частый попеременный нагрев и охлаждение более или менее емкого аппарата с насадкой из сыпучего материала представляет большие затруднения и связан с большими потерями тепла, то представляется более рациональным применить как поглотительные, так и выделятельные аппараты в виде вращающихся барабанов с надлежащим внутренним устройством для тесного соприкосновения газа и адсорбента. Это заставляет выбрать в качестве адсорбента силикагель, который к тому же требует меньшей t° для своей регенерации.

Силикагель как адсорбент применяется во многих случаях, поэтому он заслуживает большого внимания. Потребность Урала в серной кислоте очень велика, и газы должны найти быстрое практическое применение.

Если принять по Красноуральску выплавку меди в 1937 г. всего в 20 тыс. т, считая, что руда в среднем содержит 2% меди, то будет израсходовано 1,0 млн. т руды.

Потребность Урала в серной кислоте можно и должно покрыть производством ее из газов. Для осуществления этого необходимо предусмотреть следующее:

1. Преследуя действительно цель комплексного использования сырья, цветная металлургия должна в соответствии с требованием концентрации газов обеспечить еще функционирующую „ватер-жакетную“ и конверторную плавку необходимыми приспособлениями для сокращения засоса воздуха.

2. В виду нерентабельности устарелого ватер-жакетного метода плавки, заменить его более усовершенствованными методами (отражательные и обжиговые печи).

3. Развитие как цветной металлургии, так и химии поставить в обязательную зависимость от использования отходящих сернистых газов.

4. В виду большого вреда, приносимого отходящими газами, и в виду необходимости экономии сульфидных резервов, целесообразно проработать вопрос об осуществлении этого путем издания специального правительственного постановления.

5. При всякого рода вариантах развития сернокислотного производства обратить внимание на максимальное использование в первую очередь отходящих газов.

6. Изучить практически постановку этого вопроса в США и уделить серьезное внимание и средства работам Унихима.

6) Флотационные хвосты

Применение флотационного метода для обогащения руд является крупнейшим завоеванием современной техники. Опыты флотации производятся в течение многих лет, но промышленное значение они приобретают лишь после мировой войны. Развитие флотации сульфидов и селективной флотации относится к 1920—1923 г. В течение последних лет по методу флотации перерабатывается ежегодно около 120 млн. т различных руд. В 1930 г. в США при помощи флотации обогащено было около 70 млн. т руд. Флотация отдельных руд дает для 1927—1928 гг. в США следующие количества (в млн. т):

Р у д ы	1927 г.	1928 г.
Медные	40,9	47,4
Свинцовые и медно-свинцовые . . .	2,6	4,5
Цинковые	1,7	2,6
Медно-железные	0,9	0,3
Свинцово-цинковые	3,8	3,6
Прочие	0,5	0,6
Всего: . .	50,4	59,0

В настоящее время флотация количественно занимает второе место после доменного процесса.

В СССР применение флотационного метода растет также быстрым темпом. В настоящее время работает ряд крупнейших обогатительных флотационных фабрик: Риддеровская, Мизурская, Красноуральская, Калатинская, Пышминская, Карабашская.

В данной статье мы не рассматриваем процесс флотации по существу, а останавливаемся лишь на отходящих при флотации медно-сульфидных руд флотационных хвостах.¹

Средние анализы сухих флотхвостов в июне 1932 г. (в %)

Сушилка	S	H ₂ O
Калата	44,04	0,68
	44,02	1,01
	43,66	1,01
Красноуральск	41,1	0,39
	38,2	0,44
	37,8	0,78

Анализ сырых хвостов в июне 1932 г.

Дегтярка	44,6	6,2	Содержание влаги в весенние и осенние месяцы составляет 16% и выше
Красноуральск	38,2	7,2	
	33,95	9,12	

Флотационные хвосты представляют пирит (FeS_2) большой тонины помола (200—250 меш, т. е. более 6000 отверстий на 1 см²) с большим процентом влаги (в жидкой смеси масса эта носит название „пульпы“). В сухом состоянии флотационные хвосты ничем не отличаются от обычного колчедана. Единственным отличием является большая тонина их помола и отсутствие медных сульфидов (халькопирит и др.).

Анализ сухих хвостов показывает содержание серы от 36 до 45%, т. е. равное содержанию серы в колчеданах.

Поскольку преимущественно флотируются медистые колчеданы, содержание серы в которых ниже содержания серы в серных колчеданах, в результате часто получаются „бедные“ хвосты. Низкое содержание серы дают и хвосты вкрапленников.

В связи с трудностями сжигания таких низкопроцентных хвостов и нерентабельности транспорта их проф. Ясюкевичем разработан метод обогащения или „перифлотация“ флотхвостов для получения более высокого по содержанию серы продукта — пиритного концентрата. Пиритные концентраты вкрапленников Калаты и Красноуральска содержат около 45% серы. При перифлотации теряется некоторый процент серы, но отходит и большая часть окиси кремния и глины,

¹ Интересующимся вопросами теории и практики флотационного процесса целесообразно ознакомиться с книгой Mayer и H. Schranz'a. *Flotation, Leipzig 1931*.

что является исключительно важным моментом при дальнейшем использовании пиритных огарков для агломерации и доменной плавки.

Опыты перефлотации флотхвостов медных руд показали, что извлечение серы при этом возможно лишь в пределах 80%.

Перефлотация вкрапленников дает извлечение серы до 90%, при чем пиритный концентрат (обогащенный продукт) содержит серы более 45%.

Потеря 20% чувствительна для общего баланса серы, почему перефлотировать целесообразно лишь хвосты с содержанием серы ниже 34—35% (в сухом веществе).

Отходы перефлотации, содержащие пустую породу, составляют от 20 до 30%, из них около 10% серы. Методы использования этих отходов еще не найдены, но перефлотация в силу указанных выше соображений была признана Гипрохимом целесообразной и санкционирована постановлением НКТП в феврале 1932 г.

Стоимость перефлотации флотационных хвостов, фильтрации и сушки составляет, по данным М. И. Кранца (см. калькуляцию), при годовой производительности в 360 тыс. т пиритных концентратов, всего 1 руб. 62 коп.

Топливо $0,022 \times 12,37$	27 21
Энергия $2,5 \text{ квт.} \times 0,03$	25,5
Ткань $0,0075 \times 5,10$	3 8
Реагенты	25,00
Рабсила	21,5
Цеховые (в том числе амортизация 25,0)	45,4
Общезаводские	14,0

Всего . . . 1 р. 62 коп.

Считая выход пиритного концентрата в 70%, заводская себестоимость 1 т его, с содержанием серы не ниже 45%, составит 2 руб. 28 коп., в то время как плановая заводская себестоимость без перефлотации составляет 1 руб. 30 коп.

На месте получения флотхвостов расход при сернокислотном производстве составит:

Содержан. серы %	Расход на 1 т H_2SO_4	Стоимость 1 т в руб.	Затрата на сырье в руб.
45	0,8	2,28	1,82
37	1,0	1,90	1,30

Увеличение затрат на 1 т составит 52 коп. Но при перевозке на дальние расстояния достигается следующая экономия:

Расстояние в км	Удор. на 1 т перефлотац. в коп.	Удешевление транспорта в коп.	Общая эко- номия в коп.
100	52	65	13
500	"	143	91
1000	"	208	156
1500	"	270	218

Экономия при провозке 1 млн. т на расстояние 1500 км составит 2180 тыс. руб.

Фактически сушка 1 т флотационных хвостов (без перефлотации) стоила зимой 1931 г. (при взрывных работах замерзших в дамбах хвостов) 9 руб. 90 коп., а летом того же года — 13 руб. 80 коп.

Стоимость сушки 1 т сухих хвостов на Полевском и Пермском заводах значительно выше этой цифры.

Проф. Н. Ф. Юшкевич исчислял нормальную стоимость сушки флотационного колчедана для уральских условий примерно в 1 р. 40 к. за 1 т сухого колчедана.¹

Это расхождение теоретического подсчета с нашей практикой мы наблюдаем не только на опыте сушки. Однако, необходимость и целесообразность перефлотации „бедных“ хвостов от этого не уменьшается.

Как широко необходимо будет развить применение флотации в СССР, показывают цифры ожидаемого выхода флотхвостов, составляющие в годы второй пятилетки, по предположениям цветной металлургии, миллионы тонн. Вследствие этого флотационные хвосты становятся на первое место в ряду сырья для сернокислотной промышленности.

В виду ограниченности геологически выявленных запасов сульфидной базы промышленных категорий в Союзе, необходимо крайне внимательное отношение к этому виду сырья, но на деле наблюдается в отношении флотационных хвостов то же нерадивое отношение, какое наблюдается и в отношении отходящих газов.

Основной причиной этого является полная несогласованность интересов цветной металлургии и химии.

О комплексном использовании сырья, о необходимости согласования работ этих двух отраслей промышленности очень много говорят и пишут в течение последних лет, но осуществление протекает крайне медленно.

Необходимость использования газов доказана, как доказана и необходимость фильтрации и сушки хвостов, а вместе с тем на Урале вводятся грандиозные трубы для отвода отходящих газов в воздух, а хвосты до последнего времени сливались в дамбы (Калата, Пышминская ф-ка, Красноуральск). Затем, при трудностях гужевого транспорта хвосты оттуда доставляются на прежнюю территорию для сушки. Такое обращение с флотхвостами продолжается и до сих пор.

Можно с уверенностью сказать, что если бы газы и флотационные хвосты производились не на Урале, а в центре потребления серной кислоты, то они были бы использованы более экономно.

Ярким примером совершенно недопустимого отношения к этому сырью служит отгрузка сырых хвостов в зимние месяцы. Выгрузка зимой почти невозможна, так как мокрые хвосты смерзаются в вагоне в монолит. На выгрузку одного вагона уходит много часов, причем неизбежно страдают вагоны. Выгруженные хвосты (фактически — льдины, содержащие флотационные хвосты) невозможно дробить, так как мерзлые куски при дроблении оттаивают, замазывают оттаивающей мас-

¹ См. Труды съезда осн. хим. пром. в марте 1931 г. Л. 1932. Химстрой № 4—5, 19, 1929.

сой дробильные установки, что делает предварительную сушку совершенно неизбежной.

Наиболее правильные пути для использования флотационных хвостов следующие:

1. При флотировании бедных серных руд или вкрапленников предварительная перефлотация должна быть обязательной до сушки.

2. В интересах экономии воды перефлотированные хвосты, так называемые пиритные концентрататы, сливаются в сгустители (Дорра), откуда их необходимо подавать непосредственно на фильтры.

3. Следующие этапы — фильтрация, сушка, склад или вагон.

4. При отсутствии фильтров необходимо установить классификаторы, оставляющие в хвостах больший процент влаги, чем фильтры, но все же допускающие непосредственную подачу хвостов для сушки.

5. Сушка должна быть обязательной. Отгрузка сырых хвостов в месяцы сентябрь-апрель должна быть строго запрещена.

6. Дамбы должны быть подготовлены только на случай аварии дорров и всего фильтрационного и сушильного отделения.

Транспорт сухих флотационных хвостов в течение 1932 и 1933 гг. (перевезено более 55 тыс. т, т. е. более 3000 вагонов) показал, что опасения прежних лет трудностей перевозки были совершенно неосновательны. Прежние указания на необходимость озаботиться созданием специального парка вагонов (металлических) для перевозки флотационных хвостов с Урала на места потребления отпали.

Опасения потерь в пути, на что указывал Н. К. Клопотов на пленуме Комитета по химизации в 1930 г., определивший потерю в 5% хвостов при провозе на расстоянии в 500 км, также оказались лишь предположениями.

Перевозка хвостов с содержанием влаги менее 1%, т. е. крайне сыпучего тела, показала, что для транспорта необходимы обыкновенные целые, без щелей, крытые вагоны, обеспеченные щитами. Под обыкновенные хлебные щиты дается прокладка из войлока или пакли. В силу тяжести флотхвостов щиты держатся так плотно, что потерь совершенно не бывает. Этот простой метод, предложенный в Красноуральске т. Кашириным, прекрасно оправдался: транспорт многих сот вагонов на громадные расстояния, по наблюдениям, проведенным Союзхимрудом и работниками НКПС, не дал никаких потерь и не вызвал повреждения подвижного состава.

Значительно большие затруднения представляют погрузка, выгрузка сухих хвостов, подача их в цеха и т. д. вследствие большой тонины помола и распыляемости, что крайне вредно отражается на здоровье рабочих, занятых при погрузке и выгрузке.

По заданию Союзхимруда Унихим должен был разработать методы механизации по всем указанным моментам. Положительные опыты Оргхима по пневматической выгрузке суперфосфатов в ЧХК должны также быть учтены и использованы при изучении вопроса выгрузки флотхвостов.¹

¹ Оргхим, работы т. Певцова.

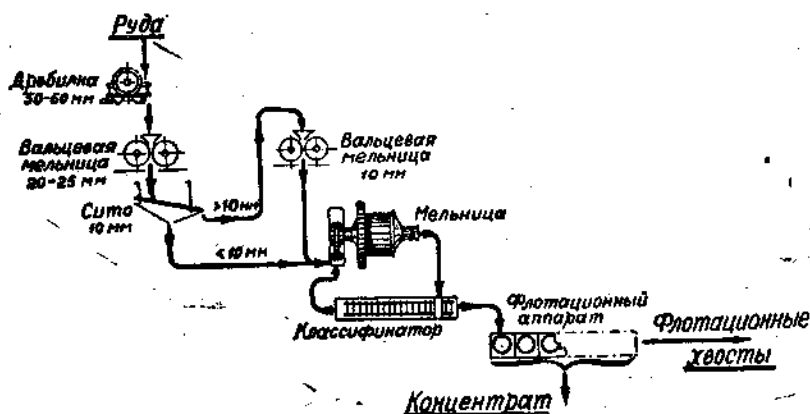


Рис. 8 — Флотационный процесс

Вопросы механизации выгрузки и погрузки сухих флотхвостов и вопросы проектирования соответствующих стандартных складов для рационального приема и хранения этого сырья как при сернокислотных заводах, так и на целлюлозных фабриках наименее разрешены.

Не изучены в достаточной мере в настоящее время вопросы гигроскопичности сухих хвостов и окисляемости и самовозгораемости их.

С точки зрения транспорта и хранения хвостов вопросы эти имеют большое значение.

Предварительные опыты Унихима показывают следующие данные:¹

а) Гигроскопичность при предельном насыщении воздуха влагой (в эксикаторе) колеблется для различных хвостов от 0,8 до 2,8%.

В закрытом помещении (лаборатория) гигроскопичность составляет от 0,12 до 0,2%; в открытом помещении, в воздухе, ненасыщенном влагой, — до 0,7%.

б) Хвосты, находящиеся в дамбах в течение многих месяцев, обнаруживают известную окисляемость: процент FeSO_4 в них колеблется от 0% до 1,9% в зависимости от времени хранения.

в) Самовозгораемость сухих хвостов определена лишь в отношении t° воспл. Для красноуральских сухих хвостов эта t° равна 485—500°.

Опыты отстаивания велись при различных tt° . Время осаждения флотационного коаледана при высоких tt° значительно меньше, чем при низкой t° : 1) при $t^\circ = 56^\circ$ при слое массы в 75—76 см на 3 см от дна влага составляет 13,08%; отстаивание продолжалось 120 час.; 2) при t° опыта в 25° и при том же времени опыта содержание влаги внизу 12,53%, сверху 11,71%.

Унихимом ведутся опыты по определению оптимальной и наиболее опасной для самовозгорания концентрации флотационной пыли в воздухе.²

¹ Отчет Унихима о флотхвостах.

² В последнее время Унихим дал ряд работ по гигроскопичности, смерзаемости и самовозгоранию (Кузыхинных, Журавлева и др. ЖХП 1934 и 1935).

При снабжении флотквостами все затруднения отпадают, если исходить из транспорта сухих флотационных хвостов! Но в настоящее время, вследствие слабой работы сушилки Красноуральска, хвосты грузятся сырые, с содержанием влаги от 12 до 15% и выше.¹

Затруднения транспорта такого сырья очевидны.

Хвосты являются прекрасным материалом для сжигания на всех установках как на полочных печах, так и на печах Юшкевича, и, поскольку они в годы второй пятилетки должны

количественно превзойти другие виды сернокислотного сырья, вопрос правильной фильтрации и сушки должен быть разрешен в ближайшее время. Задержка этого вопроса равносильна задержке работ большого количества сернокислотных заводов.

Фильтры у нас начали изготовлять на заводах Восхима лишь в 1933 г., а до 1933 г. их импортировали.

Для фильтрации флотквостов применяются такие же вакуум-фильтры, как и для фильтрации концентратов. Обычно применяются фильтры типа Америкен, Вольфа, Оливера и Дорра. Все они, или дисковые (рис. 3а) или барабанные. Дисковые фильтры представляют некоторые преимущества по сравнению с барабанными, в основном в том, что они меньше по объему и при одинаковой поверхности более продуктивны.

Для сравнения приводим² некоторые данные, дающие представление о работе барабанных и дисковых фильтров.

Табл. 9

Наименов. фильтров. вещества	Тонина помола	Система фильтра	Разм. филт.р. пл. в м ²	Прозв. в м/час.	Кол. твердых вещ. в филт.р. мун в/д	Снято в 1 час. сух. вещ. 1 м ² /ч	% H ₂ O в от-филт.р. продук.	Производ. возд. насоса м ³	Энергия в л. с.
Флотированная медн. руда	ниже 100 меш. 85%	бар.	3 × 9	5 500	750	205	7—9	3 000	40
Серный колчедан	ниже 250 меш.	диск.	1 × 1	730	1 000	730	8	40	5

¹ Это относится к лету и осени 1932 г., когда фильтров не было. Большая сушилка не функционировала и летом 1933 г., несмотря на то, что все барабаны доставлены в Красноуральск.

² Рис. и цифры взяты из книги E. Mayer и Schrag'a. Flotation, Leipzig 1931.

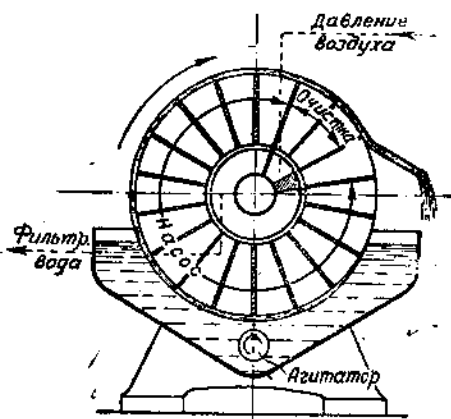


Рис. 3а — Дисковый фильтр

По этим цифрам видны преимущества работы дискового фильтра. Такие фильтры не сложны и могут быть изготовлены в СССР.

Еще менее серьезны задержки пуска больших сушильных установок в Красноуральске.¹ И эта установка очень проста.

В СССР сушильные барабаны изготавливаются на заводе им. Фрунзе в Сумах.

Предубеждение сернокислотных заводов против сжигания флотационных хвостов полностью рассеяно результатами работ проф. Н. Ф. Юшкевича на Чернореченском и Дорогомиловском заводах и работы, произведенной в 1932 г. на заводе Красный химик по инициативе технорука инж. Мельника. Предубеждение это было основано на чисто теоретических предпосылках и на предполагаемых трудностях до проведения опытов сжигания флотхвостов на сернокислотных установках. Те заводы, которые относились к этому виду сырья не как к „принудительному ассортименту“, а как к основному виду сырья, призванному при мобилизации ресурсов страны и при комплексном использовании сырья обеспечить в основном снабжение наших заводов, очень быстро освоили их сжигание.

Достаточно ярким показателем этого являются цифры расхода флотационных хвостов за последние годы:

1931 г.	израсходовано около	10000 т
1932 г.	„	116170 „
1933 г.	„	215649 „

Из всего отгруженного заводами в 1932 г. сырья в количестве 562 тыс. т израсходовано хвостов 116 тыс. т, т. е. 20,6%; в 1933 г. хвостов израсходовано 215 тыс. т, т. е. около 30%. Такой рост ясно указывает на степень освоения этого нового вида сырья нашей промышленностью, причем было бы израсходовано и значительно больше, если бы хвосты были сухие. Нет почти ни одного завода, который в течение последних лет не сжигал бы флотхвостов. Сжигали их заводы и в смеси с уральским рядовым колчеданом, и самостоятельно в виде 100% шихты.

Опыты „Красного Химика“ в феврале и марте 1932 г. показали, что сжигание сухих флотхвостов протекает при 100%-й шихте совершенно безболезненно.

На механических печах это сжигание необходимо считать большим достижением, так как до этого хвосты ни у нас, ни за границей (не считая печей Фримана и Юшкевича) в 100%-ой шихте не сжигались.

Детали этого первого сжигания передаем по словам инж. Гутенмахера.²

¹ Функционирующие в Красноуральске фильтры дают, однако, продукт с содержанием не 8—9% влаги, а 12—15%. Это должно естественно понижать производительность сушильных барабанов.

² „Техника“ 27/III 1932.

Шихта колчедана на механических печах контактного отделения составлялась на 100% из флотационных хвостов (содержание влаги 1,05%, сод. серы — 41,80%). За работой печей было установлено непрерывное наблюдение, в особенности за печью Геркулес, имеющей весьма изношенные лопасти и вал. Нагрузка печей была доведена до 100 кг на 1 м² площади пола в сутки. Наблюдения показали, что сплавление флотхвостов не имело места, масса на всех этапах сохраняла сыпучее состояние и не собиралась в большие кучи перед лопастями. Содержание серы в огарках (приводится ряд цифр по различным печам) — от 1,06 до 2,56%, т. е. столько же, сколько при сжигании кускового колчедана.

Содержание пыли в газах повышается. По данным наблюдений оно увеличивается вдвое, но после прохождения газа через коттрель запыленность его не превышает обычной.

В присутствии автора и инж. С. Креймера были проверены опыты процесса сжигания флотхвостов на 4 печах Герресгофа тентелевской системы в течение трех дней в 1932 г.

Результаты работы печей на первый день не приняты во внимание, так как не было уверенности в том, что некоторое количество кускового колчедана не осталось в печах.

Два других дня печи питались исключительно флотхвостами, содержащими по определению заводской лаборатории 43,59% серы и 2,45% воды.

Флотхвосты подвозились в цех вагонетками, причем каждая вагонетка взвешивалась на весах, и чистый вес записывался.

За 1-й день было сожжено	12 820 кг
„ 2-й „ „ „	13 000 „

В пересчете на 45%-й колчедан было сожжено:

За 1-й день	$\frac{12\,820 \cdot 43,59}{45} = 12\,418$ кг
„ 2-й день	$\frac{13\,000 \cdot 43,59}{45} = 12\,593$ кг

Таким образом печи работали в 1-й день с перегрузом на

$$\frac{12\,418 - 12\,000}{12\,000} \times 100 = 3,5\%$$

во 2-й день

$$\frac{12\,593 - 12\,000}{12\,000} \times 100 = 5\%$$

Воздушники на печах были несколько прикрыты, а через неплотность дверей был дан доступ воздуха на верхние этажи. Благодаря этому зона горения распределялась по всем этажам.

Многочисленными проверками было установлено, что спекания и шлакования колчедана совершенно не происходит. Заметно явление „везения колчедана“ (т. е. гребки захватывают и везут впереди себя колчедан в виде невязкой грядки, однако эта грядка состоит из сыпчатого порошка, а не из спекшейся массы).

Никаких затруднений и перебоев в процессе обжига не замечалось. Среднее содержание серы в огарках за 2 дня равнялось 1,979%. Крепость газа 7—7,2%.

Предубеждение против флотквостов было таким образом основано лишь на отсутствии опыта и на незнании необходимого режима печи во время сжигания.

Однако, при содержании влаги более 5% сжигание чрезвычайно затруднено. Чем больше процент влаги, тем больше спекаемость сырья, поломка зубьев и гребков.

Процесс сжигания протекает на печах форсуночного типа — типа Фримана-Юшкевича.

На этих печах, сконструированных для пылевидного колчедана, можно сжигать флотквосты с содержанием влаги не более 1%.

До сих пор печи Юшкевича установлены были лишь на Полевском заводе, на Пермском и на Калате. В последнее время установлены такие печи на Актюбинском комбинате, Рубежанском, в Горловке и других местах.

Простота конструкции печей Юшкевича, отсутствие внутри печи металлических частей, подвергающихся действию высокой t° и разданию газами, и сравнительно невысокая стоимость печи представляют безусловно большие преимущества.

Как уже упомянуто, хвосты транспортировались с обогатительных фабрик с содержанием влаги до 15%, а осенью и зимой содержание влаги бывает еще выше. На громадные расстояния по всему Союзу бесцельно перевозится вода, оплата транспорта которой в одном 1931 г. составила более 200 тыс. руб. Этот дефект должен быть устранен посредством перефлотации флотквостов и их сушки.

Поскольку обеспечение сернокислотных заводов зависит теперь преимущественно от флотквостов, в ближайшие годы необходимо, наряду с расширением Красноуральской сушилки, увеличить и производительность (и обеспечить сушилками для сушки хвостов) флотационных фабрик Среднеуральского и Карабашского медкомбинатов.

Если пуск Красноуральской сушилки является неотложной задачей на сегодня, то строительство сушилок при других комбинатах и расширение Красноуральска являются неотложной задачей ближайших лет.

в) Углистые колчеданы

Углистые колчеданы, как сырье для серной кислоты, известны были в России за много лет до мировой войны. Цифры добычи¹ показывают, что в 1901 г. при общем потреблении колчедана для производства серной кислоты в 103 144,86 т было

	т	%
Импортировано	72 412,70	70,4
Добыто в России:		
Уральского колчедана . . .	19 541,16	18,8
Углист. подмосковного . .	11 191,00	10,8
	103 144,86	100

¹ Источн. мин. сырья II, 8, 1928.

Показателем заинтересованности промышленников того времени в разработке углистого колчедана служит и тот факт, что в 1902 г., по предложению владельцев Подмосковных копей, проф. Tradwell в Цюрихе изучает методику определения содержания угля в углестом колчедане.¹

Углистый колчедан — отход при сортировке угля — необходим был в качестве примеси к привозному серному колчедану для удешевления стоимости последнего.

Добыча его достигла максимума в 1901 г. Затем она постепенно падает и составляет в 1915 г. всего 845 т.

Объясняется это ростом добычи серного колчедана на Урале при одновременном увеличении ввоза.

Применение углистого колчедана встречало затруднения вследствие недостаточного изучения этого вопроса и удорожания из-за повышенного расхода азотной кислоты, частых повреждений и т. д.

Рост добычи наблюдается вновь, начиная с 1924/25 г., и вызывается отчасти потреблением этого сырья бумажной промышленностью, а в основном — запрещением импорта колчедана.

Сравнение количеств отобранного колчедана с добычей угля в Подмоскoвьи дает следующие цифры (в тыс. т):²

Годы	Уголь	Колчедан	% к угля
1924/25	522,8	4,4	0,8
1925/26	937,4	5,3	0,6
1926/27	971,4	2,3	0,2
1927/28	1178,2	4,2	0,4
1928/29	1305,7	5,6	0,4
1929/30	1774,0	16,32	0,9
1931	2350,0	13,7	0,6
1932	2850,0	23,44	0,82
1933	4150,0	29,5	0,7

Отборка углистого колчедана по Донбассу в 1931 г. при добыче 36,3 млн. т угля составляет всего 4406 т, или 0,012%. Добыча 1933 г. — 23 тыс. т, или 0,05%.

Незначительный процент отборки колчедана показывает, как плохо поставлена у нас на рудниках отборка колчеданов и обогащение углей. Объемы рудоуправлений и шахт показали, что все внимание на рудниках уделяется угляю. К колчедану относятся, как к балласту, тормозящему работу по угляю. Искключительные требования, предъявляемые к угляю, поглощали до сих пор все силы рудников. Вместе с тем, исходя из того, что в среднем угли Донбасса содержат около 1,5% пиритной серы, т. е. около 3% колчедана, а также из общего размера залежей всех категорий в 68 млрд. м³ угля, потенциальный резерв примесей колчедана в этом бассейне составляет около 2 млрд. т.³

¹ Ztschr. Ang. Chem. 173, 1903.

² Цифры по колчедану, включая 1929/30 г., взяты по данным Мосхимэнергостроя. Цифры добычи угля см. Пробл. соц. рек. М. О., изд. Мосооблплан. 38, 1932.

³ Акад. Губкин "Подготовка мин. сырья. базы для 2-ой пятилетки", Геолгиз, 1932.

Если принять возможную отборку всего в 1%, то примесь колчедана составит около 700 млн. т. И это количество больше богатейших запасов колчедана в Испании.

При добыче 50 млн. т угля и 1% отборки колчедана можно было бы получить 500 тыс. т, т. е. значительно более потребности Украины.

Украинская пресса отмечала неоднократно необходимость форсирования добычи колчеданов, считая, что сернокислотная промышленность СССР может быть обеспечена собственной сырьевой базой. Украинское Экономсовещание отметило необходимость организации отборки углистого колчедана и обязало „Уголь“ в течение 1931 г. разработать методы отборки и обогащения этого сырья с тем, чтобы, начиная с 1932 г., на всех без исключения шахтах была введена отборка колчедана.

На XVII Партконференции т. Каминский, говоря о сырье, между прочим сказал:

„Подмосковный уголь представляет собой не только топливо, но и химическое сырье. То, что считалось раньше недостатками подмосковного угля, над которыми, что все знают, до сих пор не перестают издеваться, — огромная зольность, огромное количество серы и др. примесей, портящих этот уголь, должно быть в наших руках превращено в его химическое достоинство“.

„Мы имеем все основания использовать подмосковный уголь и другие богатства Подмосковского бассейна (серный колчедан, глинозем, гипс и др.) для развития крупной химической промышленности“.

Подмосковный бассейн, при программе в 11 млн. т угля, мог бы дать в 1937 г. как минимум около 200 тыс. т колчедана; Кизеловский бассейн при такой же добыче может дать (при извлечении всего 1%) такое же количество пиритов.

По приведенным данным можно судить о значении углистого колчедана для нашего народного хозяйства. Целесообразность использования углистых колчеданов диктуется и транспортными соображениями. В таблице 11 мы указываем на ту громадную экономию средств, какой мы достигаем, заменяя далекий уральский колчедан подмосковным на заводах Московской области и колчеданом Донбасса — на заводах Украины.

Методы обогащения углистых колчеданов разрабатывались по заданию Союзхимруда, Механобром в Ленинграде и Харькове и Горным институтом в Москве.¹ Применяются методы мокрого и сухого обогащения.

На Сталиногорском комбинате работает опытная мокрая обогатительная установка. На Каширской электростанции установлена опытная воздушная сухая сепарация по методу инж. Киселева. Установка на Каширской ГЭС должна была быть пущена в 1931 г., производительностью на 20 тыс. т колчедана, но к этому строительству КГЭС не приступала. Впоследствии работа была произведена трестом

¹ Результаты обогащений наложены в статье автора «Обессеривание углей и обогащение углистых пиритов».

„Союзхимруд“. До 1932 г., вместо утилизации, колчедан вместе с другими отходами вывозился на берег Оки, где это серное сырье в течение ряда лет отравляло окрестность, что является показательным и отрицательным примером полной несогласованности двух отраслей промышленности в вопросе комплексного использования сырья.

Опыты мокрой и сухой сепарации до сих пор дают колчедан с содержанием углерода не менее 7—9%. Отгружаемый рудниками колчедан содержит углерода от 12 до 20% и выше. Кроме того, при примитивной ручной невнимательной отборке углистые колчеданы содержат много пустой породы, глины и пр.

Табл. 10

Среднее качество углистого колчедана, отгруженного за 1932 г.

№№ п. п.	Наименование рудоуправлений	Аналитические данные			
		§	С	Влага	Пуст. пород.
Донбасс					
1	Брянское	41,0	19,5	0,7	2,5
2	Голубовское	41,3	17,0	1,8	3,8
3	Горловское	40,7	16,0	1,0	6,8
4	Гришинское	31,8	29,5	1,9	9,1
5	Дзержинское	41,3	17,0	1,1	4,7
6	Золотоштинское	39,9	19,7	1,8	3,1
7	Кадиевское	40,6	20,9	1,0	2,0
8	Комсом. Украин	40,9	16,2	1,0	6,3
9	Лисичанское	42,4	15,6	1,9	3,6
10	Лотиковское	41,7	19,2	1,3	1,6
11	Макеевское	41,5	15,6	0,7	6,1
12	Каркоммуна	40,0	19,1	1,3	6,0
13	Первомайское	41,1	13,8	1,2	7,3
14	Петровское	41,2	17,2	2,7	3,0
15	Рыковское	41,8	15,6	0,3	3,5
16	Советское	37,6	13,3	0,6	15,6
17	Сорокинское	42,2	17,0	1,0	3,4
18	Сталинское	43,5	13,1	0,4	5,0
19	Калининское	41,3	12,6	0,6	9,5
Среднее по Донбассу		40,6	17,2	1,2	5,4
Подмосковье					
1	им. Кагановича	42,2	16,0	3,5	1,8
2	КГЭС	36,7	19,4	3,0	9,4
3	Побединское	41,7	15,0	3,4	3,4
4	Рыковское	38,7	20,7	4,1	2,9
5	им. Шварца	40,0	17,8	3,8	3,4
6	Щекинское	40,8	17,7	4,1	3,1
Среднее по Подмосковью		40,0	17,7	3,6	4,0
Итого: среднее		40,3	17,5	2,4	4,7

а) Содержание влаги в этих пробах ниже действительного. Очевидно, что при дроблении и доставке материал отобранных проб теряет влагу.¹

б) Проанализировано более 500 образцов. Каждый образец отбирался от 5 вагонов. Отборка проб производилась ВГИК'ом.

в) Эти анализы указывают на приемлемое содержание серы и одновременно — на слишком высокое содержание углерода. Отдельные пробы дают 20% и выше угля.

г) Отборка на рудниках поставлена крайне примитивно, и снижение процента угля возможно будет лишь при введении механизированного метода отборки и обогащения.

д) При таком количестве углерода эти колчеданы могут применяться только как примесь к уральскому колчедану.

Опыты Оргхима в 1931 и 1932 гг. на Дорогомилловском заводе и заводе им. Войкова по сжиганию углистых колчеданов (инж. М. Н. Второв) показали,² что 100%-ное применение углистых колчеданов возможно тогда, когда шихта содержит не более 4—5% углерода. При более высоком содержании угля в шихте t° горения очень высока и ведет к деформации установок.

Основные выводы Оргхима сводятся к следующему:

1. Работа камерной системы на смеси углистого колчедана с уральским не представляет больших трудностей и при соответствующем режиме вполне допустима на камерных и башенных установках.

2. Работа не сопровождается какими-либо лишними потерями серы против работы на уральском колчедане.

3. Работа системы сопровождается большим выделением тепла на печах и более высокими tt° газа, в особенности в верхних этажах печей.

4. Состав газов при работе на углистом колчедане изменяется в сторону, главным образом, снижения содержания кислорода за счет образующейся углекислоты и потому требует введения добавочного воздуха.

5. Сжигание углистых колчеданов ведет к некоторому снижению производительности системы, которая в значительной мере может быть устранена путем введения искусственного охлаждения газов до поступления их в коттрель.

6. Качество продукции при работе на подмосковном углистом колчедане не отличается от продукции, полученной при работе на уральском колчедане.

¹ Данные за 1934 г. показывают следующее среднее содержание по сере и углю (в %):

	Сера	Уголь
По Донбассу	40,8	17,3
„ Подмосквью	40,8	16,9

² См. специальные отчеты Оргхима, 1931.

7. При проектировании сернокислотных заводов, предназначенных для работы на углистом колчедане, необходимо предусматривать более сильное охлаждение газов при прохождении их в газоходах от печей до камер Коттреля, а также предусмотреть некоторый резерв в мощности печей. Необходимо кроме того предусмотреть устройство добавочных дверей в верхних сводах для воздуха.

Для бумажной, т. е. для сульфит-целлюлозной, промышленности углистый колчедан является прекрасным сырьем, потому что он не содержит селена, незначительное содержание которого в уральском колчедане очень вредно отражается при сульфит-целлюлозном процессе. Селен, как известно, влияет каталитически на сернистый газ, который окисляется в серный ангидрид, дающий с известью осадок гипса. Это ведет к обугливанию и порче всей целлюлозной массы (при наличии > 100 г на 1 т колчедана).

В таблице 11 приведены цифры экономии на транспорте при замене уральского колчедана углистым. Эти цифры служат также веским доказательством целесообразности развития применения углистых колчеданов.

Табл. 11

Сравнительная стоимость провоза колчедана уральского и углистого (Подмосковья и Донбасса)

Ст. отправл.	Ежовая		Донбасс		От Донбасса		Год. погр. в тыс. т	Сокр. пробега в т на 1 км в год	Эконом. на тарифе в тыс. руб.
	Расст. км	Провоз. стоим. 1 т	Расст. км	Провоз. стоим. 1 т	Баже на 1 км	Дешевле на руб.			
Ст. назнач.									
Константин. Южн.	2 602	17—50	100	1—33	2 502	16—17	100,0	250 200	1 617
Одесса	3 118	20—61	1 010	7—39	2 108	13—22	31,0	65 348	409,8
Винница	2 873	18—78	1 059	7—67	1 814	11—11	34,0	61 676	377,7
Итого . . .	—	—	—	—	—	—	165,0	377 224	2404,5
От Подмосковья									
Ежовая — Товарково									
Бобрин, Донской .	2 024	13—78	48	0—94	1 976	12—84	65,0	128 440	834,6
Желево	1 879	12—50	173	1—89	1 706	10—61	4,0	6 824	42,4
Ховрино	1 802	12—90	309	2—94	1 493	9—56	15,0	22 395	143,4
Кыштым — Товарково									
Говардово	2 093	13—78	263	2—67	1 830	11—11	3,0	5 490	33,3
Кувшиново	2 155	14—39	597	4—61	1 558	9—78	5,0	7 790	48,9
Итого . . .	—	—	—	—	—	—	92,0	170 939	1 102,6
Всего . . .	—	—	—	—	—	—	257,0	548 163	3 507,1

крайне важна. Технические трудности сжигания углистых колчеданов и снижение концентрации газов могут быть устранены путем обогащения этих колчеданов, а также путем применения печей специальной конструкции. Сжигание возможно во вращающихся печах (Лурги). Проф. Н. Ф. Юшкевич указывал на возможность сжигания углистого колчедана в пылевидном состоянии. Это позволяло бы сжигать углистый колчедан на печах типа Юшкевича, для которых высокая калорийность не так опасна, как для полочных печей.

По цифрам ориентировочного снабжения 2-й пятилетки видно то большое значение, какое должен будет иметь углистый колчедан.

В 1937 г. потребуется сырья (тыс. т):

Флотационных хвостов	1 000,1	до 1 300,00
Серного колчедана	275	" 350,0
Углистого колчедана	215	" 250,0

Эти цифры необходимо считать лишь ориентировочными.

Во всяком случае роль и значение углистого колчедана определяется в последние годы 2-й пятилетки сотнями тысяч тонн.¹

Необходимо учесть, что, отбирая и используя углистый колчедан, мы одновременно улучшаем качество угля, самой вредной примесью которого является сера. Пиритная же сера составляет больше 50% общего содержания серы в углях.

Значение обогащения угля отмечено в резолюциях XVII съезда ВКП(б) по докладу В. Молотова и В. Куйбышева (1. 4, в):

„Добиться резкого улучшения качества и ассортимента продукции во всех отраслях народного хозяйства, добиться значительного уменьшения содержания золы и серы в угле“.

Эта резолюция вместе с директивами о количественном использовании сырья обязывает угольную и особенно химическую промышленность осуществить все возможные мероприятия для максимального обогащения углей и использования углистых колчеданов.²

г) Серный колчедан

Из таблицы 13 видно, какое значение серный колчедан должен иметь в снабжении в годы 2-й пятилетки.

¹ С. Штрум „Обессеривание углей и обогащение углистых колчеданов“. ЖХП 1934.

² Развитие применения углистых колчеданов зависит от обогащения их.

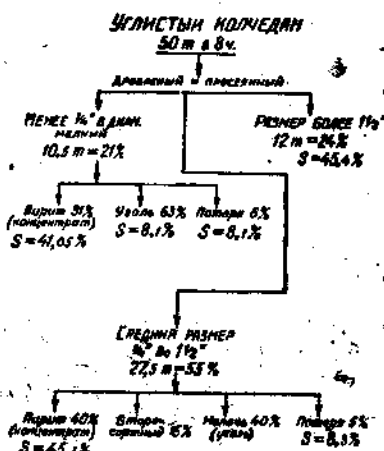


Рис. 5 — Схема обогащения

Снижение применения серного колчедана отзовется на уменьшении его добычи. Но колчедан с содержанием меди в 0,8% и выше, который до сих пор в сотнях тысяч тонн потребляется как серной, так и серно-кислотной промышленностью, будет предварительно флотироваться с целью извлечения меди. Добыча чистого серного колчедана с содержанием меди ниже 0,8%, по предварительным цифрам Севцветметзолото, предположительно намечается следующая (табл. 12):

Табл. 12

Применение различных видов серного сырья в сернокислотном производстве
(в тыс. т)

Годы	Серный колчедан	Флот. хвосты	Угlist. колчед.	Газы	Примечание
1928/29	255,1	—	—	—	1) Данные имеют чисто ориентировочный характер.
1929/30	335,6	—	—	—	2) При указанных количествах кислоты из газов будет использована только часть отходящих газов.
1931	343,8	9,8	18,2	—	3) Развитие добычи угlistого колчедана зависит от улучшения обогащения угля.
1932	407,6	116,1	38,5	21	Получить можно значительные
1933	485,0	290	60,0	50	больше 200 тыс. т.
1934	400,0	600	80,0	160	4) Указаны значительные количества рядового колчедана, без которого невозможно сжигание угlistого.
1935	365,0	750	120	250	
1936	310,0	900	165	260	
1937	300,0	1 200	200	390	

Табл. 13

План добычи чистого серного колчедана по данным Севцветметзолото¹

Рудники	1933 г.	1934 г.	1935 г.	1936 г.	1937 г.
Калатинский . . .	130	90	—	—	—
Карабашский . . .	70	—	—	—	—
Среднеуральский .	100	—	—	—	—
III Интернационала	120	250	250	150	150
Итого . .	420	340	250	150	150

Кроме этих количеств, рядовой колчедан будет добываться на Зювельском руднике треста Союзхимруд, на котором добыча может быть доведена на 1937 г. до 80 тыс. т в год.

¹ Эти данные относятся к 1932 г. Фактическая отгрузка рядового колчедана в 1934 г. составляет 513 тыс. т. Увеличение рядового колчедана за счет маломедист. выдана недостаточной отгрузкой флот. хвостов. Значительная часть поставки колчедана падает на рудники треста „Союзхимруд“ (в 1934 г. — 140 тыс. т).

Добыча в Закавказьи, по минимальным наметкам, должна составить не менее 100 тыс. т в 1937 г.

Таким образом, намечаемыми цифрами добычи потребность в рядовом колчедане покрывается полностью.

В обзоре характеристик колчеданных месторождений указаны возможности добычи с точки зрения геологических запасов этого сырья. Там же дана краткая характеристика пирротинов Кольского полуострова.

д) Новые виды сырья

Необходимо упомянуть о новых видах сырья, в настоящее время еще не применяемых в нашем производстве серной кислоты, как гипс, мирабилит (сульфат). Сырьевые возможности этих видов сырья, как известно, безграничны, и одно это побуждает при проработке богатейшей Карабугазской проблемы учесть и возможность получения серной кислоты особенно в тех местах, куда поставка другого сырья нерентабельна и слишком затруднена.

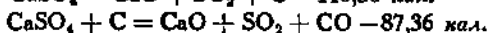
Размеры залежей гипса в нашем Союзе точно не определены, но этот источник сырья можно считать одним из богатейших. Известны месторождения по Сев. Двине и в Горьковском крае, в Ив.-Вознесенской области, в Приволжье, на Урале, Сев. Кавказе, в Сибири и самые крупные залежи гипса — на Украине. Гипс, как сырье для серной кислоты, начал применяться в Германии во время войны (гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и ангидрит CaSO_4) путем нагрева во вращающейся печи с песком, глиной и углем. Как известно, сернистый газ получается при этом слабой концентрации (6—7%), и фабрикация серной кислоты целесообразна лишь при одновременном получении цемента. Из 100 т CaSO_4 получается теоретически 72 т серной кислоты и 62 т цемента. Практически серной кислоты получается около 58%. И у нас производство из гипса целесообразно ставить только при одновременном получении цемента.

Проблема использования гипса для серной кислоты не нова и много раз уже разрабатывалась. Частичное решение этого процесса выявилось в Германии в производстве сернокислого аммония из синтетического аммиака по способу Габер-Боша и применяется в Оппау и Лейна. Это — обменная реакция между углекислым аммонием и гипсом или ангидритом большой тонины помола.

В. И. Мюллер¹ указывает на десятки патентов применения гипса для серной кислоты, начиная с 1847 г.

Технологически вопрос в промышленном смысле был разрешен лишь опытами Friedr. Bayer & Co (опыты Мюллера).

Процесс в общем сводится к следующим реакциям:



¹ Журнал „Химическая Пром-сть“ изд. „Бинг“, Берлин, № 10, 1926.

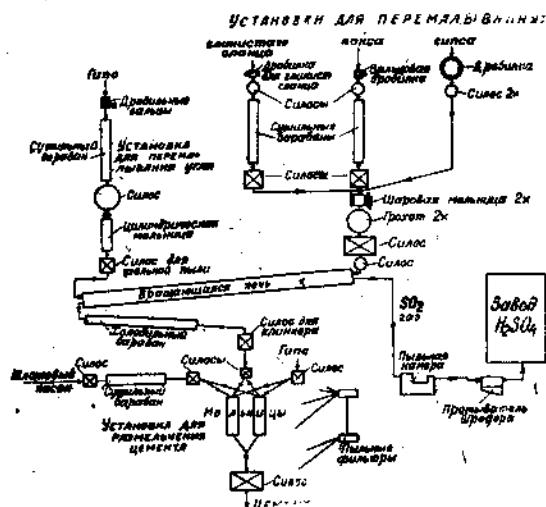


Рис. 6 — Схема производства серной кислоты из гипса

Для реакции без угля t° около 1590° , с углем — около 800° .

Одновременно в смеси гипса и угля дается глина в таких количествах, чтобы продукт после обжига соответствовал нормам для портланд-цемента.

Производство цемента в Германии составляло в 1912 г. 7150 тыс. т. Серной кислоты было произведено в 1913 г. 1727 тыс. т. При производстве этого количества серной кислоты из гипса можно было бы получить одновременно 1500 тыс. т цемента, т. е. 20% всей продукции.

При этом расход топлива гипсо-цементной печи приблизительно такой же, как и обыкновенной цементной печи.

По схеме производства серной кислоты из гипса мы видим прохождение всего процесса (по Мюллеру) на заводе в Леверкузене (см. рис. 6).¹

Этот процесс производства имел громадное значение в Леверкузене во время мировой войны, но в настоящее время он почти не применяется. Франция, хотевшая приобрести патент этого процесса, не приобрела его лишь в силу чрезмерно высокой его стоимости. По некоторым данным, небольшое производство серной кислоты из гипса имеется в Англии на заводе в Биллингеме.

По сравнению с другими видами сернокислотного сырья:

1 т серы	дает серной кислоты	2,8 т
1 " серного колчедана		1,2 "
1 " гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)		0,4 "
1 " ангидрита (CaSO_4)		0,6 "

Роль потребления отдельных видов сырья видна из сравнения цифр 1932 г. и ориентировочных данных 1937 г. (в %), не считая производства серной кислоты из газов.

Сырье	1932 г.	1937 г.
Серный колчедан	72,6	17,6
Углекислый колчедан	7,0	11,8
Флотшвосты	20,4	70,6

¹ Интересующимся вопросом производства серной кислоты из гипса следует прочесть ст. А. Мамуровского "Производство серной кислоты и портланд-цемента из гипса". Хим. и Ков. № 9, 1932; также книжку В. Г. Соболева: "Постройка цементно-сернокислотного комбината". Татавдат, 1937, Казань.

Основное значение, таким образом, будут иметь флотквосты, во вторую очередь — газы, затем — углистые колчеданы. Серные колчеданы все еще будут иметь значение в Закавказьи, в Центре и, кроме того, в тех районах, где они нужны как примесь к углистому колчедану (Центр, Украина и отчасти Урал).

При правильном развитии работ вторая сернокислотная пятилетка могла-бы быть обеспечена почти полностью отходами цветной металлургии и угольной промышленности, почти не расходуя основных сырьевых ресурсов.¹

5. Потребность в серной кислоте и ее покрытие

Рост потребности в серной кислоте до сих пор определялся в основном развитием суперфосфатной промышленности и химии удобрений в целом.

На 1932 г. расходы серной кислоты на суперфосфат впервые были снижены, для нужд же остальной промышленности — увеличены. Вместо планировавшихся прежде 75% серной кислоты на производство удобрений, в 1932 г. намечено было всего 37% и больше 60% — для нужд других промышленности. Но и при этом выделении потребность промышленности в серной кислоте не покрывалась.

В 1937 г. потребность в серной кислоте для удобрений должна составить ориентировочно 45% общего количества производства.

По сравнению с США наше сельское хозяйство должно потреблять больше удобрений, а следовательно и серной кислоты.

Приводимые цифры дают сравнение процента потребности серной кислоты у нас (1937 г.) и в США (1929 г., т. е. в год „процветания“).

Потребляющая промышленность	США в %	СССР в %
Суперфосфат и др. удобрительные туки . . .	29,8	45,0
Перегонка нефти	19,8	7,6
Химическая промышленность	10,3	15,1
Коксобензольная промышленность	10,3	10,8
Черная металлургия и производство сталей . .	9,7	4,0
Другие отрасли металл. промышленности . . .	7,9	4,9
Краски (анилиновые лаки)	2,7	6,2
Взрывчатые вещества	2,5	—
Текстиль	1,2	1,1
Прочие	5,8	5,3
Итого	100,0%	100,0%

¹ Мы здесь не касаемся самородной и химической серы, так как она для снабжения производства серной кислоты в СССР во второй пятилетке не будет иметь значения. Газоочистная масса занимает также незначительное место.

Мы остановимся на ориентировочном варианте в пределах 2 млн. т серной кислоты для 1937 г.

Возможно ли обеспечить эту потребность сырьем? Достаточно ли богата наша сырьевая база? Достаточно ли подготовлено развитие работ сырьевой базы?

Отвечая на эти три основные вопроса, необходимо сказать, что возможность обеспечения потребности в серном сырье безусловно есть.

Исходя из количества возможного получения флотационных хвостов, мы видим, что количества эти выходят далеко за пределы потребности в них. В связи с этим, начиная с 1931 г., много внимания было уделено в нашей прессе вопросу хранения громадных излишков хвостов. Наряду с хвостами громадные возможности кроются в отходящих газах (см. выше).

Достаточно ли богата наша сырьевая база? По характеристике сульфидных месторождений мы видим, что потребность в сырье 2-ой пятилетки легко покрывается, но резервы сульфидов выявленных промышленных категорий должны быть увеличены.

Выявленные по 1932 г. запасы категорий А + В не дают количеств, обеспечивающих потребность на очень многие годы. При общем размере залежей категорий А + В, выявленных на 1/1 1932 г. по Уралу, в 55 млн. т, намечавшийся первоначально Главцветметзолотом расход за пятилетку в 42 млн. т исчерпал бы основной резерв почти полностью. Но и при сокращении расхода необходимо путем дальнейших разведок перевести резервы из категории С в категорию А + В.

Акад. Губкин говорит: ¹ „Нет почти ни одного предприятия, которое было бы обеспечено высоко-категорным запасом на амортизационный срок“. Это относится главным образом к меди, т. е. к медно-колчеданным рудам, являющимся, как мы видели, и основным сырьем химической промышленности.

По поводу потребности в металле во 2-й пятилетке акад. Губкин говорит далее: „Запасы медных руд категории А обеспечивают лишь фактическую выплавку на второе пятилетие ($A + B = 3,453$ млн. т). В течение второй пятилетки надо перевести из низших категорий в высшие запас в 8 млн. т в металле. Общие запасы медных руд всех категорий вполне обеспечивают потребности, они составляют: 13,645 млн. т при потребности 12,428 млн. т (в металлах).“

Таким образом, на второй вопрос — о богатстве нашей сырьевой снабженческой базы — мы должны ответить: снабжение при намечающейся ориентировочной потребности обеспечено во 2-й пятилетке полностью, но нуждается в дальнейшем пополнении своих резервов, при одновременной крайней экономии расходования сырья.

Третий основной вопрос: достаточно ли подготовлены работы нашей сырьевой базы для обеспечения добычи и потребления?

¹ Акад. И. М. Губкин. „Подготовка минерально-сырьевой базы для второй пятилетки“. Геология, 1932.

Ориентировочная потребность сернокислотной промышленности в серном сырье на 2-ое пятилетие (в тыс. т)

Годы	1933 г.				1934 г.				1935 г.				1936 г.				1937 г.			
	Ряд. коэф.	Факт.	Угл. коэф.	Всего	Ряд. коэф.	Факт.	Угл. коэф.	Всего	Ряд. коэф.	Факт.	Угл. коэф.	Всего	Ряд. коэф.	Факт.	Угл. коэф.	Всего	Ряд. коэф.	Факт.	Угл. коэф.	Всего
Урал	55	35	—	90	40	70	—	110	40	90	—	130	20	170	—	130	20	120	10	150
Кавказ	—	10	—	10	—	30	—	30	—	30	—	30	—	35	—	35	—	40	—	40
Средн. Волга	—	—	—	—	—	—	—	—	10	10	—	20	15	20	—	35	15	40	—	55
Ивановск. обл.	25	10	—	35	15	25	—	40	5	35	—	40	—	40	—	40	—	50	—	50
УССР	130	70	35	235	120	80	40	240	110	170	60	340	90	185	80	355	85	255	90	430
Горьковский край	40	30	—	70	30	50	—	80	20	60	—	80	—	80	—	80	—	110	—	110
Татарстан	15	10	—	25	10	15	—	25	5	20	—	25	—	25	—	25	—	35	—	35
Ленинградск. обл.	65	65	—	130	35	90	—	125	40	145	—	185	30	190	—	220	25	280	—	255
Центр	100	60	40	200	125	90	—	215	110	180	60	350	100	210	80	390	90	320	100	510
ЗСФСР	25	—	—	25	25	—	50	75	25	—	—	25	55	—	—	55	65	—	—	65
Сев. Кавказ	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

в а г а з а х

Итого по СССР 455 290 75 820 400 450 90 940 365 740 120 1 225 310 895 160 1 365 300 1 200 200 1 700

Примечание:

1) Урал обеспечивается местным сырьем; 2) Кавказ — хвосты Урала; 3) Ср. Волга — уральское сырье; 4) Ив.-область — уральское сырье; 5) УССР — рудовой кокалин и хвосты Урала, углестый кокалин местных; 6) Горьковский край — сырье Урала; 7) Татарстан — сырье Урала; 8) Ленинградская обл. — сырье Урала и углест. кокал.; 9) Центр — сырье Урала и углест. кокал.; 10) ЗСФСР — сырье Закавказья.

На этот вопрос необходимо ответить отрицательно: состояние работ на рудниках цветной металлургии отстает от возможностей самих рудников и от роста потребности в сырье.

В этом отношении на Урале (мы берем Урал как технически наиболее развитый район) — крайняя отсталость. В то время, когда действительно образцовые флотационные обогатительные установки в Красноуральске, Калате и в других местах построены по последнему слову техники „up to date“, с расчетом на громадную дневную производительность, рудная база этих фабрик — разработка на рудниках — технически отстала на много лет. Это отмечается всей прессой, неоднократно сигнализировавшей это положение.¹

При проектной мощности рудников Красноуральска в 1 млн. т и годовом задании в 745 млн. т было добыто в первом полугодии около 100 тыс. т руды.

При полной годовой мощности на Калате обогатительных фабрик (не считая непосредственной плавки) в 1 млн. т было добыто в 1931 г. всего 268,5 тыс. т, а за первое полугодие текущего года около 130 тыс. т.

Сырьем своего района могут быть покрыты: Урал и Закавказье — всеми видами сырья; Казакстан, Ср. Азия — на газе; Украина и отчасти ЦЧО — на углестом колчедане; остальные районы нуждаются в привозном сырье.

Цифры потребности в сырье подсчитывались ориентировочно, исходя из использования газов, затем из максимального развития применения флотхвостов и углестых колчеданов, сжигание которых во второй пятилетке полностью освоено.

Наибольшее количество серной кислоты производит Урал, где основное количество серной кислоты должно быть получено на газе. Потребление рядового колчедана снижается до 20 тыс. т. Потребление флотхвостов увеличивается до 100 тыс. т и постепенно внедряется также и углестый колчедан (поставщик — Губахинская обогатительная установка).

Развивающаяся в последние годы второй пятилетки сернокислотная промышленность Средней Волги расходует флотационные хвосты.

Украина должна в основном базироваться на углестых колчеданах и флотационных хвостах. Рядовой колчедан служит примесью к углестому.

В Центре развивается потребление флотационных хвостов и применение углестых колчеданов, обогащение которых будет во 2-й пятилетке осуществлено полностью.

Ленинградская область была пионером по сжиганию на механических печах 100% флотационных хвостов и сохраняет этот процент флотхвостов в годы второй пятилетки.

Это положение вещей по Ленинграду может быть изменено лишь в случае развития добычи сульфидов на Севере (Монча-Тундра) или в Карелии.

¹ С. Бирман. „Правда“ 16/9—1932—См. приказ тов. Пятакова в „З. И.“ 1933.

6. Организационные формы

Мы видим, что, несмотря на возможность не только покрытия потребности, но и значительных излишков флотхвостов и газов, снабжение сырьем все же не будет обеспечено, если со стороны поставщиков не будут приняты меры к урегулированию существующих затруднений по разработке руды.

Опыт многих лет доказал, что горнорудное (медные и полиметаллические руды) дело — дело исключительно трудное, нуждающееся в исключительном внимании. Включение добывающих функций в круг деятельности обрабатывающей промышленности, как мы видим в данном случае на примере цветной металлургии, может дать только отрицательные результаты.

Выходом из положения, в интересах обеспечения второй пятилетки, должно быть создание самостоятельной добывающей организации полиметаллических руд, административно независимой от переработки этой руды.

На такую необходимость указывал еще в 1932 г. и А. П. Серебровский.¹ Он писал:

„В настоящее время уже становится совершенно очевидным, что гигантские масштабы развертывания горного хозяйства, цветной и золотой металло-промышленности в течение второй пятилетки потребуют решительной перестройки всей системы управления горнорудного хозяйства и проектирования новых рудников.

Необходимо решительно стать на путь специализации нашего горнорудного дела. Опыты таких стран, как США и Германия, говорят за то, что выделение проходческих работ и всего горнорудного хозяйства в особую организацию дает наилучший производственный и экономический эффект. Этот опыт учтен нашей каменноугольной промышленностью, организовавшей у себя проходческую организацию (Шахтстрой), и черной металлургией, организовавшей горнорудные тресты.

Очередной задачей является таким образом выделение горной части в ведение комбинатов, создание по примеру черной металлургии самостоятельных горных трестов, специального горнорудного объединения“.

Организация такого объединения является необходимейшей предпосылкой для обеспечения как добычи руд в интересах цветной металлургии, так и для снабжения сернокислотной промышленности.²

Приводимые в дальнейшем цифры геолого-разведочных данных взяты по расчетам IV-й Всесоюзной геологической конференции цветных металлов. В резолюции этой конференции перечислены все те большие задачи, какие предстоит разрешить геолого-разведочным и добывающим организациям. Выполнение их требует максимальной концентрации интересов и сил.

Опыт работы организаций цветной металлургии до сих пор показал, что реорганизация их в целях улучшения горнорудного дела давно назрела.

Следующей неотложной организационной задачей для обеспечения снабжения необходимо считать создание специального научно-

¹ „З. И“ 16/IV 1932.

² В конце 1932 г. Севцветмет разбит на два треста, из которых один горнорудный.

исследовательского института по сере, серной кислоте, изучению флотхвостов, углистых колчеданов, утилизации отходов (огарков) и т. д., т. е. по всему комплексу вопросов, связанных с серным сырьем и его производными, аналогично Азотному институту.

Развитие нашего народного хозяйства, необходимость перехода промышленности на более высокие формы работы и более высокую техническую ступень говорят о том, что мы должны сделать резкий поворот в сторону перехода к новым, усовершенствованным методам работы.

Это относится как к усовершенствованию работ наших серно-кислотных заводов, так и к усовершенствованию форм и методов обслуживающих организаций — добывающих и снабженческих органов.

Для осуществления крупнейших заданий по второй пятилетке должны быть выполнены директивы XVII партконференции, в частности резолюции в отношении химвымышленности (по докладам тт. Молотова и Куйбышева), где говорится: „по химической промышленности полностью ликвидировать отставание от темпов развития народного хозяйства в целом. Особое внимание обратить на развитие основной химии и прежде всего на производство удобрений“.

В резолюции XVII партсъезда вновь отмечается значение развития химии для народного хозяйства и указывается на необходимость комбинирования химической промышленности с другими отраслями промышленности.

Особо указывается на необходимость „добиться особенно быстрых темпов развития и технического перевооружения в цветной металлургии“.

Отставание темпов последней ведет, как мы видели, неизбежно к отставанию производства серной кислоты. Этого не должно быть, так как серная кислота — база основной химии и химии удобрений.

7. Характеристика месторождений колчедана

При характеристике рудных месторождений мы останавливаемся здесь лишь на тех основных месторождениях пиритов, которые были намечены для разработки в системе Главцветметзолото как для плавки и флотации, так и для добычи чисто серного колчедана.

По одному из первых ориентировочных вариантов намечалось получение в год второй пятилетки следующих количеств пиритных хвостов по отдельным комбинатам (в тыс. т):

¹ См. Труды конференции геологов-цветников в 1932 г.

	1933 г.	1934 г.	1935 г.	1936 г.	1937 г.
1. Калатинский комбинат . . .	180	460	740	1000	1150
2. Карабашский " . . .	300	608	750	820	1170
3. Красноуральский комбинат . .	700	800	850	900	900
4. Среднеуральский " . . .	140	1 300	2 800	3 500	3 500
5. Пышминский " . . .	20				
Итого хвостов по Уралу	1 340	3 168	5 140	6 220	6 720
6. Башкомбинат № 1 . . .	—	—	300	300	1 200
	1 340	3 168	5 440	6 520	7 920

Соответствующая этому добыча медных и медно-цинковых сульфидных руд и вкрапленников на Урале и в Башкирии (в тыс. т):

Калатинский комбинат	630	1 370	2 220	2 910	3 700
Карабашский "	950	1 375	1 660	1 950	2 250
Красноуральский комбинат . . .	970	1 000	1 000	1 200	1 200
Среднеуральский "	300	1 500	3 200	4 000	4 000
Пышминский "	55	105	150	200	200
Башкомбинат "	120	120	480	920	1 640
Итого	3 025	5 470	8 710	11 180	12 990

В приведенные количества включены и вкрапленники, значительно понижающие качественный баланс флотхвостов.

Для 1937 г. надо принять ориентировочно следующие цифры возможного получения флотхвостов (в тыс. т): по Красноуральску около 1000, Среднеуральску—1200, Карабашу—700, Калате—300, т. е. приблизительно от 3000 до 3500 тыс. т.

Перефлотированный продукт (пиритный концентрат) будет значительно ниже.

Количество определяемых общих запасов металла на 1 января 1932 г. составляет:

	Металлы в тыс. т.	в руде в %
По категории А+В	3 453	25,3
" " С	10 192	74,7
Итого	13 645	100

Хотя общая потребность в разведанном металле составляет 12 428 тыс. т, но предприятия проектируются лишь на запасах более высоких категорий, именно А+В, которые составляют всего 3 453 тыс. т. Эта цифра не обеспечивает намеченной выше возможной добычи руды в годы второй пятилетки, но она с избытком обеспечивает выплавку меди в период 1932—1937 гг.

До конца второй пятилетки необходимо перевести, как уже упомянуто выше, геолого-разведкой из категории С в категорию А+В 8975 тыс. т.

Степень обеспеченности комбинатов, принимая во внимание состояние запасов категорий А+В и категорий А+В+С, выражается следующими цифрами:¹

На Урале	А+В и	А+В+С
Калатинский (действ.)	3,6	12,6
Карабашский	4,6	10,4
Красноуральский (пуск 1932 г.)	5,7	11,0
Ревдинский (" 1934 г.)	2,3	5,3
В Казахстане		
Джезказганский (реконстр.)	4,8	23,0
Алтайский (пуск 1932 г.)	4,5	20,0
Коунрадский (пуск 1935 г.)	8,0	13,0
В Башкирской АССР		
Башкомбинат (реконстр.)	4,8	11,7
В Закавказье		
Закавказский (реконстр.)	5,7	—
В Средней Азии		
Алмалыкский (пуск 1936 г.)	—	24,0

Как видно из этой таблицы, приведенной акад. Губкиным, нет почти ни одного предприятия, которое было бы обеспечено высококатегорным запасом на амортизационный срок.

Урал остается и во второй пятилетке крупнейшим производителем по выплавке меди и крупнейшим поставщиком сырья для сернокислотных и сульфит-целлюлозных заводов как по количеству газа, так и преимущественно по флотвостам и по серным колчеданам.

Состояние рудной базы отдельных комбинатов Урала нижеследующее.

А. Урал

а) **Красноуральский комбинат.** Наиболее крупные месторождения — Ново-Левинское, Красногвардейское (б. Компанейское) с разведанными мощными линзами медистого колчедана до глубины 220—230 м, при отдельных скважинах в пределах Красногвардейского рудника до глубины 350—500 м, причем первая из них дала мощность рудного тела в 19 м, из которых 7 м — промышленный по меди колчедан.

В 1932 г. открыты новые месторождения на участке Спасо-серноколчеданного рудника.

¹ Акад. Губкин. «Подготовка минерально-сырьевой базы для второй пятилетки». План. Хоз. 1932. Ф. Сыромолотов. «Фонд полезных ископаемых и их потребление во второй пятилетке».

Запасы руд рудников Красноуральска сводятся к следующим цифрам:

Категория запасов	Руды тыс. т	Cu ‰	Zn ‰	Cu тыс. т	Zn тыс. т
A + B	9 183	2,28	—	210	—
A + B + C ₁	11 770	2,24	1,0	263,6	117,0
C ₂	2 320	2,16	—	49,5	—
A + B + C ₁ + C ₂ .	14 090	—	—	313,1	117,0

Кроме этого медистого колчедана в районе Красноуральска находится Андреевский рудник, залитый с 1924 г., богатый серным колчеданом. Запас его по категории A составляет 1,5 млн. т, по категории B — 1 млн. т, по категории C — 2,5 млн. т.

Новый рудоносный участок обнаружен в районе горы Кубан к западу от ст. Верхняя, Пермск. ж. д., со слабым содержанием меди. Нужно отметить Явинские аномалии в 18 км к югу от завода, колчедан чисто серный.

Серные колчеданы на Красноуральске в настоящее время совершенно не разрабатываются; разрабатываются исключительно руды, представляющие интерес для флотации.

Общее исследование Красноуральска по отдельным геологическим съемкам и электрометрическим работам закончено лишь на 60%.

Запасы руды, как это мы уже видели, по категориям A + B составляют 9183 тыс. т.

Перспективная оценка категорий C₂ в размере 2320 тыс. т, относится преимущественно к Ново-Левинскому руднику до глубины 600 м.

Значительные перспективы для района дает факт открытия богатого по медистым колчеданам Спасо-серноколчеданного рудника. Однако, материалы исследования месторождения до сих пор не позволяют с достаточной уверенностью характеризовать залежи этого участка.

Здесь не приводятся данные о вкрапленниках, представляющих также значительное количество полезных руд.

Анализ колчедана указывает на среднее количество серы в 44—47%. Выше уже упоминалось, что Красноуральская сушилка должна сыграть важнейшую роль в снабжении сернокислотных заводов сырьем в годы второй пятилетки. Хотя и с большим опозданием, но сушилка все же пущена. При использовании мощности всех барабанов можно будет получить хвостов не менее 500 тыс. т в год. Малая сушилка также даст около 50 тыс. т. Расширение большой сушилки (это необходимо предусмотреть) не представляет затруднений.

Единственным наиболее серьезным затруднением может быть таким образом только рудная база. Работа на Ново-Левинском и Красногвардейском рудниках, как уже сказано выше, значительно отстает во

всех отношениях от усовершенствованных по последнему слову техники обогатительных флотационных фабрик на Урале.¹

Поэтому наряду с цветной металлургией сернокислотная промышленность, а вместе с ней и сульфитцеллюлозная и главным образом химия удобрений заинтересованы в серьезном и срочном поднятии уровня механизации добычи руд на Красноуральских рудниках.

К концу пятилетия безусловно целесообразно приступить к реконструкции Андреевского рудника. Интенсификация производства серной кислоты в ближайшие годы должна стать действительностью, и действительностью, опирающейся на серьезную сырьевую базу. Укреплению этой базы должен послужить и Андреевский рудник.

б) Сан-Донато. Месторождение Ольховки им. III Интернационала примыкает непосредственно к южной границе района Красноуральского завода.

Геологическая разведка залежей серного колчедана на руднике закончена в 1928 г. Геолого-разведка основного залегания колчедана идет в виде трех линз: большой линзы, состоящей из двух линз, — до глубины главного южного участка 17,5 м и северного 21 м, средней мощностью одна — 100×9 м и другая 30×4 м; запасы третьей линзы менее значительны.

Разведанный запас колчедана категорий $A + B + C$ составляет 2 млн. т.

Качество колчедана — очень высокое, с некоторою примесью кварца и сланцев. Работы ведутся открытым разрезом.

Рудник Сан-Донато необходимо обеспечить подъемниками и экскаваторами для окончания очистных работ. При правильной работе рудник этот мог бы давать как минимум 100—130 тыс. т в год. До сих пор однако отгрузки Сан-Донато составляют максимум 25 тыс. т, а вместе с тем еще на 1931 г. намечалась добыча в 140 тыс. т.

Колчедан Сан-Донато — чисто серный, и его целесообразно было бы передать в ведение химпромышленности.

Для правильного развития работы в Сан-Донато на руднике III Интернационала необходимо будет перейти в ближайшее время на шахтную добычу вместо добычи в открытом разрезе.

в) Калатинский комбинат. Калатинский комбинат объединяет рудники:

- 1) медного колчедана месторождения: Белоречка, Ковеллиновое, Обновленное, Калата, Левиха IX;
- 2) цинково-медный колчедан: Карпушиха, Левиха II, III, IV, VII;
- 3) серный колчедан: Белоречка, Шайтанское, Обновленка, Карпушиха, Левиха X.¹

Кроме того, Калатинский комбинат богат вкрапленниками, перерабатываемыми в настоящее время на обогатительных фабриках.

¹ В 1933 г. Ново-Левинский и Красногвардейский рудники выдали руды „на-гора“ 355 497 т вместо 640 000 т по плану. В заметке Г. Вайса „Корни Красноуральского прорыва“ („З. И.“ от 26/II-34 г.) перечислены все причины отставания работ.

По следующей сводке мы видим количество запасов руды этого комбината:

Категория запасов	Руды тыс. т.	Cu %	Zn %	Cu тыс. т.	Zn тыс. т.
A + B	6 500	2,0	2,90	130	188,5
A + B + C ₁	14 230	2,90	2,33	208	315,0
C ₂ кол.	4 270	1,47	3,53	63,5	152,0
C ₂ вкр.	25 000	0,8	1,0	200,0	250,0
	43 500	—	—	471,5	717,0

В эти количества входят и запасы Сан-Донато.

Основное внимание за последнее время было уделено горизонтальному исследованию района и ряду открытых богатых сульфидными руд, на базе которых резко возросла производительность заводов.

В настоящее время горизонтальное исследование района заканчивается, и дальнейшее расширение сырьевой базы комбината должно идти по линии вертикального развития разведочных работ.

Громадное значение для развития комбината будут иметь вкрапленники, широкая площадь развития которых доказана геологом Захаровым. Со стороны общего исследования района геолого-поисковыми работами район охвачен на 85% и с точки зрения гео-физических работ исследование достигает 70%.

Значение Калатинского рудника, как основного поставщика серно-кислотных заводов, постепенно падает. Так, при 270 тыс. т колчедана в 1930 г. этот рудник в 1933 г. дает всего около 100 тыс. т, а с 1935 г., по наметкам Севцветмета, добыча серного колчедана прекращается полностью. Основная причина — увеличивающееся потребление обогатительной фабрики. В виду снижения требований в смысле содержания меди к флотированной руде, значительная часть колчедана рудников Обновленного и Белореченского будет также использоваться для флотации. Хвосты Калатинского комбината будут расходоваться на серном заводе Калаты.

Химической промышленности необходимо обратить внимание на Левиху X. Рудник — чисто серно-колчеданный. Запасы его по категории A + B = 1976 тыс. т.

Все, что выше было сказано об Андреевском руднике, в такой же степени применимо и к Левихе X. Левиха X также должна служить резервом развития интенсификации процесса производства серной кислоты.

г) Дегтяринское месторождение. Дегтярка является одним из самых богатых месторождений Урала по количеству руды.

Категория запасов	Руды тыс. т.	Cu %	Cu тыс. т.
A + B	26 050	1,62	423,6
A + B + C ₁	46 748	1,44	672,0
C ₂	27 512	1,2	530,1
A + B + C ₁ + C ₂	74 260	—	1 002,1

Последние данные указывают на значительное расширение промышленных запасов руд этого месторождения, являющегося одним из крупнейших месторождений Урала и вторым, после Рио-Тинто, месторождением в Европе.

Помимо Дегтяринского месторождения, к данному району тяготеет ряд мелких месторождений, к которым относится Колчеданское, Рябининское, Березогородское и др.

Степень изучения района в геолого-поисковом отношении выражается в 65—70%. Значительный процент данного района таким образом не изучен.

Буровыми работами месторождение разведано до 190 м, и в отдельных скважинах глубина доведена до 260 м.

Дегтяринское месторождение колчедана является самым крупным из всех месторождений Урала. В снабжении серной кислотой промышленности оно занимает теперь первое место. В 1932 г. Дегтярка дала 180 тыс. т сырья из 502 тыс. т уральских отгрузок, что составляет 36%. Рядового колчедана отгружено 154 тыс. т из 386 тыс. т, или 40%.

Среднеуральские (Дегтяринские) флотационные хвосты будут наряду с красноуральскими основной сырьевой базой к концу 2-й пятилетки.

В связи со строительством Среднеуральского медеплавильного комбината Е. Шульман пишет следующее.¹

„Дегтяринское месторождение, на базе которого разворачивается строительство Средне-Уральского медеплавильного и химического комбината,— крупнейшее в СССР по запасам руды и по ценности содержащихся в ней компонентов. Рудное тело — массив, протяжением в 4,2 км — содержит 139 млн. т полиметаллических руд с валовыми запасами: меди — 1,5 млн. т, серы — 60 млн. т, железа — 52 млн. т, цинка — 375 тыс. т, золота — 150 т, серебра — 1 000 т, селена — 6 тыс. т, мышьяка — 250 тыс. т, барита — 3,9 млн. т; имеется также теллур и другие ценные компоненты.

По запасам меди Дегтяринское месторождение стоит в одном ряду с величайшими в мире меднорудными месторождениями США — Миами, Инсперейшен, Нью-Корнелия и др. Дегтяринское месторождение содержит почти половину (44%) всех запасов меди Урала. Оно занимает второе место в Союзе, уступая лишь Коунраду (Казахстан) и значительно превосходя вновь открытое Баянское месторождение.

По запасам серы Дегтяринское месторождение занимает второе место в мире, уступая только известному месторождению серного колчедана в Рио-Тинто (Испания), которое служит генеральным поставщиком сырья для мировой сернокислотной промышленности. Запасы серы в Дегтяринских рудах обеспечивают производство 150 млн. т серной кислоты в моногидрате“.

„В августе 1933 г. Главцветмет утвердил технический проект Среднеуральского — горнометаллургическую часть комбината со следующим

¹ Е. Шульман. „Яркая иллюстрация“. „З. И.“ от 20/II, 1932.

календарным планом добычи руды в тыс. т: 1934 г. — 546, 1935 г. — 791, 1936 г. — 1987, 1937 г. — 3037, 1939 г. — 4500".

К Дегтяринскому месторождению можно отнести и Зюзельский рудник, разрабатывавшийся до 1930 г. В 1932 г. трестом Союзхим-руд велась откачка рудника на шахте „Пролетарка“, и добыча была начата по откачке воды сначала на 45-ом, затем на 96-ом горизонтах. В настоящее время рудник дает около 20 тыс. т в год, а в 1935 г. добыча должна составить не менее 50 тыс. т.

Геолого-разведочные данные по этому руднику полностью не закончены.

Отчет Уральского ГРТ за 1933 г. и начало 1934 г. указывает на запас категорий А + В ~ 2 млн. т и С ~ 3 млн. т. Рудник приобретает первостепенное значение. Добычу предполагается развить в ближайшие годы, при условии значительных капиталовложений, до 200 тыс. т в год.

До сих пор добыча не превышала 30 тыс. т и в основном обеспечивала потребность Полевского завода. С 1932 г., однако, колчедан отгружается и заводам, расположенным в центре. Рудник находится в 5 км от Сысертской ж.-д. ветки.

д) Карабашское месторождение. Рудники, служащие базой для снабжения цветной металлургии и химпромышленности: рудники им. Дзержинского, им. Ворошилова, Первого мая, им. Сталина, Пионерский и вновь открытое и разведанное месторождение, известное под названием Северо-Первомайской аномалии.

Разведочные работы по вертикали прошли наиболее глубоко, и в текущем году закончена скважина месторождения им. Дзержинского на глубину 570 м, причем оказалось, что мощность рудного тела на данной глубине не только не уменьшается, а увеличивается. Средняя мощность по работающим горизонтам рудника им. Дзержинского — 7 м, а по данным скважины — 10,5 м.

Остальные рудники разведаны до горизонта 450 м, причем все буровые работы в ближайшее время дойдут до 600 м, а на руднике им. Дзержинского — до 750 м.

Запасы выражены в следующей таблице:

Категория запасов	Руды тыс. т	Сu %	Zn %	Сu тыс. т	Zn тыс. т
А + В	6846	2,41	2,08	165,2	142,3
А + В + С ₁	10608	2,28	1,8	243,2	205,4
С ₂	7392	2,14	2,70	155,4	207,5
А + В + С ₁ + С ₂	18000	—	—	5400	412,9

Помимо этих запасов район имеет ряд аномальных зон, из которых часть может быть и колчеданных.

Геолого-разведки на Карабаше можно считать законченными.

На Карабаше уже начинается функционировать обогатительная фабрика, и с 1935 г. отгрузку серного колчедана предполагается прекратить.

Из отгруженного в 1932 г. уральскими рудниками количества в 502 тыс. т сырья 386 тыс. т было кускового колчедана и из них — 72 тыс. т Карабашского.

Карабашский колчедан считается бесселенистым или, вернее, наименее селенистым из всех уральских колчеданов. Основным его потребителем повсюду является сульфит-целлюлозная промышленность. Флотационные хвосты этого колчедана, естественно, содержат также относительно меньше селена, чем хвосты других обогатительных фабрик. Все же в виду отхода концентрата, содержание селена неизбежно несколько аккумулируется в хвостах по сравнению с первоначальной рудой. Если подтвердится это аккумулирование селена во флотационных хвостах (и тем более в пиритных концентратах после перефлотации), то целесообразно приступить к разработке метода отфлотирования селенистых соединений одновременно с первоначальным флотационным отделением медных соединений. Это даст возможность обеспечить бумажную промышленность высокопроцентными по содержанию серы и бесселенистыми пиритными концентратами.

е) **Танаалык-Баймакский район.** Сырьевой базой этого района является ряд рудников и месторождений, которых насчитывается 17. Запасы этого района следующие:

Категории запасов	Руды тыс. т	Cu %	Zn %	Cu тыс. т	Zn ¹ тыс. т
A + B	6 660	2,7	—	179,2	—
A + B + C ₁	8 920	2,55	1,0	227,4	80,0
C ₂	10 000	1,25	—	125,0	35,0
A + B + C ₁ + C ₂ .	18 920	—	—	352,4	115,0

В отношении Танаалык-Баймака можно сказать, что он исследован значительно слабее других районов Урала. Геологической съемкой охвачено всего 60%. Вертикальная разведка не превышает 150—200 м; в одном случае имеется скважина на 300 м и лишь в двух случаях мы имеем скважину в 300 и 400 м.

ж) **Пышминско-Ключевский рудник.** На широте гор. Свердловска находится район Пышминско-Ключевский рудника. Разведочные работы за 1931 г. показали оруденение жил до 200 м. Перспективная оценка запасов в отдельных случаях до 400 м по вертикали дает следующую цифру запасов:

Категории запасов	Руды тыс. т	Cu %	Cu тыс. т
A + B	388	2,64	10,2
A + B + C ₁	590,9	2,57	14,4
C ₂	1 000	2,0	20,0
A + B + C ₁ + C ₂ .	1 590,9	—	34,4

¹ Запасы цинка оказываются только по Сибирскому месторождению.

Кроме этого месторождения, известным в пределах Северного и Среднего Урала: Турбинский рудник, Медно-рудный район в Нижнем Тагиле, Гумешевский рудник. При помощи метода сравнения оруденений можно определить запасы по категории $A+B+C$ в 325 тыс. m и по категории C_2 —6860 тыс. m .

Табл. 15

Сводная запасов по Уралу¹

Комбинаты	A + B	A + B + C ₁	C ₂	Всего (A + B + C ₁ + C ₂)
	руды тыс. m	руды тыс. m	руды тыс. m	руды тыс. m
1	2	3	4	5
1. Красноуральский . . .	9 183	11 770	9 320	14 090
2. Калатинский . . .	6 500	14 290	29 270	43 500
3. Ревдасстрой (Детлярина) . . .	26 050	46 748	27 512	74 260
4. Карабашский	6 846	10 608	7 392	18 000
5. Тавалык-Баймакский . . .	6 660	8 920	10 000	18 920
6. Пышмасстрой	388	560,9	1 000	1 560,9
	55 627	92 836,9	84 494	170 330,9

М. П. Русаков² в отношении значения запасов Урала говорит следующее:

„Урал со своими крупными запасами богатых серой медистых колчеданов может и должен считаться одной из основных меднорудных баз Союза. Однако, Уральские колчеданные линии являются одновременно весьма ценным сырьем для сернокислотного производства, и в интересах сохранения высококачественного сырья для химической промышленности недопустима хищническая эксплуатация медистых и цинково-медистых колчеданов Урала в качестве медных руд с далеко неполным использованием заключающейся в них серы и других ценных компонентов.

Уральские колчеданные залежи, не исключая и медистых колчеданов с высоким содержанием меди или цинка, должны быть признаны сырьевой базой комплексной металлурго-химической промышленности, а не целиком базой цветной металлургии. Разрабатываться они должны только при условии полного использования всех полезных компонентов этих комплексных руд (серная кислота, медь, благородные металлы, железо в агарках и т. д.)

До сего времени извлекалось из уральских колчеданов в среднем не более 70% стоимости меди и благородных металлов; сера и железо почти не использовались, т. е. вместо 30 руб. на 1 m медистых колчеданов извлекалось только 8 руб. 40 коп., или 28% ценностей, содержащихся в медистых колчеданах. При эксплуатации цинково-медистых руд Урала потери еще выше.

Комплексное использование уральских руд является таким образом важнейшей задачей второй пятилетки.

¹ Данные о медистых песчаниках здесь не приводятся.

² „Казакстан и Средняя Азия, как основные меднорудные районы СССР во второй пятилетке“.

Б. Казакстан и Средняя Азия

В то время как уральские сульфидные руды представляют интерес комплексного характера, руды Казакстана и Средней Азии являются основным сырьем для производства металла по преимуществу.

Основной рудной базой для медного производства должны быть признаны крупные месторождения порфировых (изверженных) медных руд, которых и теперь насчитывают 48% общего запаса в Союзе.

Вторым типом медных руд в Союзе являются медистые песчаники Джезказгана.

а) Коунрад и Прибалхашье. Геолого-разведки на Коунраде начаты лишь с июня месяца 1931 г.

По данным на октябрь 1932 г., площадь промышленных руд, отнесенных к категории В, равняется 416 700 м².

К категории С₁ отнесено 154 230 м².

Минимальная и максимальная глубина залежей промышленных сульфидных руд.

Для восточной части Коунрада	от 67 до 186 м
„ западной „	135 — 208 „
Запасы сульфидных руд категории В	104 350 тыс. т
„ окисленных „	15 490 „
„ сульфидных руд по категории С ₁	48 895 „

Итого сульфидных руд . 153 245 „ „
и окисленных . 15 490 „ „

Наряду с Коунрадом насчитывается ряд других месторождений: Сокуркай, где оконтуривается площадь не меньше 50 000 м².

„Куяды“, в 150—160 м² к сев.-востоку от Коунрада, площадь около 600 м². Буровая скважина установила наличие сульфидов и халькозита, но промышленное значение еще не выявлено.

В месторождении Саяк и других геолого-разведка не производится.

б) Месторождение Алмалык в 90 км к юго-востоку от Ташкента, известное с 1925 г., обследовано в 1929 г. и представляет типичный пример медных порфировых руд, близких к Коунрадскому. IV конференция по цветным металлам переводит в запасы категории С₂ примерно 150 млн. т руды (с 1% содержания меди). По Алмалыку необходимо оконтурить и опробовать достаточный тоннаж руд, чтобы дать запас категорий В + С, обеспечивающий 10—15 летнюю работу заводов.

В 1932 г. предполагалось провести опыты в полужаводском масштабе по обогащению сульфидных руд Алмалыка и по гидро-металлургии окисленных руд.

Для химпромышленности Алмалык приобретет значение лишь в самом конце второй пятилетки, если его сульфидные руды дадут соответствующее содержание серы.

в) Месторождение Агата-Бахтарминское, месторождение Бошекуль, Майкаин — по преимуществу полиметаллические руды с небольшими вкраплениями сульфидов.

г) **Джезказганское месторождение** далеко еще не исследовано. До 1930 г. разведочные запасы Джезказгана составляли 140 тыс. т меди. На 1 января 1932 г. разведочные запасы по категории А + В + С можно определить цифрой в 625 тыс. т металлической меди при среднем содержании Cu в 3,3%.

Соотношение окисленных руд и сульфидных в разведанных запасах следующее: 12—15% окисленных руд, столько же смешанных и 70—75% сульфидных руд.

Дальнейшие разведочные работы изменят по всей вероятности это соотношение в сторону увеличения сульфидных руд; в наиболее глубоких скважинах (от 125 до 230 м) они дают иной минералогический состав, чем на меньших глубинах, именно — преобладание халькопирита и пирита; падает процент содержания меди, увеличено значение серы.

О методах обогащения, исследования, химических, минералогических, микроскопических анализов и проч. даны исчерпывающие данные в первом сборнике „Материалов Механобра“.¹

Доливо-Добровольский в этом сборнике пишет (стр. 61):

„Сульфидная часть Джезказганской медной руды состоит в главнейшем из двух минералов: халькопирита CuFeS_2 и борнита Cu_5FeS_4 .

Другие минералы, как хальковин Cu_2S , пирит FeS_2 , ковеллин CuS и т. д. были обнаружены в сравнительно ничтожных количествах“.

Флотационные концентраты, полученные Механобром из разных опытов проб джезказганских сульфидных руд, дают следующие аналитические данные по основным элементам:

	1-й концен- трат %	2-й концен- трат %
Cu общая	30,16	39,51
Cu окисленная	0,13	не опред.
S общая	19,66	20,59
As	0,087	не опред.

Отходящие газы обжига таких концентратов могут представить интерес с точки зрения производства серной кислоты.

В Джезказганском районе может развиваться добыча сульфидов, производство серной кислоты на болат-тамских² пиритсодержащих лигнитах, залежи которых (пиритов) по данным 1931 г. значительно возрасли.

Район Джезказгана является поэтому одним из интереснейших для химпромышленности во второй пятилетке в Казакстане.

¹ Ленинград, 1929.

² См. И. В. Фаддеев, „Испытание обогатительности болат-тамских пиритсодержащих углей, Механобр, Материалы, 2, 1929. Ленинград.

В. Закавказье

По выплавке меди Закавказье занимает в настоящее время третье место в Союзе.

Запасы сульфидных руд катег. А + В + С, учитывая и вкрапленники, как это видно по таблице 18, составляют по Закавказью 51 683 тыс. т (из них 45 800 вкрапленников).¹

Табл. 16

Запасы пиритов (в тыс. т)

Месторождения		Запасы на 1/X 1932 г. в недрах в тыс. т по данным IV конференции цветных металлов		
		А + В	С	Итого А + В + С
Урал	Колчедан			
	Красноуральский район	9 183	2 587	11 770
	Калатинский	6 500	7 730	14 230
	Ревдинско-Делтырский	26 050	20 696	46 746
	Карабаш (Кыштым) . .	6 846	3 162	10 008
	Пышма	388	172	560
Башкирия	Танаалык-Баймак . . .	6 660	2 266	8 926
		55 627	36 613	92 240 114 069
Кавказ	Зангезурская	322,1	444,3	766,4 850,0
	Аллавердская	91,4	36,02	127,42
	Девдорак (Грузия) . .	14,8	190,4	205,2
		428,3	670,72	1 099,02
	Чираги-Двор	А + В + С	—	2 000
	Кедабек	—	—	—
	Тангузское	А + В + С	—	2 784
Сибирь — Минусинская группа . .		549,6	4 157	4 706,6
Московск. обл. Алекс.-Невская . .		А + В + С	—	1 200
Ленобласть Монче-Тундра		Разведанн. данных еще нет		8 400,0
Вкрапленники				
Урал Калатинская		3 500	—	3 500
Кавказ Зангезурские		17 500	28 300	45 800
Углистые колчеданы				
Московская обл. Подм. уг. бас . .		—	—	50 000
Украина Довбасс		—	—	350 000
Урал Кизел		—	—	30 000

¹ По данным IV Конф. геолог. цветников, запасы Кавказа по А + В = 5 883 тыс. т, запасы А + В + С = 51 683 тыс. т, по категории С₂ — 92 794 тыс. т. Из этих количеств А + В без вкрапленников — 428,3 тыс. т, А + В + С без вкрапленников — 5 882,7 тыс. т, А + В + С + С₂ без вкрапленников — 25 006 тыс. т. Вкрапленники А + В + С = 45 800 тыс. т, вкрапленники по категории С₂ — 73 670 тыс. т. Всего вкрапленников — 119 400 тыс. т. Всех же категорий — 144 477 тыс. т.

² Из расчета всего 0,50% пирита в угле.

Руды большинства месторождений состоят из смеси серного и медного колчедана с обычной примесью во многих месторождениях цинковой обманки, сопровождаемой незначительной примесью свинцового блеска.

Наибольшее количество кавказской меди добыто из крупных штоковых месторождений Кадабекского, Аллавердского, Кварцханского и богатого жильного месторождения Катар-Ковардского (в Зангезуре).

Характерным недостатком закавказских месторождений является тот факт, что, несмотря на многолетнюю эксплуатацию их, все закавказские месторождения недостаточно изучены и недостаточно разведаны до сих пор.

Геолого-разведки являются поэтому актуальнейшей задачей Закавказья.¹

Наиболее важными для сернокислотной промышленности месторождениями считаются Кадабекско-Чирагидзорское месторождение, Аллаверды и Танзутское. Но в дальнейшем при развитии обогащения вкрапленников и развитии флотации в Закавказьи широкое применение будут иметь и флотхвосты медных руд других месторождений. В частности, Зангезурская группа представляет интерес в смысле возможности использования флотхвостов и отходящих газов.

По первоначальным подсчетам Главцветметзолото, количество флотационных хвостов должно составить в 1937 г. по Закавказью — 210 тыс. т. Это могло бы обеспечить полностью потребность Закавказья в сырье для производства серной кислоты.

а) **Азербайджан.** Кадабекское месторождение находится в 50 км от ст. Ганджа, Зак. ж. д. Это месторождение было наиболее крупным по добыче меди, но в настоящее время в отношении медных руд оно полностью выработано.

Руды состоят из серного и медного колчедана с примесью цинковой обманки и пирротина.

Район Кадабека обследован слабо. Дополнительные геолого-разведки 1932 г., по данным Закминералруда, указывают на наличие запасов серно-колчеданных руд, определяемых в Кадабеке ориентировочно в 750 тыс. т. Заслуживает внимания медно-цинковое месторождение у Ново-Гореловки, медное месторождение Битти-Булак, жильные проявления у селения Нусгер, Човдары и др. Тяготееущий к ст. Евдах Зак. ж. д. обширный район Малого Карабаха очень мало обследован.

Добыча на Кадабеке могла бы продолжаться, но она тормозится условиями вывоза руды: отсутствием железной дороги и плохим состоянием шоссеиного пути.

Серный колчедан Кадабекского месторождения прекрасного качества.

По постановлению СТО в 1933 г. разработка его передана (вместе с Чираги-Дзора) в ведение треста Союзхимруд.

Чираги-Дзор. Рудники Чираги-Дзор расположены в ущельи того же имени на высоте около 1500 м. От рудника до Ганджи около 35 км.

¹ Это в полной мере остается в силе и для 1935 г.

Чираги-Дзор¹ разрабатывается, начиная 1905 г. До 1917 г. вывезено в Баку для сернокислотного завода Азнефти около 33 тыс. т пирита с средним содержанием серы в 48—50% и около 50 т медной руды. По качеству пирит Чираги-Дзора аналогичен с пиритами Рио-Тинто в Испании.²

Геолого-разведками месторождение исследовано недостаточно. Ориентировочные данные указывают на запасы $A+B+C$ в 1750 тыс. т. По данным разведки 1932 г., запасы A_1+A_2 составляют 601,8 тыс. т. Из них 577 тыс. т богатой руды. Эти запасы относятся лишь к части месторождения, которое в целом далеко не обследовано, но цифра в 600 тыс. т категории А говорит о бесспорно очень большом значении Чираги-Дзора.

По первоначальным наметкам Госплана ЗСФСР, добыча в Чираги-Дзоре при условии проведения жел. дороги в 1932 г. должна была составить 80 тыс. т. Добыча 1933 г. должна была составить около 150 тыс. т.

Развитие работ на руднике Чираги-Дзор тормозилось в 1934 г. транспортными условиями. Рудник необходимо соединить железной дорогой со ст. Ганджа (при этом около 14 км канатной подвесной дорогой до ст. Ашихлы и от Ашихлы до ст. Ганджа — жел.-дор. веткой в 19 км). До проведения железной дороги вывоз больших количеств невозможен, и в силу этого невозможно будет и развитие добычи. Как максимум, возможен будет вывоз 30—50 тыс. т в год грузовыми машинами (при непрерывно работающих 25—30 5-тонных грузовиках). Важнейшими задачами по рудникам Азербайджана являются таким образом в настоящее время геолого-разведки и срочное проведение железной и канатной дороги.

Соседнее с Чираги-Дзора месторождение Таганлы-Дзор серного колчедана находится на левом склоне ущелья Таганлы-Дзор. В смысле сообщения условия этого месторождения гораздо хуже, чем Чираги-Дзора.³

Как по запасам, так и по качеству и по всем остальным условиям Чираги-Дзорское месторождение имеет большое значение для снабжения нашей промышленности. Географически правильнее было бы снабжать серным колчеданом Чираги-Дзора наряду с закавказскими и украинскими заводами. Развитие сернокислотной и туковой промышленности на Кавказе зависит в значительной степени от развития Чираги-Дзора. Кроме того, поскольку на Украине развивается применение углистого колчедана, потребность в котором в ближайшие годы (при усовершенствовании его обогащения) составит более 100 тыс. т и для сжигания которого потребуется такое же количество серного

¹ По турецки Чираги значит блестящее (колчедан), дзор — ущелье.

² Качество чирагидзорского колчедана очень высоко. Это одно из редких месторождений почти совершенно чистого серного колчедана. Содержание серы в нем выше 45%. При развитии добычи Ч. Д. возможен будет и экспорт этого колчедана. Этому благоприятствует прямое сообщение с черноморскими портами.

³ См. „Серный колчедан“ инж. А. Ф. Присеппников. А. 1927 г.

колчедана, — этот серный колчедан правильнее и дешевле поставлять из Закавказья, чем из Урала.

На это месторождение поэтому необходимо обратить самое серьезное внимание. Должна быть закончена жел.-дор. ветка, так же как и канатная. Добыча при этих условиях должна быть доведена до 150 тыс. *т* и выше в год.

Одна экономия транспорта по сравнению с уральским оправдывает капиталовложения на механизацию и оборудование рудников.

Одновременно необходимо форсированно вести георазведки для увеличения запасов промышленных категорий.

б) Армения. Танзутское месторождение расположено в 12,8 км от ст. Караклис, Зак. ж. д.

Залежи были прослежены на протяжении 350 м по простиранию. По форме залежи представляют пластообразный шток, залегающий среди сильно разрушенных и измененных глинисто-кварцитовых сланцев. Возможные запасы этого месторождения составляют, по различным оценкам, от 0,5 до 3 млн. *т*. Однако, геолого-разведочные работы, далеко не законченные, определенных данных об этом месторождении еще не дают. Руда (колчедан) нуждается в обогащении. Среднее содержание для необогащенной руды 35—37% серы, для обогащенной — около 43%.

Месторождение заслуживает большого внимания и нуждается в дополнительных разведках как вследствие намечаемых значительных залежей, так и в виду близости от железной дороги.

Месторождения Агарак, Джим-Дара, Охчи-Чай по преимуществу содержат руды, представляющие интерес лишь для извлечения металла.

По Джим-Дара предусмотрено обогащение руд. Зангезурское месторождение. Наиболее значительной является группа Катар-Ковардских серно-медных месторождений. Руда состоит из медных и серных колчеданов с кварцем и цинковой обманкой. Кроме того, известны свинцовые и цинковые руды.

Месторождение давно эксплуатируется, известно богатыми рудными жилами, но до настоящего времени недостаточно изучено. Руды Катар-Ковардских жил являются одними из наиболее богатых в Закавказье.

Работы последних лет указывают и на значительные количества вкрапленных медных руд Закавказья. К таким вкрапленникам относится месторождение Агаракское и Джим-Дара.

Аллаверды. Месторождение находится в бывшем Борчалинском уезде. Находится в более выгодных экономических условиях, чем Зангезурское, но с меньшими перспективами в отношении запасов меди (Аллаверды, Шамлуг).

Месторождение находится в 3—5 км от ст. Аллаверды, Зак. ж. д. Эксплуатация ведется с расчетом производительности к концу второй пятилетки до 20 тыс. *т* меди на заводах у ст. Аллаверды.

Подсчитанный на 1/1 1932 г. запас в остатках шлаков составляет сумму по категории А + В + С всего 770 *т* меди в рудах с средним содержанием 2,65%.

в) Грузия. Наиболее известное месторождение Дамблудское — полиметаллическое с преобладанием меди. Работа ведется с конца XVIII в. ради извлечения из руд золота и серебра.

Г) Северный Кавказ

Известные месторождения Девдорак, Даргове, Джимара, Бурон, Сонгутидон.

Главным месторождением является Девдоракское, находящееся под Казбеком у Девдоракского ледника на высоте 2 200—2 300 м над уровнем моря.

Запас медных и серно-колчеданных руд оценивается ориентировочно по количеству меди на основании опробования, по категориям А—394 т, по категории С₁—1 297 т, по категории С₂—8 640 т, или всего 10 330 т. Это количество меди при среднем его содержании в руде от 1,42% до 2,65% указывает на размеры залежей руды.

Надо отметить, что более ранние цифры¹ указывают на вероятный запас медных и колчеданных руд около 100 млн. т.

Поэтому дополнительная, более точная геолого-разведка крайне важна для этого района.

Добыча не ведется.

Месторождение состоит из ряда жил, руда которых представлена пирротинном, халькопиритом и пиритом с примесью сфалерита и распределена отдельными линзами.

Д) Северная часть Союза

На территории Карелии нуждаются в поисковых работах и георазведках следующие районы: ст. Надвоицы, ст. Кочкома, Руговерский район, Повенец-Медгора, район Чалки, Кукаозеро.

Работы 1933 г. на территории Карелии дают новые данные, указывающие на необходимость разведок. Это диктуется и потребностью химпромышленности Ленинграда и всей Северо-Западной области Союза.

Кольский полуостров — Мурманский округ. Развитие Хибиногорска, развитие добычи хибинских апатитов, замена ими импортных фосфоритов, рост производства фосфоритных удобрений в Ленинградской области — вызывают необходимость увеличения производства серной кислоты на севере.

Серная кислота нуждается в сульфидах.

Рудная база на севере позволила бы правильно районировать производство как серной кислоты, так и фосфоритов.

Серная кислота кроме того, как основной продукт основной химии, нашла бы применение во многих производствах.

Поэтому в последние годы на севере делались попытки геолого-разведочных работ для нахождения сульфидных руд.

¹ Н. Н. Тихонович. „Серный и медный колчедан“, Л. 1928.

Акад. Ферсман высказал в 1930 г. прогноз о вероятности нахождения сульфидных месторождений в районе Монча-Тундры (около озера Имандра).

Ленинградская геолого-разведочная партия под руководством горн. инж. Шестопалова получила в результате кратковременных работ в 1931 г. очень интересные данные.

Сульфиды оказались полиметаллического характера.

Предварительные химические анализы показывают содержание меди от 1,2 до 0,28%, никкеля — 0,11%, платины — от 0,15 до 0,31% на 1 т.

Этот анализ относится к первому открытому рудному участку Нюдуаивенча. Все контактовые породы, мощностью в 20 м и протяжением в 1 км, обогащены сульфидным пиритом, пирротинном, халькопиритом, рассеянным в виде зерен и жилками по трещинам.

Второй рудный участок находится в 0,5 км к западу от первого; канавой в 7 м вскрыто рудное тело из сульфидов — пирротина, пирита, халькопирита и др., вкрапленных в габбро и оливковые нориты. До 3 м мощности пересекает габбро с наибольшим процентом халькопирита, а остальные 4 м — норит, обогащенный пирротинном, пиритом и в подчиненном количестве — халькопиритом.

Предварительные химические анализы дают следующее содержание: меди от 3,14 до 0,2%, никкеля — от 0,13 до 0,6%, платины — 0,169% на 1 т, кобальта — 0,17%, мышьяка — 0,27%, серы — от 25 до 2%.

Как показали дальнейшие изыскания, большинство сульфидов — пирротины. Отгруженные для опыта в Ленинград вагоны пирротина дали хорошие результаты при сжигании на заводе „Красный Химик“.

На севере Монча-Тундры, в цирке Кым-Докорр, и по западным склонам Кепперуайвенча сульфиды рассеяны в породе мелкими зернами и жилками по трещинам.

Указанные материалы, при всем предварительном характере их исследования, с достаточной очевидностью указывают на необходимость широкого развертывания разведочных работ в этом районе.

Дальнейшие разведки на Кольском полуострове должны в течение ближайшего времени определить то значение, какое Монча-Тундра может иметь во втором пятилетии и в дальнейшие годы для развития всего нашего севера и северо-западной области как по металлам, так и по сульфидам.

Относительно пирротинных необходимо привести следующие соображения Комитета по химизации Ленобласти:¹

„При флотации руд Пирротинового ущелья получен концентрат в 17,9% от всех пород с содержанием серы в 25,7%; в случае повторного обогащения содержание серы повышается до 30,29% при выходе концентрата в 14% от необогащенной руды.“

„По данным разведок 1933 г., пирротинные залежи в Хибинах составляют, по предварительным данным, запас в 15 млн. т руды с перспективами увеличения. Расположены эти залежи очень благоприятно для их промышленной эксплуатации.“

„Особенностью пирротинных руд является их комплексный характер, особенно ярко проявляющийся в пирротинных месторождениях Монча-Тундры.“

¹ См. „Сырьевая база серноокислотного производства Ленингр. обл.“ Материалы Комитета по химизации. Ленгид. Госхимтехзадат, 1934.

Табл. 17

Запасы медных руд СССР, по данным IV всесоюзной конференции по цветным металлам (на 1/1 1932 г.)

Наименование комбината или отдельных месторождений	Запасы руды (в тыс. т)			
	A + B	C ₁	A + B + C ₁	C ₂
ЕВРОПЕЙСКАЯ ЧАСТЬ СССР				
РСФСР				
Ленинградская область				
1. Монче-Тундра	—	—	—	15 000
Уральская область				
2. Красноуральский район	10 217	2 530	12 807	2 320
3. Калатинский район	6 500	7 730	14 230	29 270
4. Дегтярский	26 050	20 698	46 748	27 512
5. Карабашский	6 846	3 762	10 608	7 392
6. Пышминско-Ключевский район	388	173	561	1 000
7. Туринский рудник	141	435	576	3 575
8. Медистые песчанники	1 955	182	2 137	16 000
9. " магнетиты	—	400	400	25 000
10. Вирашеники в таббиро	3 500	—	3 500	2 000
Итого по Уральск. обл.	55 597	35 910	91 567	129 069
БАШКИРСКАЯ АССР				
11. Тамак-Баймакский район	6 650	2 270	8 920	10 000
12. Порфиновые руды	—	—	—	—
13. Вознесенский район	—	5 443	5 443	7 400
Итого по Башк. АССР:	6 650	7 713	14 363	17 400
СЕВ. КАВКАЗСКИЙ КРАЙ				
14. Садовское месторождение	222,1	356,0	378,1	—
15. Буронское "	182,0	346,6	528,6	177,0
16. Даргавское "	70,0	40,0	110,0	40,0
17. Динмара "	3,2	—	3,2	—
18. Сонгуин-Донское	—	—	—	78,7
Итого по Сев. Кавк. кр.:	477,3	742,6	1 019,9	295,7
ЗСФСР				
Азербайджанская ССР				
19. Белокаменское месторождение	—	100	—100	2 000
20. Тромбон	—	75	75	—
Итого по Азербайдж.	—	175	175	2 000

Наименование комбината или отдельных месторождений	Запасы руды (в тыс. т)			
	A + B	C ₁	A + B + C ₁	C ₂
Армянская ССР				
21. Зангезурское (Катар-Кавардск.) группа Ленина	190	377	567	600
22. Группа Шаумяна	132	67	199	250
Итого:	322	444	766	850
23. Агаракское (акрапленники)	17 500	28 300	45 800	60 000
24. Дзин-Дара Алаа-Гюм	180	—	180	12 820
25. Пиродан	—	—	—	600
26. Атка	—	25	25	200
27. Прочие мелкие месторождения . . .	—	—	—	50
Итого:	17 680	28 325	46 005	73 670
28. Адавердское	21,0	7,6	28,6	(1167,0)
29. Шагали-Эмар	2,2	1,5	3,7	(875,0)
30. Шамлуг	66,0	20,0	86,0	80,0
31. Актала	—	—	—	333,0
32. Сисималан-Антоньевское	—	—	—	50,0
33. Дзехское	—	5,0	5,0	40
34. Чибухан	1,3	2,0	3,3	10,0
35. Прочие мал. месторождения	—	—	—	20,0
Итого:	90,5	36,1	126,6	50,0
36. Мисхана	—	—	—	2 500,0
Итого по Армянск. ССР:	18 092,5	28 805,1	46 897,6	79 645,0
Грузинская ССР				
37. Девдоракское	14,8	91,4	106,2	560,0
38. Арташакское	—	27,0	27,0	800,0
39. Шахд	—	72,0	72,0	380,0
40. Аджарское	—	—	—	100,0
Итого по Груз. ССР:	14,8	190,4	205,2	1 840,0
Итого по ЭСФСР:	18 107,3	28 995,5	47 202,8	83 185,0
Всего по Европейской части СССР: . .	80 831,6	73 536,1	154 327,7	231 949,7

Наименование комбината или отдельных месторождений	Запасы руды (в тыс. т)			
	A + B	C ₁	A + B + C ₁	C ₂
АЗИАТСКАЯ ЧАСТЬ СССР				
РСФСР				
Западно-Сибирский край				
41. Минусинско-Хакасск. р-н	—	—	—	—
42. Маньское	—	1 165,5	1 165,5	3 961,0
43. Коям-Узень	463,2	848,8	1 322,0	2 720,0
44. Улень	100,0	116,0	216,9	927,7
45. Юлия	18,0	1 077,0	1 095,0	1 823,0
46. Темирское	60,4	133,7	194,1	1 600,9
47. Базырское	—	684,1	684,1	2 955,0
48. Карым	7,9	81,0	88,9	131,1
Итого по Зап. Сиб. кр.:	649,5	4 106,1	4 766,5	14 118,7
Казахская АССР¹				
49. Джезказган	14 100	6 667	20 767	46 600
50. Голодная степь	—	—	—	2 500
51. Коунрад	149 600	53 540	203 000	40 000
52. Сокуркой	—	—	—	5 000
53. Куланды и др.	—	—	—	8 000
54. Оаяк	—	200	200	2 670
55. Божекуль	—	70 000	70 000	80 000
56. Улентин-Чидертинский р.	—	5 000	5 000	7 000
57. Майкалинский район	—	2 500	2 500	1 050
58. Джизбастус-Вазнаульский р.	—	2 500	2 500	3 500
59. Дегелевская гр.	—	—	—	1 500
60. Коктас-Джарт. гр.	1 000	3 000	4 000	2 000
61. Сп. Успенская гр.	1 000	125	900	2 250
62. Прочие месторождения	—	—	—	1 300
Итого по Сев. Вост. Казахстану:	165 700	148 532	308 867	203 370
63. Алтай-Полметалл	8 500	2 400	10 875	11 500
64. Бухтарминское	—	—	—	20 000
Итого по Юго-Вост. Казахстану:	8 500	2 400	10 865	31 500
Всего по Казахской АССР:	174 200	150 932	319 722	234 870
Узбекская ССР¹				
65. Алмадык-Накпай	—	500	500	75 000
Всего по Азиатской части ССР:	174 850	151 432	320 222	309 870
Всего СССР:	255 681,6	224 968,1	474 549,7	541 819,7

¹ В таблице запасов по данным IV Всесоюзной конференции по цветным металлам (Труды, выпуск I, Цветметиздат, М. А. 1932) количества руды по Казахской и Узбекской АССР не указаны. Приводимые здесь цифры вычислены по среднему содержанию металла, исходя из количества процентного содержания меди, данного в таблице IV конференции.

„Проблема технологической переработки руд Монча-Тундры может быть решена лишь при комплексном использовании всех полезных составляющих и при неспешном условии предварительного обогащения руд.“

Мы должны добавить, что только под этим углом зрения можно отнестись положительно к использованию кольских пирротинов на ленинградских заводах, так как иначе пирротины (вне зависимости от размеров капиталовложений для их разработки) обходятся несравненно дороже сульфидов Урала. Некоторое сокращение транспорта все же не оправдывает низкого качества этого сырья. Исходя из вышеприведенных цифр, вместо 1 т 45%-ного уральского колчедана или флотхвостов необходимо будет переработать $\frac{100 \cdot 45}{14 \cdot 30,3} > 10$ т исходной пирротиновой руды.

Опыты „Красного Химика“ показали, что сжигание 25%-ных пирротинов возможно при условии более мелкого дробления их. Совершенно естественно, что производительность механических печей сильно понизится и составит всего около 50% по сравнению с производительностью сжигания уральских колчеданов.

Замечание завода „Красный Химик“ о необходимости более мелкого дробления пирротинов при сжигании указывает на то, что пирротины, размельченные до тонины флотхвостов, целесообразно было бы сжигать в печах Юшкевича.

Что касается размера запасов пирротинов, то можно сказать, что в Подмосковном бассейне (включая Боровичский район) хранятся потенциальные запасы серных колчеданов (с содержанием серы не ниже 40%), значительно превосходящие упомянутый запас пирротинов. При достаточных капиталовложениях и при достаточно внимательном отношении к острой необходимости обогащения угля и к извлечению углистых колчеданов, один Подмосковский бассейн мог бы обеспечить значительную часть потребности Ленобласти в серном колчедане.

Поэтому разработка пирротинов, как бедного сульфидного сырья, может быть целесообразна исключительно при условии комплексного использования руд Кольского полуострова.¹

В характеристике месторождений мы не касались ряда известных месторождений азиатской части СССР, как месторождения Алтая, Минусинско-Хакасский район, ДВК и др.

Не упоминаются здесь и многие месторождения европейской части Союза.

В таблице 17, составленной по данным последней геологической конференции по цветным металлам на 1/1 1932 г., перечислены все известные месторождения и указаны запасы руд. Данные этой таблицы указывают на тот грандиозный резерв, откуда серноокислотная промышленность может черпать сырье в течение очень долгого времени.

Весь вопрос сводится к планомерной разработке этих месторождений и к полному согласованию работ цветной металлургии и химии.

¹ Только продолжение того неудовлетворительного положения в вопросе количественной и качественной поставки колчедана и флотхвостов, какое мы видели в течение последних лет, может понудить Ленобласть приступить к разработке и потреблению одних пирротинов.

Литература

1. Источники минеральн. сырья для химпромышленности. Н. Н. Тихонович „Серный и медный колчеданы“ А. 1928.
2. Основная химическая промышленность — Сов. съезд химпромышленности — НКТИ, А. 1925.
3. Годовой обзор минер. ресурсов СССР, Геолаком, А. 1928.
4. The Mineral Industry N. Y. 1930—1933.
5. Серные колчеданы СССР, НКТИ, Лен., 1927.
6. Акад. И. М. Губкин. Подготовка мин. сырьевой базы для второй пятилетки. Геологиз, Л., 1932.
7. НКТП СССР Колчеданснб. Стенограмма конференции, 1932.
8. Ind. & Eng. Chem. № 4, 1932.
9. Химстрой № 4—5, 1929.
10. М. И. Госберг, „Химия и цветные металлы“ ЖХП, 267, 1930.
11. 1) ЖХП № 4, 1932. 2) Хим. и Хов. № 2, 1931.
12. Я. Тышковский Я. Хим. и Хов. № 8, 1931.
13. Н. Ф. Юшкевич, И. Н. Кузьминич. — Труды Всесоюзн. Съезда осн. химпром., А. 1932.
14. Пленум Комит. Химиз. Отчет. 1930.
15. Журн. „Химическая Промышленность“ изд. „Бинт“, Берали, 1926.
16. П. Замятин. Мель, Уралмиздат, 1932.
17. E. W. Mayer & H. Schranz. „Flotation“, Leipzig, 1931.
18. Труды IV Всесоюзн. геолог. конф. по цветн. мет. Выпуски I и II Цветметиздат, М. А., 1932.
19. K. Dengg. The Technologist N. Y. № 5, 1931.
20. Механобр., Материалы по обогащению полезных ископаемых, А., 1929.
21. „Плановое хозяйство“ № 1 и 2, 1932.
22. Ullmann. Chemische Technologie, 1923.
23. Сырьевая база сернокисл. про-ва Ленинградск. обл. Материалы Комитета по химизации. Ленгосхимтехиздат, 1934.
24. ЖХП. 2, 84—85. 1932. О сырье для с.-х. промышленности Сессия Совета х. п.
25. Сырьевые и топлив. ресурсы Ленобласти. Сборник под ред. акад. А. Е. Ферсмана, А. 1932.
26. Архаров, А. и др. Сырье и отходы сернокислотной пром. М. 1933.
27. Б. А. Шнейерсон. Получение серной кислоты при обезврежив. дымовых газов ЖХП. 9, 24—28, 1933.
28. Н. Ф. Юшкевич. Производство серной кислоты из газов должно стать ударным. ЖХП. 2, 9—17, 1930.
29. Произв. серной кислоты из гипса. Мат. к Всес. конф. по хим. А. 1932.
30. А. В. Брешкин. Природа подземных колчеданных пожаров. ГНТИ. А. 1932.

Сера из самородных руд¹

*М. А. Менковский, Л. Г. Риттер
и Н. А. Шептунов*

(Институт прикладной минералогии)

I

Решением серной проблемы Институт прикладной минералогии начал заниматься с 1925 г., когда наряду с опробованием выплавки серы из самородных руд (Чекур-Кояш) были широко развернуты работы по извлечению серы из ее соединений (газы ватер-жакетных печей, флотационный колчедан).

Работа по получению серы из сернистого газа, произведенная в Институте прикладной минералогии проф. Н. Ф. Юшкевичем и инж. В. А. Каржавиным и положенная в основу всех последующих работ по сульфидной сере, подробно освещена в печати.² Разработанный ими метод имеет промышленное применение.

Небольшие произведенные ИПМ работы по отгонке серы из флотационного колчедана в тиглях, в шахтных печах (горячим инертным газом), во вращающейся печи (первый этап опробования способа Розенкнопа), извлечение серы парокеросиновым методом из самородных серных руд и др. до настоящего времени реальных результатов, достаточных для промышленного внедрения, еще не дали, а потому мы на них не будем останавливаться и осветим основные работы последних двух лет. К этим работам относятся:

- 1) метод отгонки серы из руд горячими инертными газами,
- 2) сера из серобитуминозных концентратов,
- 3) сера из углистых колчеданов,
- 4) осажденная сера через полисульфидные растворы.

Последние две из указанных работ подготавливаются в настоящее время к печати, в силу чего мы останавливаемся на освещении первых

¹ В настоящем обзоре мы говорим о работах по технологии серы, не касаясь работ ИПМ по георазведке серы и экономической работ по сере.

² ЖХП. №№ 6, 7, 9, 1926, № 1, 2, 11, 12, 14, 1932, № 8, 1933. Труды Всесоюзного съезда по основной химической промышленности, 1931.

Труды 1-ой Конференции по сере.

Создание и развитие промышленности неметаллических ископаемых. Труды ИПМ, 1933.

двух работ и даем как сущность и содержание самих работ, так и их целевое назначение в общем перспективном плане развития нашей серной промышленности.

Отгонка серы из руд горячими инертными газами

Серные руды Средне-Азиатских месторождений по характеру пород и по содержанию в них серы довольно разнообразны. Выбор метода их переработки определяется, в первую очередь, характером руд, наличием воды и топлива и иногда особенностями залегания руд.

При беглом обзоре Средне-Азиатских месторождений можно, пожалуй, сказать, что по своему характеру они довольно близко подходят к месторождениям Италии, но отличаются в большинстве случаев пониженным содержанием серы.

Техническая мысль Запада, в поисках наиболее рентабельного пути переработки руд, приложила много усилий, но из большого количества предложенных методов лишь немногие нашли применение в практике промышленной эксплуатации (калькароны, печи Жилля и отчасти автоклавы).

В прошлом на протяжении целого ряда десятилетий, а в особенности за последние годы было сделано много предложений, проектов и попыток промышленного осуществления методов, базирующихся на использовании, в качестве горючего, углеродистого топлива вместо серы. Отдельные из этих методов давали не плохие показатели в отношении качества и выходов серы, но упирались в конечном счете в экономическую нерентабельность, вследствие значительного расхода топлива. Большое количество работ, выполненных преимущественно итальянскими инженерами, сводилось к выплавлению серы из руд генераторным газом с последующим использованием его для других целей или же к выплавлению серы слабо восстановительной газовой средой (с продуктами неполного сгорания топлива). Первой попыткой в этом направлении была работа Жилля (1859 г.), который сконструировал цилиндрическую камеру, высотой в 10 м, при диаметре в 4 м (рис. 1). Внизу камеры была оборудована топка для получения газа. Продукты неполного сгорания топлива поднимались по трубе, расположенной в центре камеры. Газы проходили слой руды сверху вниз. Выплавленная сера выводилась через отверстие, расположенное в нижней части печи. Эта печь работала непродолжительное время в Италии на руднике Колла-Кроче Дилеркара, показав себя в работе неудовлетворительной.

В 1868 г. Жиллем была построена многокамерная печь, работавшая также по принципу выплавки серы газом, полученным от сжигания топлива.

В последующие годы был предложен ряд подобных патентов: Франческо — 1873 г.; Ператонер Августо — 1875 г.; Кроль Александро — 1878 г.; Рибони Пьетро — 1878 г.; Каталано Бернардо — 1881 г.; Ведекинд Карло — 1882 г. и др.

Все эти работы не получили применения в серной промышленности Италии. Первая печь, построенная на принципе дистилляции серы (частичной), относится к 1881 г. (печь конструкции инж. Пиконе). Эта печь представляет собой ряд последовательно соединенных камер. Для получения газа установлен генератор и камера сжигания. Для конденсации серы служили специальные камеры конденсации.

Наибольшее затруднение в работе этой установки представляла конденсация серных паров.

Печь проверялась с различными видоизменениями в течение 3 лет.

Позднее (1905 г.) принципы Пиконе были до некоторой степени осуществлены в печи Бузаки (Италия, патент 1905 г.). Инж. Бузаки сконструировал печь (рис. 2), состоящую из 4 камер $D_1—D_4$. Камера загружается рудой через отверстия в своде. Под камер наклонный. В нижней части пода имеются отверстия для выпуска серы.

Печь Бузаки работала следующим образом: одна из камер, например, D_2 наполняется рудой. Газы из генератора A нагревают один из регенераторов, например, B до 500° , после чего выбрасываются в атмосферу. Когда регенератор B нагрелся до указанной t , начинают нагревать другой регенератор C . Одновременно устанавливается замкнутый круговой ток газов через вентилятор E между регенератором B и камерой D_1 (через b_1) по коллектору G , камерам $D_1—D_2$ через отверстия $a_1—a_4$, из камеры D_2 через отверстия C , цикла замыкается. По окончании плавления в D_2 прекращают сообщение камеры D_1 с коллектором G , устанавливая непосредственное сообщение камер $D_2—D_3$ (через a_2, a_3). Последняя камера (D_3) через c_2 сообщается с коллектором H . Таким образом, устанавливается замкнутый круговой ток между регенераторами (B или C), коллектором (G), камерой D_2 (снизу вверх), камерой D_3 (сверху вниз), коллектором H и вентилятором E . Сера, дестилирующая в D_2 , конденсируется в D_3 . Внешний воздух проходит через камеру D_1 и нагретым поступает в генератор A . Когда дистилляция в D_2 и плавление в D_3 заканчиваются, цикл перемещается, т. е. горячий газ пускается в камеру D_3 и выходит из камеры D_4 , наполненной свежей рудой.

Когда в камере D_3 дистилляция серы заканчивается, и D_1 перестает работать как камера для нагревания газов, цикл перемещается: горячие газы пускаются в камеру D_4 и выходят из камеры D_1 , которая



Рис. 1—Печь Жилля

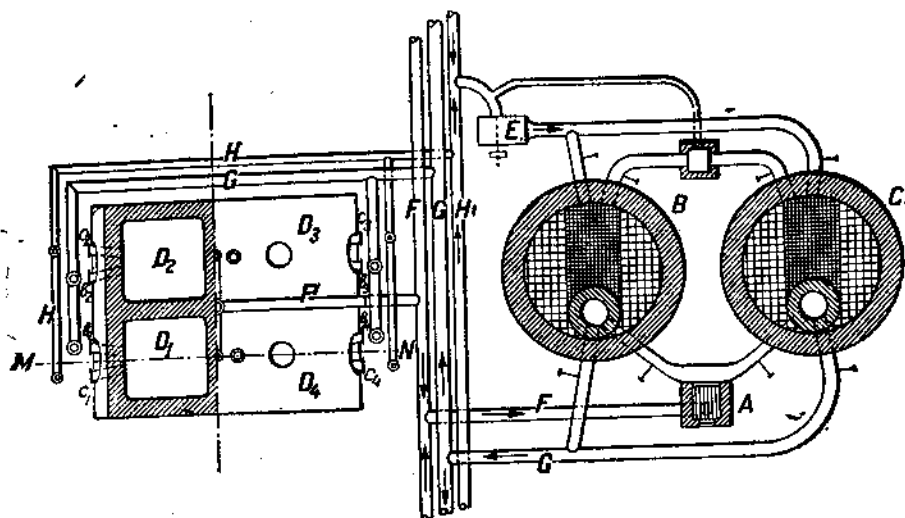


Рис. 2 — Печь Бузаки

наполняется предварительно свежей рудой. Генератор *A* питается воздухом, нагретым горячими огарками в камере *D*₂. В камере *D*₃ происходит разгрузка огарков и загрузка свежей рудой.

На каждую тонну обрабатываемой за сутки руды требуется ¹ 1,42 м³ объема регенератора.

Расход угля — 26,3 кг на 1 т руды. *t*^о кауперов колеблется от 700 до 900°.

Печь Бузаки была установлена и пущена в эксплуатацию на руднике Гранде Трабия ди Самматиньо (Италия 1907 г.), но, к сожалению, и эту печь, как и печь Флакомио Пикконе, постигла неудача — в начале опытов не хватало в системе тепла; когда же приступили к перекладке генератора и регенераторов (увеличение высоты), сама печь деформировалась, средств же на дальнейшее испытание не было, и работа в этом направлении была прекращена.

По данным Гатто, в Италии была сделана еще одна попытка применить горячий инертный газ для выделения серы из серных руд — на химической фабрике Аренелла в 1924—26 г., где к обычной печи Жилля был пристроен генератор Цаго. Генераторный газ сжигался в верхней части камер, загруженных рудой, куда нагнетался вентилятором в требуемом количестве воздух. Горячие инертные газы, полученные в верхней части камеры, проходили в следующую, сверху вниз, камеру, пропуская руду и производя выплавку серы. Пройдя первую камеру, газы проходят вторую камеру, загруженную рудой, которую подсушивают, после чего удаляются в атмосферу. Регулируя подачу воздуха в генератор и газовую топку, повышают *t*^о газов до 700°.

¹ По данным М. Gatto.

При испытании t° по ходу газов быстро снижалась, падая вниз печи до 100° .

При увеличении тяги и некоторых конструктивных изменениях работа печи несколько улучшилась, но положительных результатов не было достигнуто, и, насколько известно, опыты были прекращены.

Из изложенного видно, что интерес к принципу получения серы с помощью горячих инертных газов в заграничной практике весьма велик, и в некоторых случаях достигнуты в разработке конструкций печей успехи (Пиконе, Бузакки).

Но большинство итальянских месторождений совершенно лишено топлива, завоз же топлива вызывает большие расходы, вследствие чего самым экономичным из эксплуатируемых в итальянской практике способов получения серы до сих пор оказывался способ, в котором топливом служит сама сера (калькарони, печи Жилла). Следует отметить, что во всех указанных выше заграничных аппаратах, работающих на горячем инертном газе, применяется принцип выплавки серы или частичной дистилляции. Прямая дистилляция серы из руд, под действием соприкасающегося с рудой горячего инертного газа, насколько известно, в заграничной практике не применялась.

Применение же чистого принципа дистилляции горячим инертным газом серы из руд месторождений Союза может оказаться рациональным по следующим причинам:

- 1) возможность полного извлечения серы, находящейся в руде.
- 2) относительная несложность процесса и возможная большая производственная мощность агрегатов.
- 3) возможность использования избыточного тепла газов для вспомогательных производственных целей.

Многие месторождения серы в СССР обладают разнообразными богатыми топливными ресурсами; так, например, в Шор-Су имеется нефть, уголь (шурап) и естественные горючие газы, выделяющиеся вблизи и на самих серных месторождениях.

Указанные соображения технического порядка, и положительные результаты предварительных технико-экономических подсчетов побудили ИГПМ развить работу по изучению способа получения серы из руд методом отгонки серы горячими инертными газами.¹

Работы были начаты в 1931 г. и прошли стадию испытаний в лабораторном и малом полужаводском масштабе.²

Сущность указанного метода состоит в следующем: предварительно газифицированное топливо сжигается в камере сжигания с теоретическим количеством воздуха. Горячие инертные газы направляются

¹ Метод предложен инж. К. К. Андреевым.

² Работа проведена инж. М. А. Менковским, инж. А. Г. Риттером и инж. Н. А. Шептуновым; в вспомогательных лабораторных работах, полужаводских работах и обработке материалов принимали участие инж. Гермогенова, химик: Кисельгоф А. Н., Коргин А. Н., Коргин В. Н., Каплан Б. А., Коган, Зиханова В. Н., Орлов Н. Г. и др., а также студенты практиканты горно-химического техникума и техперсонал завода «ЦОС».

в шахту (вниз) или во вращающуюся печь; противотоком газу движется обрабатываемая руда.

Горячие газы, отдавая тепло руде, обогащаются парами серы и уходят из печи в конденсационную систему.

Проведенные в этом направлении работы заключали:

1) Термодинамические подсчеты:

- а) состава газовой фазы при наличии паров влаги и серы,
- б) состава газовой фазы при наличии в исходном газе продуктов недожига топлива (CO) и серы,
- в) состава газовой фазы при наличии в исходном газе свободного кислорода и серы.

2) Лабораторные экспериментальные работы.

3) Полузаводские опыты по опробованию процесса на шахтной установке.

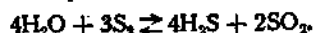
4) На основе результатов опытных работ произведены ориентировочные техно-экономические подсчеты для заводских условий ведения процесса.

Теоретические расчеты определения степени взаимодействия паров серы и влаги были сделаны на основе нижеследующих положений.

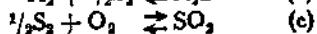
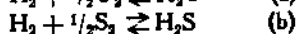
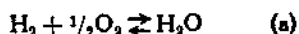
Продукты горения топлива, сожженного с теоретическим количеством воздуха, состоят из CO_2 , H_2O и N_2 .

При отгонке серы из руд горячими газами, не инертным компонентом последних может рассматриваться только H_2O .

В обогащенном серой инертном газе практически может иметь место реакция:



Указанную реакцию можно представить в виде трех элементарных реакций:



находящихся между собой также в равновесии; исходя из уравнений свободных энергий реакций (a), (b), (c), можно вывести уравнение изохоры для реакции (1).

Уравнение изохоры реакции (1) будет иметь вид:

$$\lg K_p = \lg \frac{p_{\text{H}_2}^4 \cdot p_{\text{O}_2} \cdot p_{\text{S}_2}^3}{p_{\text{H}_2\text{S}}^4 \cdot p_{\text{SO}_2}^2} = -\frac{2995}{T} + 2,763 \lg T - 0,00122 T + \\ + 0,1355 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 1,91.$$

При невысоких концентрациях серы (от 0 до 30 мм Hg) это уравнение справедливо лишь для t° от 500—1200°.

Для t° около 400° среднее число атомов в молекуле серы будет приблизительно 6, следовательно, для этой температуры будет спра-

Стр.

Строка

Напечатано

Должно быть

86

6 снизу

$$\frac{\rho_{\text{H}^+}^4 \cdot O \cdot \rho_{\text{S}_2}^3}{\rho_{\text{H}_2}^4 \cdot S \cdot \rho_{\text{SO}_2}^2}$$

$$\frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}}^4 \cdot \rho_{\text{S}_2}^3}{\rho_{\text{H}_2\text{S}}^4 \cdot \rho_{\text{SO}_2}^2}$$

7,235

138-

еА

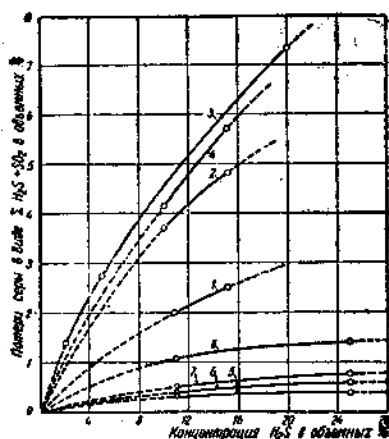


Рис. 3 — Условия расчетов: концентрация серы в исходном газе 327 г/м³; t° для кривой 1—400°, для 2—500°, для 3—600° и для 4—700°. Кривые 5, 6, 7, 8 соответственно для тех же t° показывают результаты экспериментальных данных

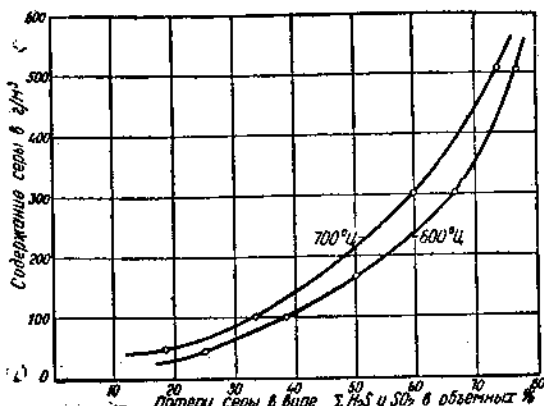


Рис. 4 — Теоретические потери S в виде $H_2S + SO_2$ (в пересчете на элементарную серу), концентрация влаги в исходном газе до насыщения серой 10% объемных

ведлива реакция $4H_2O + S_8 \rightleftharpoons 4H_2S + 2SO_2$ и соответствующее ей уравнение изохоры:

$$\lg K_p = \lg \frac{P_{H_2O}^4 \cdot P_{S_8}}{P_{H_2S}^4 \cdot P_{SO_2}^2} = + \frac{11005}{T} - 0,737 \lg T - 0,00122T + 0,1355 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 - 7,235$$

для t° в 250° среднее число атомов в молекуле серы равно приблизительно 8; для этих условий справедлива реакция:



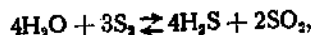
и отвечающее ей уравнение изохоры будет иметь вид:

$$\lg K_p = \lg \frac{P_{H_2O}^{16} \cdot P_{S_8}^3}{P_{H_2S}^{16} \cdot P_{SO_2}^8} = + \frac{50360}{T} - 4,698 \lg T - 0,00488 T + 0,542 \cdot 10^{-6} T^2 - 32,8025$$

При наличии в исходном газе не инертных компонентов (O_2, CO) расчетные данные соответствующим образом усложняются. Не имея возможности в настоящей статье привести более полный материал по теоретическим расчетам газовой фазы процесса отгонки серы из руд горячими инертными газами, приводим результаты полученных нами данных.

В результате подсчетов было установлено:

1. Степень взаимодействия серы с водяным паром по реакции:



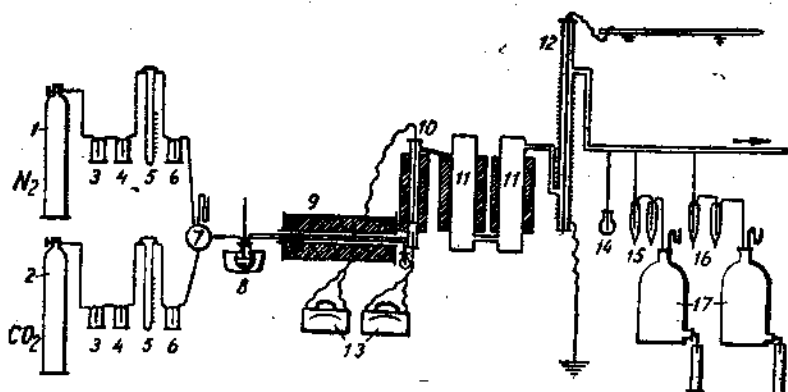


Рис. 5—Лабораторная установка

зависит, во-первых, от t° , при которой находится система и достигает своего максимума при $t^\circ 600^\circ$. При t° более высоких и более низких степень взаимодействия снижается, и при $200-250^\circ$ представляет практически ничтожную величину.¹

2. Степень взаимодействия H_2O возрастает с повышением концентрации того или иного из вышеуказанных компонентов. Результаты подсчетов приведены в диаграмме рис. 3 (кривые 1, 2, 3, 4) и рис. 4.

Реакция $CO + S \rightarrow COS$ (в газовой фазе имеются продукты недожига топлива) протекает в правую сторону почти количественно при $300-400^\circ$.

3. При наличии в исходном газе паров воды и продуктов неполного сгорания топлива потери серы в основной своей массе имеют место в виде сероводорода. При $t^\circ 400^\circ$ и ниже сера в связанном состоянии находится практически также преимущественно в виде H_2S .

4. В случае окислительной среды потери серы пропорциональны содержанию кислорода в исходном газе.

Теоретически ведение процесса отгонки серы из руд горячими инертными газами даже при содержании в последних значительных количеств влаги представляется, с точки зрения потерь серы в газовой фазе, вполне возможным. Но известно, что показатели химической статистики процесса, как правило, в той или иной степени не согласуются с результатами, получаемыми экспериментально. Кинетика реакции, которая в конечном итоге решает дело, является основным элементом, определяющим часто наблюдаемое несоответствие между результатами экспериментальных работ и теоретических подсчетов состава газовой фазы.

Для выявления практических показателей процесса и сопоставления некоторых из них с теоретическими были поставлены лабораторные работы. Лабораторные работы имели основной целью: а) определение

¹ Работы проф. Н. Ф. Юшкевича, инж. В. А. Каржавина и А. В. Авдеевой вполне подтверждали полученные нами результаты (ЖХП № 3, 1932).

степени извлечения серы из руды; б) выявление влияния высоких t° на различные руды при размере кусков 20—40 мм и при содержания серы в пределах приблизительно 4—25%; в) определение степени чистоты получаемого продукта; г) выявление данных по составу газовой фазы после отгонки серы.

Для лабораторных работ была собрана установка, представленная на рис. 5.

Газы из баллонов 1, 2 после соответствующей промывки в склянках 3, 4, 6 и контроля в реометрах 5 поступают в шар-смеситель 7 и затем в баллон-увлажнитель 8.¹

Для увлажнения газа служил сосуд типа промывалки.

Смесь газов входила в трубчатую электро-печь 9 для нагревания и поступала в реакционную шахту 10.

t° перед входом в шахту и в самой шахте замерялась при помощи термпар, соединенных с гальванометрами 13. Газы, содержащие пары серы, по выходе из шахты поступали в две керамиковые турмы-конденсаторы 11, снабженные электрообмоткой, при помощи которой в конденсаторах поддерживалась t° , отвечающая условиям конденсации.

Более полное улавливание серы производилось в аппарате Коттреля 12, который находился за турмами. Аппараты работали под напряжением в 20—30 тыс. В, от специальной высоковольтной установки.² После аппарата Коттреля были установлены склянка-клапан 14 и склянки 15, 16 для пробулькивания газа (для анализа), протягиваемого аспиратором 17.

Первая серия опытов (опыты № 1—5, табл. 1) была проведена с целью выявления потерь серы в остаточной отработанной породе при t° входящего в шахту газа в 400—500°. Содержание серы в отработанной породе по данным анализов колебалось в пределах 0,06—0,42% (т. е. в среднем 0,24%). Этими же опытами была установлена степень чистоты полученного продукта серы, которая выражается цифрой около 99%.

В опытах 6—9 проводились также анализы газовой фазы для определения состава газовой фазы при увлажнении газа.

Результаты всех опытов этой серии сведены в таблицу 1.

Для выяснения потерь серы в газовой фазе нами были поставлены отдельные опыты. Результаты анализов газовой фазы приведены в таблице 2.

По данным экспериментальной работы и термодинамических подсчетов построены диаграммы, изображенные на рис. 6, 7, 8.

¹ Первоначально увлажнение газа водяными парами производилось следующим образом: из колонки с водой через капельницу равномерно поступало определенное количество воды в подогретый испаритель, где пары воды смешивались с газами.

² Количественным высаливанием серы из газов мы не занимались, так как этот процесс уже достаточно детально изучен проф. Н. Ф. Юшкевичем и инж. В. А. Каржавиным. Аппарат Коттреля служил лишь для облегчения проведения анализа газовой фазы, так как при отсутствии коттреля мы имели почти постоянное засорение стеклянных соединительных частей, что очень затрудняло равномерный отбор газа для анализа.

№ по порядку	Руда			Продолжительн. опыта в час.	t° C			Кол-во газа л/мин.
	Сорт руды	Загруж. руды в кг	Содержа- ние серы в руде в %		Перед плавкой	В плавке	После плавки	
1	Шор-Су (брикеты)	1,8	21,42	2	550	—	240	12
2	" "	2,1	21,42	3	600	—	450	15
3	Кара-Кум	1,68	25,5	3	620	400	380	13
4	Ср. Волга	1,83	3,64	2	600	530	280	14
5	"	1,82	3,64	3	650	520	285	—
6	"	1,85	3,64	3	600	460	270	13
7	Ср. Волга, Алексеевск. место- рожден. (битуминозная) . . .	2,05	25,96	2	580	—	—	13
8	Баскунчакск. уч. I; шурф 18 .	1,72	26,05	2	550	450	264	12
9	Баскунчакская	1,75	28,9	2	430	380	100	13

Сопоставляя газовую фазу, полученную в результате лабораторной работы, с данными равновесного состава, видим, что практическое содержание серы в виде $H_2S + SO_2$ (кривые 5—8 рис. 3 и кривая 2 рис. 8) значительно ниже, нежели результаты, полученные теоретическими подсчетами (кривые 1—4 рис. 3 и кривая 1 рис. 8), т. е. реакция при $t^{\circ} 400-700^{\circ}$ в наших условиях ведения опытов не

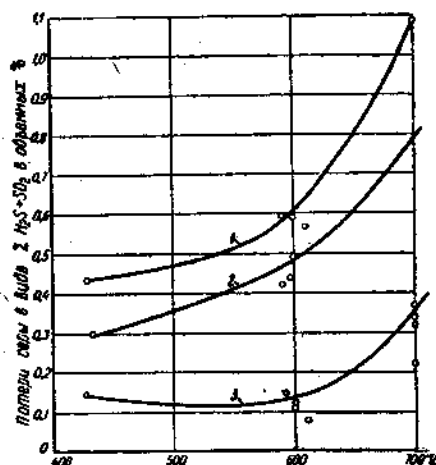


Рис. 6 — Кривая 1 — Наблюдаемое содержание $H_2S + SO_2$, 2 — H_2S , 3 — SO_2 . Содержание влаги в исходном газе 11% объемных, серы 327 г/м³

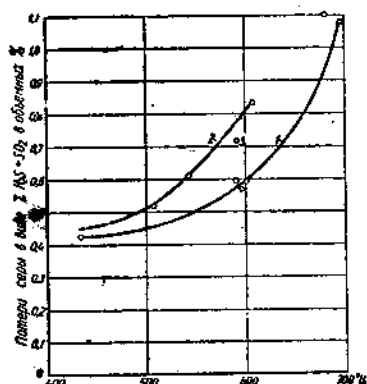


Рис. 7 — Наблюдаемые потери серы в виде $H_2S + SO_2$. Кривая 1 — при содерж. влаги 11%, кривая 2 — 24%. Концентрация серы 327 г/м³

Табл. 1

Остаток исходного газа в %			Содержание $H_2S + SO_2$ в газе, отходящем из шахты в %		Содерж. серы в руде после опыта	Средн. концентрация серы (элементарная + + связан. в $г/м^3$ в газе)	Потери серы от веса серы в руде в %		Общий выход серы от веса серы в %
H_2	CO_2	H_2O	H_2S	SO_2			В породе	В газовой фазе	
—	100	—	—	—	0,08	267	0,294	—	99,706
80	—	—	—	—	0,06	163	0,218	—	99,782
—	100	—	—	—	0,2	181	0,583	—	99,42
80	10	10	—	—	0,26	37,5	5,33	—	94,67
80	10	10	—	—	0,17	—	3,55	—	96,44
85	10	5	0,3	0,26	0,42	26,2	8,85	27,8	63,35
95	—	5	0,92	Следы	0,38	336	1,085	3,92	95
95	—	5	0,9	0,9	0,34	310	0,983	8,25	90,77
95	—	5	0,3	0,11	—	—	—	1,81	—

достигает своего равновесного предела. Скорость реакции при $t^{\circ} 400—700^{\circ}$ незначительна.

Потери при $400—700^{\circ}$ и концентрации влаги в 11% соответственно достигают 0,42% и 1,1% $H_2S + SO_2$, или потери серы от веса извлеченной серы—1,86% и 4,8% (считая среднее содержание серы в 1 $м^3$ —327 г).

Нами были сделаны попытки выявить зависимость потерь серы в виде $H_2S + SO_2$ от концентрации серы в газе, но здесь мы встретились с затруднениями, связанными с определением концентрации серы при ее постоянном изменении (таковы условия технологических опытов).

В этой части мы имеем лишь результаты отдельных опытов, в которых концентрация серы в среднем за опыт выражалась цифрой 300 $г/м^3$.

Эта концентрация серы в газах безусловно выше тех средних концентраций, которые возможны в заводском производственном процессе (200 $г/м^3$).

Учитывая, на основании наших теоретических подсчетов (см. диаграмму рис. 4), что более повышенная концентрация серы влечет

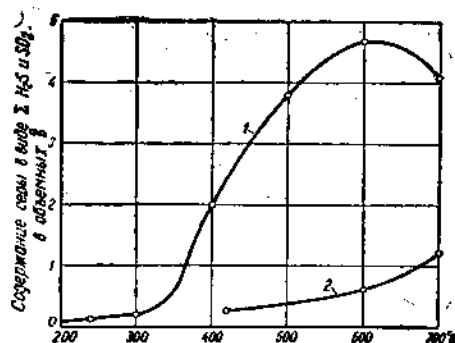


Рис. 8—Кривая 1—содержание $H_2S + SO_2$ в состоянии равновесия, кривая 2—фактически наблюдаемое содержание $\Sigma H_2S + SO_2$.

Табл. 2

№№ по пор.	t° в °C		Скорость газа в л/мин.	Содержание влаги в образце, %	Результаты анализа единообраз.			H ₂ S + SO ₂ в пересчете на серу в %	Процент теплоты, затрач. в мин.	Объемн. % SO ₂	Объемн. % H ₂ S	Объемн. % H ₂ S + SO ₂	H ₂ S + SO ₂ в пересчете на S элемент. в %
	В шахте	В парователе			Объемн. % SO ₂	Объемн. % H ₂ S	Объемн. % H ₂ S + SO ₂						
1	701	50,3	2,04	12,5	0,363	0,805	1,168	16,7	45	0,303	0,655	0,982	14,12
2	686	48,1	2,0188	11,71	0,216	0,9175	1,1335	16,2	45	0,32	0,732	1,052	15,00
3	601	46,8	1,9878	10,68	0,112	0,475	0,587	8,4	—	—	—	—	—
4	590	44	1,9592	8,9	0,15	0,441	0,591	8,45	—	—	—	—	—
5	595	46,6	1,9981	10,44	0,116	0,412	0,528	7,54	40	0,1609	0,453	0,614	8,77
6	615	46,5	2,0	10,65	0,0716	0,489	0,5606	8,0	—	—	—	—	—
7	413	45,5	1,97	10,0	—	—	—	—	28	0,149	0,3	0,449	6,47
8	605	—	2,302	24,8	0,1698	0,6603	0,8305	11,80	—	—	—	—	—
9	545	—	2,302	24,8	0,2115	0,3915	0,603	8,62	—	—	—	—	—
10	505	—	2,302	24,8	0,154	0,289	0,443	6,33	—	—	—	—	—
11	591	59	2,192	18,8	0,243	0,48	0,723	10,3	—	—	—	—	—

и большой переход ее в связанное состояние, мы можем полагать, что практические потери серы, отвечающие концентрации серы в заводских условиях (200 г/м^3), не должны превышать те количества, которые были получены в наших опытах.

Так как практически строго инертный состав газа, в смысле отсутствия в газе O_2 или CO , в заводских условиях иметь крайне трудно, мы провели лабораторную работу по выяснению потерь серы в слабо восстановительной среде. В выводах мы даем сравнительную оценку отгонки серы в восстановительной и окислительной среде.

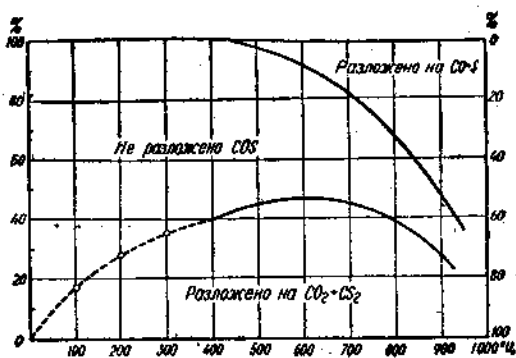
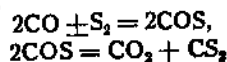


Рис. 9 — Равновесие COS с продуктами распада

Восстановительная среда

При содержании в исходном газе парообразной серы и окиси углерода практически возможны следующие реакции:



Эти реакции изучались рядом исследователей.¹

Результаты исследований Stock, Siecke и Pholand, представленные графически на диаграмме рис. 9.

При $t^\circ 400^\circ$ и ниже окись углерода в присутствии паров серы полностью реагирует с последними.

Кинетика реакции изучалась Winternitz и Stock.

Результаты работы Stock сведены в таблицу 3, из которой видно, что при большей продолжительности нагревания газа (11 мин.) окись углерода нацело реагирует с серой.

Работа Винтернитца, проведенная в аналогичных условиях, дала иные результаты. У него CO исчезал при скорости в $40 \text{ см}^3/\text{мин.}$, т. е. при скорости в 20 раз большей, нежели в опытах Штока. В отношении кинетики реакции при высоких t° оба автора сходятся в том, что реакция протекает с громадной скоростью.

В связи со значительными расхождениями в результатах работ вышеупомянутых авторов, и так как оба исследователя проводили свои опыты с исходным составом газа, отличающимся от состава газа, который мы могли бы иметь в процессе отгонки серы в восстановительной среде, мы считали целесообразным проверить скорость реакции в условиях нашего процесса.

¹ Stock-Siecke и Pholand. Ber. 57, 719, 1924; 52, 681, 1919.

Скорость газа см ³ /мин.	23	3,1	2
Продолжительность предварительного нагревания газа перед входом в реакционное пространство при t° 300° в мин.	2	14	23½
Продолжительность нагревания газа в реакционном пространстве при t° 400° в мин.	0,8	6½	11
CS ₂ и CO ₂ %	10	19	24
COS	26½	47½	51
CO	53½	14½	Практич. 0

Наша установка была собрана по следующей схеме (рис. 10). Газ, очищенный от CO₂, O₂ и H₂O, с содержанием 2--5% CO поступал в реакционную трубку 12. В этой части находилась лодочка 11 с серой, где и происходило насыщение газа серой при данной t° (концентрация

№№ по пор.	t° в реакцион-ном объеме в °C	Скорость газа в см ³ /мин. (0°, 760 мм Hg)	Время пребывания газа в реакционном объеме в мин.	t° в испарителе серы в °C	Парциальное давление паров
1	400	24,8	0,278	258	19,66
2	382	25,2	0,281	268	24,11
3	400	25,9	0,266	253	17
4	440	26,5	0,246	252	16,86
5	400	27,7	0,249	266	23,56
6	400	28,5	0,242	252	16,86
7	403	33	0,208	267	24,11
8	410	34,2	0,198	297	47,07
9	400	34,5	0,1995	285	34,75
10	385	42,2	0,167	297	47,07
11	400	43,7	0,158	275	27,76
12	400	75,8	0,091	290	39,3
13	400	75,8	0,091	281	37,58
14	507	37,9	0,157	289	39
15	500	39,2	0,153	297	47,07
16	525	39,2	0,148	289	39

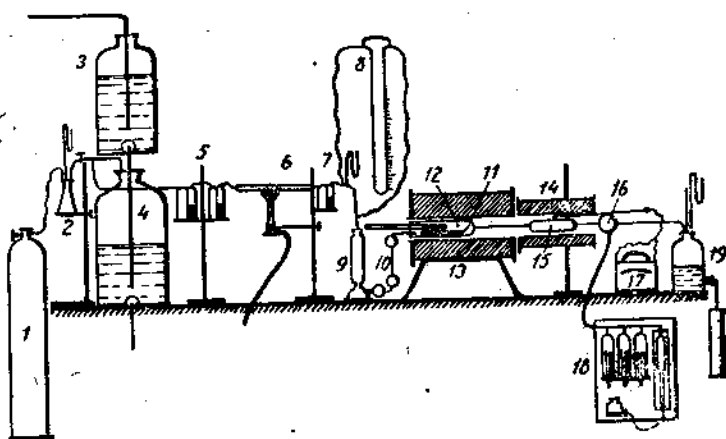


Рис. 10—Установка для изучения потерь серы при восстановительной газовой среде

серы в газе вычислялась по t° насыщения. Этот метод определения концентрации серы предварительно был проверен).

Объем реакционного пространства 15 равен 17 см³.

Табл. 4

Концентрация серы в г/м ³	Сера в объемн. %	Окись углерода в исходном газе в объемн. %	СО в продуктах реакции в объемн. %	Степень взаимодействия СО с S в %
264	2,43	9,1	0	100
318	2,93	7,78	0	100
226	2,07	7,78	0	100
235	2,16	9,1	0	100
320	2,94	9,1	0	100
215	1,98	6,45	0	100
318	2,93	4,6	1,6	65,2
615	5,78	5,47	2	63,4
457	4,29	3,3	0,8	75,8
616	5,78	3,3	1	69,7
358	3,3	6,45	1,4	78,3
507	4,76	3,3	1	69,7
493	4,64	2,08	0,8	61,5
510	4,79	3,3	0	100
622	5,85	3,3	0	100
525	4,93	3,3	0	100

Далее следует шарик 16 со стеклянной ватой для осаждения свободной, не вошедшей в реакцию серы.

Время пребывания газа в реакционном пространстве определялось следующим образом.

Газ пропускался через систему со скоростью, измеряемой реометром 8 и аспириатором 19. После того как скорость устанавливалась постоянной, к системе присоединялся аппарат Орса 18.

Время, затраченное на забор 100 см^3 газа, деленное на объем реакционного пространства, определяло время пребывания газа в реакционном пространстве.

Газ анализировался до и после реакции только на СО полухлористой медью после поглощения раствором щелочи CO_2 , следов SO_2 и H_2S . COS и CS_2 не поглощались щелочью, вследствие значительной продолжительности абсорбции этих компонентов газовой смеси: для COS — 1 час и CS_2 — 24 часа.

Результаты опытов даны в таблице 4.

Опыты №№ 1—6 характеризуются t° реакционного пространства 400° , продолжительностью пребывания газа в реакционном пространстве от 0,278 до 0,242 мин.

При этой скорости газа и t° окись углерода практически полностью реагирует с серой. Эта серия опытов для нас особенно интересна, так как нашими предварительными расчетами установлено, что продолжительность пребывания газа в зоне 400° будет в пределах 0,3—0,6 мин. Отсюда мы делаем вывод: в процессе отгонки при вышеуказанных условиях окись углерода будет полностью реагировать с серой с образованием в своей первой стадии сероокиси углерода.

При уменьшении времени пребывания газа в реакционном объеме с 0,208 до 0,091 (№№ опытов 7—13) в продуктах реакции обнаружены значительные количества СО. Реакция не достигала равновесного состояния. Некоторые колебания степени взаимодействия СО и резкое снижение степени взаимодействия (75,8—65,2) при относительно незначительном снижении времени пребывания газа в реакционном пространстве (от 0,242 до 0,208) заставляют нас несколько сомневаться в правильности выполненных анализов.

Мы полагаем, что анализы на СО в исходном газе несколько уменьшены в виду относительно небольшой концентрации СО по сравнению с 1 серией опытов.

Незначительное уменьшение процентного содержания СО даст резкое понижение степени взаимодействия.

Для того чтобы можно было все же ориентироваться в величине потерь серы в вышеуказанных пределах скорости газа, мы определяли среднюю величину степени взаимодействия СО в 69,1%.

Опыты №№ 14—16 проведены при $t^\circ 500^\circ$ и времени пребывания газа — 0,157—0,148 мин. Реакция практически полностью протекала в сторону образования СО.

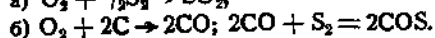
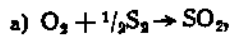
Окислительная среда

При сжигании топлива с избытком воздуха в исходном газе, поступающем в шахтную печь, присутствует кислород, реагирующий с серой с образованием SO_2 .

В температурных пределах процесса отгонки $300\text{—}1000^\circ$ эта реакция с большой скоростью полностью протекает в сторону образования сернистого газа. t° воспламенения паров серы по Гатто 214° .

Суммируя вышеуказанное, мы пришли к выводу, что слабо окислительная среда предпочтительна перед восстановительной средой по следующим соображениям.

1. При одной и той же точности регулировки процесса сжигания топлива при избытке воздуха и при его недостатке, потери связанной серы в первом случае будут в два раза меньше, чем во втором:



2. Недожог топлива связан с его неполным использованием, а следовательно, с его излишним расходом на единицу продукции.

3. Имеющее место при окислительной среде окисление части серы до SO_2 сопряжено с дополнительным выделением тепла, которое обеспечивает извлечение дополнительного количества серы из руды.

4. Избыточное количество O_2 уменьшает потери серы в виде H_2S , так как при избытке O_2 реакция между H_2S и SO_2 протекает в сторону образования H_2O и S .

Таким образом, неизбежные потери серы в газовой фазе как в случае слабоокислительной, так и в случае слабо восстановительной среды все же показывают преимущества первой.

Работы на полужаводской установке

Полужаводская установка (рис. 11) состояла: из последовательно соединенной газоходом полугенераторной топки $A\text{—}B$, шахтной печи $C\text{—}D$, и холодильника 3 (широкий изогнутый кильзу газоход, входя-

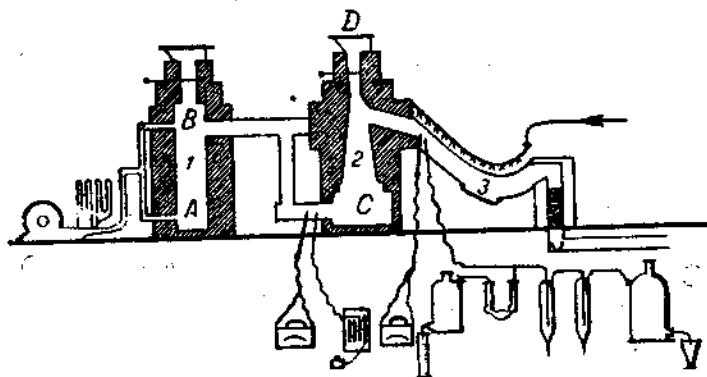


Рис. 11 — Схема шахтной установки

ный в выложенный из кирпича вертикальный боров-турму). Полугенераторная топка габаритных размеров $1 \times 1 \times 2,75$ м с внутренним сечением $0,5 \times 0,5$ м представляет собой аппарат, совмещающий в себе собственно генератор и камеру сжигания (в верхней части).

Шахта таких же габаритных размеров с внутренним конусообразным сечением, диаметром от 0,25 до 0,4 м.

Шахта выложена из огнеупорного кирпича и заключена в железный кожух.

Движение газа по отношению к руде — противоток.

Загрузка руды в шахту производилась периодически. Выгрузка же производилась одновременно по окончании опыта.

Холодильник, охлаждаемый водой, — железный изогнутый газопровод с шибером в нижней части изогнутой трубы. В результате малой концентрации серы в газе и высокой t° последнего сера в холодильнике собиралась в очень незначительных количествах. Вертикальная турма, состоявшая из насадки из битого шамота в кусках $\varnothing \sim 10$ см, имела своей целью также улавливание серы. По указанным выше причинам и в турме сколько-нибудь заметных количеств серы не собиралось.

На установке опробованы были руды месторождения Шор-Су: конгломератная, известковистая, мергелистая, гипсовая.

Степень измельчения руды в процессе отгонки представлена по ряду опытов в таблице 5.

№№ опытов	Сорт руды во вмещающей породе	№№ выгрузок	Содержание	
			1	2
1	Известковая и гипсовая		60,3	50,4
3	Конгломерат темный		57	75
6	Мергелистая		64,3	84,5
7	Трепеловидная		32,39	38,57
10	Известковая		20,7	37,8
11	Известковая		47	51

Величина загружаемых кусков руды во всех приведенных опытах была в среднем 50 мм. Как видно из таблицы 5, содержание мелочи (считая за мелочь куски менее 10 мм в диаметре) достигает в среднем от 35 до 60%.

Сопротивление шахты при полной ее загрузке, т. е. при высоте слоя руды в 2 м, соответствующей весу загруженной руды в 525 кг, достигало 50 мм вод. ст. В результате недостаточной герметичности

шахты сопротивление слоя создавало тяжелые условия работы на печи, что выражалось в трудности регулировки состава газа и в выделениях через неплотности в установке вредных газов в атмосферу. В силу указанных моментов, в смысле сопротивления системы, перед шахтной печью имеет большое преимущество вращающаяся печь. Но необходимо констатировать, что и при работе на шахтной печи ни в одном из опытов не наблюдалось спекания или записания руды в шахте, несмотря на сравнительно небольшое ее сечение.

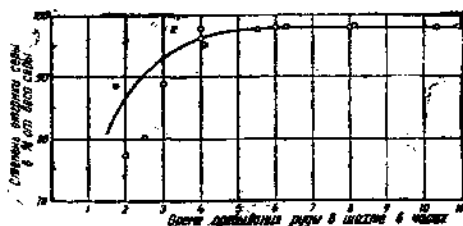


Рис. 12 — Зависимость степени отгонки серы из руды от продолжительности ее обработки

Степень отгонки серы из руды

Эта величина находится в прямой зависимости от продолжительности нагревания руды или времени пребывания обрабатываемой руды в аппарате для отгонки, от степени измельчения руды, поступающей в печь, и от t° . Время, необходимое для подогревания руды, было нами предварительно определено подсчетами по уравнению проф. За-

Табл. 5

мочи в отработанной породе в %

3	4	5	6	7
52,5	48,1	54,2	61,7	—
60	65	62	54,9	58,1
73	80	86	—	—
37,06	45,08	46	50,78	—
33,3	27	41,1	61,2	—
40,6	35,5	58,5	46,5	50

леского и составляет 3—5 часов при средней t° в шахте 610 и 510° и величине кусков в 5 см.

Данные полузаводских опытов собраны в таблице 6 (стр. 100).

В вышеприведенных опытах продолжительность прогревания руды колебалась в пределах 1—11 часов.

На диаграмме рис. 12 дается зависимость степени отгонки серы из руды от времени пребывания руды в шахте (при средней t° в шахте 500—600°).

№ п/п	Сорт руды	Время пребывания руды в шахте в мин.	t° в °C			Руда		Порода			% отгонки серы от веса серы
			t° газа, входящего в шахту в °C	t° газа, выходящего из шахты в °C	Средняя t° в шахте в °C	Колич. загруз. руды в кг	Колич. серы в руде в кг	% серы в породе по анализу	Колич. породы (по расчёту) в кг	Колич. серы в породе в кг	
27	Известковая . . .	65	1127	829	978	240	48	1,12	194,5	2,18	95,46
21	Конгломерат . . .	115	788	306	547	320	64	2,69	264	7,09	88,95
12	Гипсовая	120	825	392	609	80	16	5,3	67,6	3,58	77,6
9	Трещелистая . . .	150	775	405	590	120	24	4,83	96,5	4,66	80,55
6	Мергелистая . . .	175	720	374	547	120	24	0,224	96,1	0,215	99,1
19	Битуминозная . . .	180	645	246	446	45	9	2,54	37	0,94	89,55
4	Конгломерат . . .	200	948	479	714	200	40	0,291	160,05	0,467	98,83
28	"	240	803	518	661	525	105	0,291	421	3,05	97,1
15	"	240	932	523	728	320	64	0,282	257	0,736	28,85
20	"	245	749	462	606	120	24	1,07	98	1,05	95,62
7	Трещелистая . . .	330	895	446	670	240	48	0,498	193	0,962	98,00
8	"	360	783	444	614	240	48	0,326	194	0,627	98,69
9	Известная + гипс	375	850	403	627	280	56	0,285	224	0,639	98,86
11	Известковая . . .	405	887	465	676	240	48	1,485	195	2,9	98,95
10	"	480	877	410	609	360	72	0,277	289	0,80	98,89
18	Конгломерат . . .	485	623	380	502	240	48	0,251	192,5	0,483	98,99
3	"	615	904	464	684	320	64	0,410	257	1,05	98,36
17	Гипс с примесью трепела	655	673	400	537	320	64	0,365	257	0,937	98,54

Как видно из диаграммы, в указанных условиях степень отгонки серы из руды достигает 99% при продолжительности обработки руды не менее 5,5 час. При средней t° в шахте выше 600° время пребывания руды будет снижено.

Например, опыт № 27 показывает, что при средней t° в шахте в 978° и при продолжительности обработки руды в течение 1 час. 05 мин. степень отгонки — 95,46%.

В таблице 7 собраны результаты анализов средних проб каждой выгрузки породы из шахты.

По весу каждая выгрузка соответствовала весу загруженной руды, за вычетом отогнанной серы.

Исследование газовой фазы

На этом этапе работы полузаводской установки нами была поставлена задача — проверить данные наших лабораторных работ и выявить практически достижимый минимум потерь серы в газовой фазе в виде связанной серы SO_2 , H_2S , COS и CS_2 в условиях полузаводской установки.

С точки зрения потерь серы в газовой фазе исключительно большую роль играет инертность, по отношению к сере, продуктов сгорания генераторного газа. В основу технико-экономических предпосылок изучаемого процесса кладется почти полная инертность газа по отношению к сере с возможным колебанием содержания в исходной газовой смеси инертных к сере компонентов O_2 или CO в 1%.

Результаты исследования продуктов сгорания генераторного газа приведены для ряда опытов в таблице 8 (стр. 102).

Инертность выражена в % CO_2 .

Несколько пониженный средний процент CO_2 , как показывают опыты, является результатом конструктив-

Табл. 7

№ опыта	Наименование сорта руды	Средняя температура за сутки °С	% серы в выгружаемой породе										Среднее содержание серы в породе по опыту %
			Порядок выгрузок										
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
2	Известковая с примесью гипса	627	0,491	0,343	0,164	0,237	0,248	0,228	—	—	—	—	0,285
3	Контгомерат	684	0,833	0,379	0,487	0,311	0,533	0,231	0,092	—	—	—	0,41
7	Трещиловидная	670	0,633	0,434	0,457	0,777	0,314	0,315	—	—	—	—	0,498
8	"	614	0,611	0,449	0,167	0,118	0,313	0,38	—	—	—	—	0,326
10	Известковая	—	0,159	0,372	0,354	0,276	0,111	0,159	0,462	0,321	—	—	0,277
17	Гипсовая	—	1,45	0,351	0,246	0,136	0,184	0,105	0,217	0,306	0,373	0,284	0,365

№№ опытов	Продолжительность опыта в мин.	Средняя t° в шахте С	Средний % CO_2 по опыту
4	200	714	17,82
7	330	670	19,25
10	480	609	18,85
11	405	676	17,65
12	120	609	18,00
15	940	728	17,3
21	115	547	18,1
25	110	—	18,95
27	65	978	17,75

ных недостатков печи и весьма неудовлетворительного качества кокса с содержанием золы в 14,5%.

Обыкновенно после нескольких часов работы генератора нижняя топка (колосники, которые впоследствии были удалены) и частично фурменное отверстие для подачи первичного воздуха оказывались совершенно зашлакованными; это влекло за собой неравномерное распределение воздуха в слое топлива, а иногда и прекращение дутья, и это весьма часто нарушало режим генератора.

Таким образом генератор (совмещенный в одном аппарате с камерой сжигания), имеющий небольшое поперечное сечение в $0,5 \times 0,5$ м, оказался далеко не пригодным для сжигания высокозольного топлива.

Совершенно иной результат мы получили с тем же топливом при опыте работы с отдельным генератором и отдельной камерой сжигания, которые были установлены при вращающейся печи „Полизинус“. Схему этой установки см. на рис. 13. Результаты анализов помещены на диаграмме рис. 14.

Как видно из диаграммы, в продолжение всего опыта конденсация CO_2 держалась очень близко к теоретическому содержанию CO_2 при полном сгорании топлива.

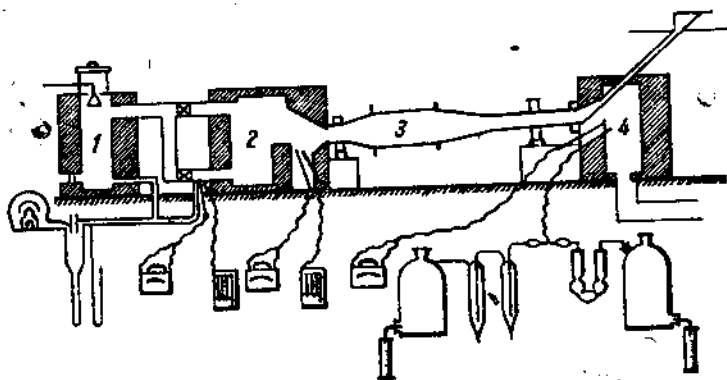


Рис. 13 — Установка „Полизинус“

Температурный режим вполне соответствует температурному режиму нашего процесса.

Таким образом, даже на наших несовершенных и неприспособленных к газификации топлива установках все же возможно было вести процесс сжигания, по отдельным участкам опыта, настолько хорошо, что содержание инертных компонентов колебалось в очень небольших пределах — от 1% CO до 1% O₂.

Из вышеприведенных данных по регулировке процесса сжигания газифицированного топлива в отдельной от генератора камере (диаграмма рис. 14) можно заключить, что получение газа, близкого по своему составу к составу газа, получаемого в результате сгорания топлива с теоретическим количеством воздуха, является практически достижимым. При соответствующем конструктивном оформлении предназначенных для этой цели аппаратов и при очень внимательной регулировке состав газовой фазы с колебанием от 1% O₂ до 1—2% CO возможен.

Для характеристики потерь связанной серы в газах, отходящих из шахты, приводятся диаграммы рис. 15 и 16.

В диаграмме рис. 15 кривая 1 показывает зависимость потерь серы от концентрации кислорода.

Примечания. 1. Принимается, что O₂ полностью сгорает в SO₂.

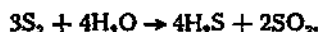
2. Содержание CO₂ в газовой фазе в результате сгорания топлива с теоретическим количеством воздуха, согласно тепловому балансу, — 20,5%, что подтвердилось и рядом анализов.

Кривая 2 показывает практические потери серы при отгонке последней в слабо окислительной среде.

Кривая 2, при содержании в исходном газе кислорода до 2%, лежит выше теоретической кривой 1. При увеличении концентрации кислорода кривые 1 и 2 сливаются.

Повышенное содержание связанной серы против потерь по кривой 1 объясняется влажностью исходного газа от влаги топлива и руды. Суммарный процент H₂O в газе в среднем ~6%.

Влага реагирует с серой по реакции:



По мере увеличения концентрации кислорода в исходном газе реакция сдвигается в левую сторону, и при достижении 2,2% SO₂ эта реакция под-

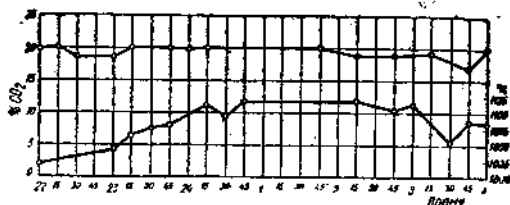


Рис. 14—Верхняя кривая—колебания инертности газа (содержание CO), нижняя кривая—колебания t° в течение опыта



Рис. 15—Зависимость потерь серы в газовой фазе (г/м³) от содержания кислорода в исходном газе

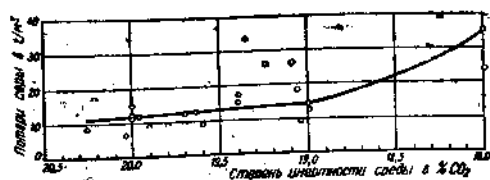


Рис. 16—Зависимость потерь серы (в г/м³) в газовой фазе от степени инертности среды (% CO₂)

зависимость от среды восстановительной или окислительной).

Рассматривая обе последние диаграммы, можно констатировать, что потери серы в газовой фазе будут выражаться количеством в 15—20 г/м³.

Концентрация элементарной серы в газе, соответственно расчетам, может колебаться в пределах 120—220 г/м³ в зависимости от температурного перепада газа в аппарате для отгонки, содержания серы в руде (вышеуказанный порядок был вычислен для руд с содержанием серы в 20—30%) и в зависимости от сорта топлива.

Принимая среднюю концентрацию серы в газе в 170 г/м³, мы определяем потери серы в газовой фазе в 10—12%.

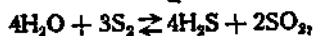
Выводы

Проведенными работами — теоретическими расчетами, лабораторными и полужаводскими опытами — установлено следующее:

1. Метод извлечения серы из самородных серных руд, заключающийся в термической обработке руд горячими инертными газами, технически осуществим и в наших условиях на месторождениях, имеющих топливные ресурсы, мог бы найти применение.

2. Экспериментальными лабораторными работами выявлено, что наличие в газе даже значительных количеств влаги не влечет за собой больших потерь серы в виде H₂S и SO₂, что далеко не отвечает положению равновесного состояния для тех же tt°. Фактические потери серы в виде H₂S и SO₂ всегда были значительно меньше, чем это соответствовало условиям равновесного состояния системы. При этом потери при концентрации влаги в 24,8% и серы ~ 300 г/м³ выражались приблизительно в 0,5% H₂S + SO₂.

Такое значительное расхождение фактических и теоретических потерь следует отнести за счет кинетики реакции



которая протекает в правую сторону при 600° и ниже с относительно незначительной скоростью.

Таким образом, наличие влаги в рабочем инертном газе имеет конечно значение, однако практически, по данным лабораторных опытов, концентрация влаги не оказывает существенного влияния на потери серы.

ностью протекает в обратную сторону, т. е. в сторону образования S и H₂O.

В этом можно видеть одно из существенных преимуществ окислительной среды.

Диаграмма рис. 16 представляет зависимость потерь серы от степени инертности среды, т. е. % CO₂ (исключая

3. Лабораторными и полужаводскими опытами выявлено, что физическое состояние руды в отношении измельчения и спекания отвечает требованиям ведения процесса в шахтной печи. Несколько затрудняло регулировку состава газа сопротивление слоя руды, достигавшее 50 мм вод. ст.

4. Температурный режим процесса в пределах 1100—300° вполне приемлем и может быть принят в основу проектных расчетов. Средняя t° удаляемой руды из шахты должна быть невысокой, но отвечать условиям полного перехода серы в парообразное состояние, т. е. иметь 450—550°.

5. Подсчеты и общие соображения показывают, что вследствие трудности получить строго инертный рабочий газ вести процесс целесообразнее в слабо окислительной среде, т. е. следует стремиться к тому, чтобы теряемая в газах сера была только в виде SO₂.

6. Вопросы метода конденсации и улавливания серы из газов не стояли в программе наших работ, и мы этим не занимались.

Проверка всей основной схемы процесса в целом (с улавливанием серы и пр.) с целью выявления, главным образом, запыленности газов и чистоты получающегося продукта — серы, была отклонена трестом „Союзсеры“ и поэтому не проводилась.

В части улавливания серы можно лишь базироваться на разработанных методах (метод проф. Н. Ф. Юшкевича и УНИХИМ'а). Выбор метода улавливания серы остается за проектными организациями.

7. Стоимость 1 т серы, по нашим ориентировочным технико-экономическим подсчетам, выражается в цифре 170—220 руб., по ценностным показателям Средазугля, Союзсеры и Минералруда на 1932 г.

Делая общую оценку метода отгонки серы из руд горячими инертными газами и учитывая возможность ведения процесса в аппаратах принципиально различного действия (шахтная и вращающаяся печи и др.), мы должны сказать, что испытание для этой цели вращающейся печи представляет по ряду моментов не меньший интерес, чем испытание шахтной, и есть основания предполагать, что вращающаяся печь на практике окажется более удобной и упрощающей регулировку всего процесса в целом.

Сера из серобитуминозных концентратов (ретортный метод)

При большом разнообразии различных методов, применяемых для извлечения серы из самородных серных руд,¹ в отношении рационального метода переработки на конечный продукт — серу флотационных концентратов — мы еще не имеем достаточно большого промышленного опыта.

Это положение определяется тем обстоятельством, что в заграничной практике обычно эксплуатируются лишь достаточно богатые

¹ См. М. А. Менковский. Технология серы, ч. I, Москва, 1932; М. А. Менковский. Методы переработки самородных серных руд, Москва—Ленинград, 1933.

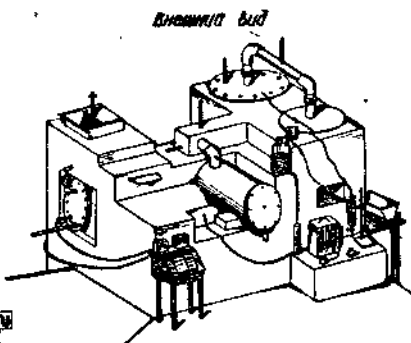
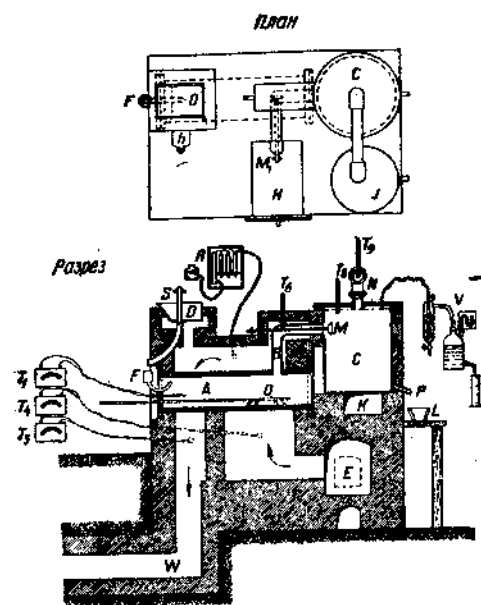


Рис. 17—Опытная установка по отгонке серы из битуминозных концентратов средней Волги. А—реторта, В—газоход, С—1-й холодильник, D—сосуд плавления, E—толпа, F—сифон, MM—клапаны, O—гребок, P—сток для серы, N—переходная труба из 1-го холодильника во 2-й, J—2-й холодильник, S—стержень для спуска серы, K—толпа 1-го холодильника, W—дымоход, H—3-й холодильник, R—анализ дымовых газов на апл., Орс, V—анализ на H_2S и SO_2 , L—фория для серы, T₁—замер t° в реторте, T₂—замер t° дымовых газов до реторты, T₃—замер t° в газоходе, T₄—замер t° на переходной трубе, A—шибер сосуда плавления

по содержанию серы руды (не ниже 15%), к которым применяются прямые методы извлечения, без промежуточных приемов обогащения.

Флотационный метод обогащения серных руд, по имеющимся у нас литературным данным, в заграничной практике имеет весьма малое распространение.

Наиболее мощная флотационная обогатительная серная фабрика имеется в США (в штате Невада),¹ где для переработки флотационных серных концентратов на серу инженером Газеном (Hasen) был применен пароводяной метод, базирующийся на основах коалесценции серы изученных указанным автором месторождений.

Из приводимых инж. Газеном данных видно, что, несмотря на большие работы, проведенные над совершенствованием пароводяного метода выплавки серы из концентратов, — все же вполне исчерпывающих результатов еще не получено и, что особенно существенно, — все работы были проведены над определенным типом руд (кремнистые без содержания битумов) и, конечно, не являются характерными для руд других сортов.

У нас в СССР для переработки концентратов на серу был применен также пароводяной метод (институт Механобр). Процесс осуществляется в вертикальных автоклавах, в которые пускается снизу пар.²

¹ Eng. Min. Journ. Mag. 25, 1929.

² М. А. Менковский. Пароводяные методы выплавки серы из руд. Технология серы, ч. II.

Как показывает практика, процесс переработки на серу пароводяным методом концентратов, полученных из различных руд, является неустойчивым. При извлечении серы пароводяным методом из битуминозных концентратов продукт получается загрязненным битумами. Таким образом, пароводяной метод не может быть признан удовлетворяющим всем требованиям рациональной переработки концентратов серных руд различных месторождений, в особенности при применении в нашей серной промышленности, базирующейся в ряде случаев на бедных серой рудах. На основании вышесказанного вопрос о нахождении рациональной методики переработки концентратов являлся весьма существенным.

Особую актуальность этот вопрос приобрел для переработки битуминозных концентратов Алексеевского месторождения.

Направляющим наши первоначальные работы материалом являлись испытания по отделению серы от битумов методом возгонки, произведенные проф. А. А. Свешниковым в лаборатории Самарского химико-технологического института.¹

Описание установки

Для опытных работ Гипрохимом совместно с трестом Средвогсера была предоставлена Институту прикладной минералогии опытная ретортная установка, смонтированная начальником строительства Алексеевского комбината тов. Ф. Г. Крайновым.

Как видно из прилагаемой схемы, в основном установка состояла из чугунной реторты А, обмурованной (рис. 17) в кирпичную кладку, трех холодильников (С, J, H) и сосуда для плавления.

В сосуд для плавления (железный) загружается концентрат. Сосуд для плавления обогревается топочными газами, выходящими после обогрева реторты. Т° его регулируется шибером.

Концентрат нагревается до t° приблизительно 140° , после чего он поступает по трубе к воронке гидравлического затвора, входящего в реторту (из серы). Интенсивность струи концентрата регулируется клапаном.

Через указанный затвор расплавленный концентрат поступает в реторту. В последних опытах (как изображено на рис. 17) для интенсификации процесса возгонки серы при перемешивании концентрата, в реторту была введена механическая мешалка. Устройство ее таково: через сальник в крышке реторты был пропущен круглый вал с приваренными к нему четырьмя гребками. Гребки расположены под некоторым углом, причем два гребка наклонены к концу реторты и к холодильникам и два к передней крышке (для устранения возможности прохождения паров серы через сальник внутрь его вкладывается асбестовый шнур).

Для конденсации серы и битумов, как уже указано выше, имелось три холодильника; I (С) и II (J) соединены между собой последова-

¹ См. отчеты проф. А. А. Свешникова.

тельно и могут подогреваться снизу от отдельных топок К. Третий холодильник Н, как видно из рис. 17, включен параллельно с первыми двумя (этот холодильник предназначен для конденсации битумов до начала возгонки серы).

Все три холодильника могут выключаться при помощи клапанов— M_1 , M_2 и M_3 (на рис. не изображены).

Контроль процесса

При изучении процесса возгонки серы из битуминозных концентратами проводились следующие наблюдения за работой установки:

1) t° замерялась в отмеченных на рис. 17 точках T_1 , T_4 , T_5 . В точках T_1 , T_5 термомпары железо-константановые; в четвертой точке (T_4) термомпары Pt—Rd. В точках T_1 , T_5 термомпары соединялись с гальванометрами на 35 мв—600°; в точке T_4 —с гальванометром на 17 мв—1600°; в точках T_6 — T_8 t° замерялась термометрами на 400°; 2) состав топочных газов, омывающих реторту, определялся анализом в аппарате Ораса; 3) в газах, выходящих из II холодильника (см. его на рис. 17—Н) определялись SO_2 и H_2S .

Данные экспериментальной работы

Вся опытная работа характеризуется нижеследующими группами проведенных опытов:

№ опыта	Характеристика опыта
1	Опробование работы установки на комовой сере (Шор-су 97—98%).
2—3	Опробование установки при работе на смеси комовой серы с просеянным песком и землей.
5	Определение производительности установки на перегнанной рафинированной сере (99,93% S).
4, 12, 13	Испытание процесса возгонки битумов и серы из концентратов по данным режима лабораторных испытаний проф. А. А. Свешникова, т. е. поддержание t° в реторте до 300°—до полного удаления битумов и с последующим поднятием t° до 450—500° для возгонки серы.
	Опыт № 4 проводился при работе с двумя холодильниками J и H, т. е. предварительная отгонка битумов проводилась через те же холодильники (I и II), через которые затем отгонялась сера в опытах 12, 13, для установления загрязненности первых погоннов.
	Предварительная отгонка битумов производилась через третий холодильник, который при подъеме в реторте выше 300° выключался.
Примечание: При проведении оп. № 13 для увеличения теплопроводности в загрузку, помещенную в реторту, была введена решетка из рельс.	
6	Испытание на полноту улавливания выделяющейся серы при уменьшенной загрузке (данные для материального баланса).
11	Испытание качества продукта при работе с холодными холодильниками (сублимация).
15	Выявление влияния на производительность повышения содержания серы в концентрате.

¹ Разделение получаемой продукции на погонны нами сделано совершенно условно для удобства характеристики отдельных стадий изучаемого процесса.

№ опыта	Характеристика опыта
16	Влияние на интенсивность возгонки серы введенным в реторту механического агитатора (гребок).
17	Опыты 16 и 17 велись при медленном движении агитатора ¹ (приблизительно 0,2 м/сек. оп. (№ 18) и при увеличенной скорости движения агитатора (приблизительно 0,5 м/сек.).
18 } 14 } 19 } 10 }	Испытание процесса при одновременной возгонке битумов и серы и фракционировании их лишь при t° конденсации.
	Испытание рафинируемости битуминозной комовой серы (98 ⁰ /о), полученной выплавкой из концентратов в автоклавах.

Полученные в результате опытных работ основные материалы представлены в табл. 9 и 10.

Качество получаемого продукта

Одним из основных вопросов, подлежащих освещению в нашей работе, является вопрос качества продукции, получаемой при непосредственной возгонке концентратов в ретортах, а также получаемой в результате рафинировки комовой битуминозной серы (опыт № 10).

Основными характеризующими товарную серу составляющими являются:

- 1) содержание серы,
- 2) содержание воды (минерального остатка),²
- 3) содержание влаги,
- 4) содержание кислоты (или щелочности),
- 5) содержание мышьяка, селена и пр. и
- 6) содержание битумов, что являлось существенным именно в данном случае для серы, полученной из битуминозной руды.

Для определения серы был принят сульфитный метод, являющийся простым и достаточно точным при массовых определениях. Зола определялась осторожным прокаливанием, влага — осторожным высушиванием в бюксе при 70°. Кислотность (щелочность) — титрованием. Последние компоненты, как второстепенные, определялись не во всех породах.

Мышьяк и селен, поскольку таковых, по данным Механобра, в исходной руде не было, не определялись.

Следует отметить большие трудности при определении битумов в смеси с серой и с карбонатами.

Вследствие ничтожного содержания битумов в продукте эти трудности увеличивались еще более.

Проверив ряд методов, возможных для определения серы и битумов при их совместном присутствии, мы пришли к заключению, что ана-

¹ Можно говорить лишь о приближенных скоростях, так как агитатор приводился в движение вручную.

² В настоящее время нами проводятся специальные испытания по изысканию метода определения битумов, находящихся в сере и серных рудах.

М. А. Меньковский, А. Г. Раттер и Н. А. Шенгунов

Свойства жидких смазочных масел, характеризующихся составом работы

№ по пор.	№№ опытов	Вес нагруженного концентрата в реторту кг	Основная характеристика смазки, дающая для опыта				Отгонка битума				Отгонка серы				Коэффициент извлечения серы из концентрата	Производительность				И еще поговори о всему полученному продукту		
			Сера	Битум	Остаток (вола)	Влага	Продолжительность, часов, мин.	Т° реторта, °С	Т° холодильника (1-ого)	Продолжительность, часов, мин.	Т° реторта, °С	Т° холодильника (1-ого)	Т° реторта, °С	Т° холодильника (1-ого)		Средняя кг/час	За 1-й период кг/час	За 2-й период кг/час	За 3-й период кг/час	1-й период	2-й период	3-й период
1	1	56	Комовая сера				—	—	—	15/00	540	175	—	—	—	21,1	—	—	—	90,3	9,7	—
2	2	190	Комовая сера с маслом и песком				—	—	—	10/55	420	106	—	—	—	3,6	4,3	4,2	2,9	27,2	35,4	37,4
3	3	—	Комовая сера с маслом и песком				—	—	—	26	210	102	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	5	100	Ретортов. сера				—	—	—	2/55	425	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	4	110	66,52	6,07	26	1,46	21	428	155 нм.	11/45	405	196	175	187	95%	—	—	—	—	—	—	—
6	12	92	66,74	0,75	32,43	—	14/36	358	208 ср.	10/30	450	140	167	115	88,7	4	3,5	5,2	3,2	33,3	41,2	25,5
7	13	108	58,72	0,78	20,42	20,08	13/30	900	—	9	440	166	470	30	96,8	2,3	2,5	1,14	—	90	10	—
8	8	100	58,72	0,78	20,42	20,08	6/15	343	—	9/20	430	145	450	117	Не определено	0,7	—	—	—	—	—	—

Пробные опыты

9	9	55	58,72	0,78	20,42	20,08	6/45	230 326 220	—	6/20	410 446 545 140	140 145 140	Не опре- делался	5,4	2,0	3,2	3,4	25,0	33,0	42,0
10	6	40	64,05	3,32	32,58	—	3/45	300 314 400	70 167 167	3/35	410 489 578	190 217 185	Не опре- делался	5,6	—	—	—	100%	—	—
11	11	25	64,05	3,32	32,58	20,08	7/50 2/30	300 362 440	—	1	410 487 490	Холод- ный	После опыта получено из холода и ледника 1,6 кг сублимата, а остальное улетучилось в виде серного цвета							
12	15	33	82,5	0,93	16,51	—	6/15	295 329 330	280 300 275	6/15	500 513 530	200 153 137	—	4,16	8	4,3	1,76	38,0	40,9	21,1
13	16	30	82,5	0,93	16,51	20,08	3	290 331 300	250 278 280	3/45	300 513 440	285 146 175	94,1	3,1	3,5	0,1	—	95,4	4,6	—
14	17	44,3	58,72	0,78	—	20,08	6/30	300 339 312	310 323 335	6	495 553 530	210 172 190	95	2,6	7	2,2	1,75	51,1	16,0	12,7
15	18	88	52,20	4,82	42,98	—	5/15 3/40	160 334 375	—	1/40	420 429 560	125 160 180	Не опре- делался	13,9	19,8	9,6	—	78,7	21,3	—
16	14	94	58,72	0,78	20,08	2	—	300 320 380	260 —	14/30	450 396 450	380 328	97,3	—	—	—	—	Из 1-го холод. 52,6	Из 2-го холод. 47,4	—
17	19	34,5	—	—	—	—	8/30	315 363 475	55 183 115	4	491 460 455	303 220 191	96,1	5	—	—	—	—	—	—
18	10	72 38,5	—	—	—	—	8/50	200 343 475	160 263 175	2	480 485 500	190 189 170	Не опре- делался	10,1	—	—	—	—	—	—
														Почти идентична с нормальной работой рафинированных установок на обмытой (без содержания битумов) комовой сере						
														12,2						

Примечание: Верхние цифры графов 9, 10, 12 и 13 показывают максимальную ° опыта, нижние — минимальную, средние — среднюю по опыту.
1. Приведенные в графе 14 цифры указывают отношение количества оставшейся в воле серы к первоначальному содержанию серы в концентрате. Имевшиеся в янтмах распределения холода и ледника при небольшой поверхности охлаждения допускали значительное выделение серного цвета. В некоторых опытах количество полученной из холода и ледника серы составляло лишь 60—70% от затраженного. Для учета потери в газовой фазе мы, конечно, можем применить данные наиболее благоприятных в этом отношении опытов, которые ведем с малыми затратами (№ 6 и 15). По данным этих опытов, потеря серы в газовой фазе определялась с средним около 10—11%, естественно, в специально сконструированной установке с соответствующим холода и ледника к размерам для серного цвета эти потери могут быть уменьшены.
2. Верхние цифры ° (графы 9, 10, 12, 13) показывают максимальную ° во время процесса растопки. Нижние — максимальную, средние — среднюю (при двух цифрах, верхняя показывает среднюю °).
3. Во время прокаливания опыта № 10 был перерыв в работе, в силу чего данный опыт имеет двойную характеристику — до и после перерыва.
4. Нижние цифры графов 5—6 показывают время полжизни ° до начала выгонки серы, после выдерживания реторты при равномерном подерживании ° для отгонки битумов (указано для некоторых опытов).

№№ опытов	Загрузка					Выгр			
	Колич. загруж. сырц. кг	Сырье, взятое для опы- та кг	Сера из 1-го хо- лодиль- ника кг	Сера из газо- хода кг	Общее колич. получ. серы кг	Зола передней части реторты			
						Кол. кг	Сера %	Битум %	Зола %
4	110	Флоац. концен- трат	48	—	48	6,5	56,73	7,82 орг. соедин.	35,46
—	40	"	20,4	—	20,4	3,8	—	—	—
12	92	"	32,2	9,6	42,0	0,5	82,25	следы	19,75
13	108	"	20,5	—	20,5	4,5	12,95	0,15	порода 86,99
14	94	"	13	11,7	24,7	6	—	—	—
15	20 кг фляграты, 13 кг отстоявшегося концентр.		21,5	3	24,5	—	—	—	—
16	30	Флоац. конц.	11,6	—	11,6	—	72,28	—	—
17	44,3	"	15,7	—	15,7	—	—	—	—
19	34,5	"	20	—	20	—	62,00	орг. соедин. 7,58	30,41
18	88	"	23,2	—	23,2	—	—	—	—

литическая техника нашего времени не обладает исчерпывающей методикой для определения серы и битумов при их совместном присутствии.

Американский метод состоит в совместной экстракции битумов и серы сероуглеродом и в отдельном определении серы весовым способом (BaCl_2), определении золы прокаливанием серы — бромным или сульфитным методом (определение серы с последующим определением битумов по разности и др.).¹ Мы остановились на „сульфитно-экстракционном“ методе определения серы и битумов в известных модификациях, применяемом для определения битумов в сере и серных рудах² (Средне-Волжское отделение ИПМ, трест Средволгсера, Ин-т Механобр, Щелковский хим. завод и другие заинтересованные организации).

¹ По данным института Механобра, анализ золы дал следующие результаты:

	Образец I—I	Образец I—II	Минералог. состав
CO_2	2,98	9,42	
Al_2O_3	1,30	2,48	Известняк (тонкозер- нистый кальцит) Кальцит Гипс Халцедон Глинист. вещества
Fe_2O_3	1,07	1,70	
O_2	0,09	0,10	
CaCl_2	32,16	31,82	
MgO	11,64	9,11	
MnO	следы	следы	
SO_2	5,16	1,58	

² Проф. Никулин, химик Потеряхин и др.

ных балансов

Табл. 10

Углек.				Баланс серы (ориентировочный) в %						
В конце реторты				Колич. неизм. серы в золе в кг	Коэффициент извлечения	Загружено серы в конц.	Получено серы		Остаток серы в золе (средн.)	Неулов. серы в виде серн. цв. та и неучтен. потери
К-во кг	Анализ						Изл-го холод.	Из газоходов и II и III холод.		
	Сера %	Битум %	Зола %							
30,6	—	—	следы	3,7	95	100	65,6	—	5	29
8,9	—	—	—	2,1	92,8	100	80	—	8,2	11
28,5	23,95	—	—	6,9	88,7	100	53	16	11,3	20
12,2	21,88	следы	78,12	2,56	96,8	100	26	—	3,2	70
16,5	8,47	0,35	91,18	1,9	97,3	100	18,8	16,9	2,7	61
—	следы	—	остат. зола	—	100	100	—	—	—	9,9
—	8,44	0,27	91,29	1	94,1	100	56,3	—	4,9	38,8
—	—	—	—	1,5	95	100	52,1	—	5	42,9
2,2	6,67	—	93,3	1,3	96,1	100	60,6	—	3,9	35,5
2,3	—	—	—	0,2	99,6	100	50,6	—	0,4	49

Этот метод не имел еще полного основания для утверждения абсолютной точности даваемых результатов,¹ но во всяком случае он давал нам возможность определить порядок получаемых величин содержания битумов, а также сравнительное их содержание в исходном (до обработки) и конечном продукте.

Определение серы

Для определения серы бралась навеска около 0,5 г, которая помещалась в колбу, снабженную обратным холодильником. Навеска смачивалась небольшим количеством этилового спирта, после чего в колбу приливали 150 см³ 10%-ного раствора сульфита натрия (считая на Na₂SO₃·7H₂O) и кипятили до полного растворения (около 3 час.).

После кипячения содержимое колбы фильтровалось в мерную колбу (на 250 см³), в которую приливалось 10 см³ 40%-ного формалина для связывания сульфита, не вошедшего в реакцию.

Остаток на фильтре промывался горячей водой до исчезновения реакции на гипосульфит (проба на S). По остывании фильтрата содержимое колбы доводилось до метки, после чего 50 см³ раствора отбиралось в эрленмейеровскую колбу, в которую приливалась

¹ Возможность растворения битумов в сульфите.

уксусная кислота сначала до нейтрализации (индикатор фенолфталеин), а затем еще 10 см³ 10%-ного раствора CH_3COOH , и титровалось 0,1 н раствором йода (индикатор крахмал) до синего окрашивания.

Определение битумов

Для определения битумов бралось около 5 г серы, кипятилось в 250 см³ 10%-ного раствора сульфита натрия в течение 3 час. Содержимое колбы фильтровалось, промывалось горячей водой до исчезновения реакции на гипосульфит (проба на S). Остаток на фильтре сушился в сушильном шкафу при t° 60—70°. Высушенный остаток помещался в патрон и экстрагировался сероуглеродом в аппарате Сокслета (экстрагировали около 3 час.). Главную массу сероуглерода отгоняли через холодильник, остаток сероуглерода с битумами переносили во взвешенный небольшой бюкс, смывая колбу сероуглеродом. Сероуглерод улетучивался в вытяжном шкафу. Остаток высушивался до постоянного веса при t° , не превышающей 90°.

Результаты анализов получаемого в наших работах продукта сведены в таблицу 11 (стр. 116).

Подводя итог полученным данным, мы можем зафиксировать следующие наблюдения.

В результате проведенных опытных работ оказалось, что, ведя процесс, обуславливающийся режимом опытов (№ 5—9; порядковые, в табл. 9), можно получить хороший продукт; отрицательным же фактором процесса являлась малая производительность реторты, которая при перегонке концентрата была в 5—7 раз ниже, чем при перегонке комовой серы (см. табл. 9).

Таким образом, имея положительные данные в отношении качества получаемого продукта (высокосортной серы получалось около 80% от всей продукции и около 20% более загрязненной десятиными долями процента битумов и золы), мы должны были искать путей интенсификации процесса. Нами были применены следующие усовершенствования:

- 1) введение в реторту теплопроводной решетки, проникающей через слой концентрата (табл. 9, оп. 13);
- 2) предварительное обогащение серой концентрата, поступающего в реторту (табл. 9, оп. 15), или предварительная фильтрация, или предварительное отстаивание концентрата.

Введение в реторту теплопроводной решетки существенного влияния на производительность реторты не оказало. Предварительное обогащение концентрата фильтрацией (через укрепленный на обруче бязевый фильтр) при ориентировочном опробовании показало, что этот процесс может быть применен только при проведении соответствующих испытаний с фильтром специальной конструкции (фильтрпрессы и др.), так как при опробованном нами простом фильтровании (пропущено 38 кг концентрата, из них 20 кг осталось на фильтре и 18 кг прошло через фильтр) получался в фильтрате концентрат с 74% серы, на фильтре же оставался концентрат с 64—65% (исходный концентрат содержал 68%).

Предварительное обогащение концентрата отстаиванием показало несколько лучшие результаты: из 90 кг концентрата, загруженного на 5 час. в цилиндрический отстойник, обогреваемый до 140° , было получено 13 кг 97 %-ной отстоявшейся серы и 77 кг хвостов с содержанием 50%S. Очевидно этот процесс может быть введен в технологический цикл как вспомогательный, но являться основным в схеме он не может.¹

Заметное увеличение производительности (примерно в 5 раз) дало введение в реторту механического агитатора-гребка, который приводился в поступательное движение вручную (см. оп. 16, 17 и 18).

Полученные результаты при работе реторты с гребком позволяют говорить о возможности внедрения данного метода в промышленность. Естественно, что на качество продукта в отношении количества битумов механическая агитация загрузки реторты влияния не оказала; несколько возросла зольность продукта (до 1—2%), что и естественно в условиях перелопачивания при отсутствии каких-либо пылезащитных средств; в специально сконструированной реторте процент зольности может быть, конечно, снижен.

Кроме интенсификации процесса отгонки серы мы провели также ориентировочные опыты в направлении интенсификации процесса и за счет времени отгонки битумов. В этих опытах (14 и 19) процесс проводился без предварительной отгонки битумов (на что требовалось 10—12 час.), а при одновременной отгонке битумов и серы — при t° отгонки серы в $450\text{—}500^{\circ}$ и фракционировании серы от битумов при различной t° холодильников (1-го 300° , 2-го 120°).

В этих условиях в большей своей части (около 80%) также был получен доброкачественный продукт (см. оп. № 14).

Опыт № 10, проведенный для изучения условий рафинировки комовой битуминозной серы (автоклавно), показал хорошие результаты. При нормальной производительности реторты (т. е. отвечающей перегонке других видов комовой серы) был получен продукт с содержанием сотых долей битумов и зольности.

Во время проведения всех вышеописанных работ наблюдалось значительное выделение из отверстий холодильников серного цвета, причем качество его отвечало самым высоким требованиям. Отсюда следует, что процесс можно вести не только для получения черенковой серы, но и для получения серного цвета, комбинируя оба указанных процесса в одной установке.

Выделение H_2S наблюдалось главным образом во время возгонки битумов; содержание H_2S в газах было непостоянным — от десятых долей до 3—5%. В конце возгонки битумов выделение H_2S в большинстве опытов уменьшилось. Заметные количества SO_2 наблюдались

¹ В настоящее время в лаборатории производится изучение условий отстаивания концентратов в зависимости от времени отстаивания и t° . Результаты этих работ будут сообщены отдельно.

Характеристика качества полученной продукции

№№ п/п	№ опыта	№ потока	№ анализа	S %	Битума %	Зола %	Влага %	Щелоч- ность	Примечание
1	2	3	4	5	6	7	8	9	
1	4	I	28	99,74	0,13	0,13	—	—	Кислотности в опробованных образцах не обнаружено
2	4	I	35	99,72	0,08	0,2	—	—	
3	4	II	43	99,9	0,1	—	—	—	
4	4	III	46	99,9	0,01	—	—	—	
5	4	III	48	99,91	0,02	—	—	—	
6	6	I	75	99,92	0,08	—	—	—	
7	8	I	83	—	0,29	—	—	—	
8	8	II—III	90	99,79	0,11	0,1	—	—	Серый цвет. Несколько повышенное содержание битумов в продукции опыта № 12 сравнительно с опытами № 4 и № 13, которые проводились в таких же условиях, очевидно сле- дует отнести за счет механич. по- павших загоря. (плохо прокал. золо- дильники)
9	9	I	118	99,76	0,24	0,61	—	—	
10	10	I	136	99,08	0,09	0,91	—	—	
11	10	—	140	98,96	0,14	0,91	—	—	
12	10	—	141	99,22	0,035	0,74	—	—	
13	10	—	154	99,69	0,15	0,16	—	—	
14	12	—	186	99,6	0,31	0,09	—	—	
15	12	I	187	99,27	0,16	—	—	—	
16	12	—	188	99,79	0,18	0,03	—	—	
17	12	—	189	99,71	0,29	—	—	—	
18	12	—	192	—	0,11	—	—	—	
19	12	II	197	99,38	0,39	0,02	—	—	
20	12	II	200	99,19	0,11	0,7	—	—	
21	12	III	203	98,8	0,31	0,9	0,04	Следы	
22	12	—	204	98,81	0,08	1,11	—	—	
23	13	—	217	98,17	0,16	1,78	—	—	
24	13	—	224	98,77	0,04	1,19	0,074	Следы	
25	13	I—II	226	98,87	0,03	1,10	—	—	
26	13	—	228	99,03	0,01	1,16	0,06	Следы	

Увелич. битуминозности в данной пробе не соответствующее характеру анализов данного опыта, повидающему является случайным.

Пробы 245, 246 и 250 показывают плохую конденсацию битумов в холодильнике, что для очистки серы от битумов является весьма благоприят. фактором.

Колебания в содержании азота в опытах с механич. побудителям следует отнести за счет неравномерного ручного перемешивания загрузки, вследствие чего не наблюдалось определенной закономерности в содержании азота в пробах.

Именно, в некоторых анализах невязки до 100% следует относить за счет неточн. анализа и неучтен. потерь летучих, содержащихся в минеральн. остатке карбоната.

27	13	—	230	99,08	0,15	—
28	13	—	231	98,81	0,06	1,13
29	14	I	236	98,21	0,047	1,54
30	14	"	237	—	0,02	—
31	14	"	238	98,06	Следы	1,94
32	14	"	240	98,32	0,17	—
33	14	"	241	99,18	0,24	—
34	14	"	259	99,02	0,1	0,88
35	14	II	245	96,54	0,19	3,46
36	14	—	246	98,18	0,03	—
37	14	"	250	97,27	0,07	—
38	15	I	251	—	0,12	—
39	15	I	253	98,98	0,025	0,99
40	15	I	254	99,49	0,035	0,47
41	15	II	256	—	0,12	—
42	15	II	258	97,64	0,039	—
43	16	I	263	99,9	0,04	0,06
44	16	II	265	92,23	0,58	—
45	16	I—II	264	94,63	0,12	5,25
46	17	I	271	98,10	0,18	1,72
47	17	I	273	97,49	0,03	2,48
48	17	III	280	98,23	0,2	1,63
49	17	IV	281	97,50	0,03	2,46
50	17	V	282	98,03	0,05	1,92
51	18	I	289	97,72	0,12	2,15
52	18	I	290	93,14	0,08	—
53	18	I	291	96,76	0,35	—
54	18	III	293	96,37	0,05	3,57
55	18	IV	294	95,55	0,02	4,43
56	18	IV	298	95,73	1,7	2,56

в конце и в начале процесса, что и отвечает нормальной работе рафинационных печей;¹ в течение нормального хода процесса выделения SO_2 не наблюдалось.

Выводы

На основе опытов² можно сделать следующие предварительные выводы.

1. Методом фракционной отгонки можно отделить серу от битумов практически с большой полнотой.

2. Отделение битумов от серы возможно производить также фракционной конденсацией.

3. При содержании в концентрате пустой породы в количестве, большем 10—12%, процесс возгонки, вследствие образующегося на дне реторты теплоизолирующего слоя, очень замедляется,³ но при введении в реторту механического побудителя (гребка) эффективность процесса (механическим удалением золы) делается технически рациональной).

4. При плавлении сырого концентрата (содержащего около 20% воды) наблюдается более интенсивное вспенивание его при плавлении, но в общем расплавление как сухого, так и сырого концентрата происходит в достаточной степени спокойно, хотя, конечно, некоторый запасный объем в сосуде плавления должен быть предусмотрен.

В настоящее время, на основе произведенной опытной работы, с учетом всех полученных технологических показателей, Гипрохим (Москва) проектирует механические реторты.

¹ См. главу о рафинации серы в книге Gatto, *Trattamento Mineraburgiko de Minerali di Solfo*, Torino, 1928. —

² Состав бригады: руководитель инж. М. А. Менковский, инженеры А. Г. Ряттер, С. А. Юзько, А. В. Тихонов, А. В. Понятовская, техники-химики А. И. Коргин, В. И. Коргин, Б. А. Каплан, О. А. Торопова, В. Д. Панкова; аналитическая часть обслуживалась Центр. лабораторией Щелковского химзавода и аналитиками ИПМ Д. А. Кисельгоф и В. Н. Зихановой.

³ Испытания велись в горизонтальной цилиндрической реторте; влияния на производительность различных форм реторты в работе не замечалось.

Регенерация серы при коксовании и газификации угля

Г. О. Нусинов

Сера и ее роль в народном хозяйстве

Сера — вещество всем давно и хорошо знакомое. Однако не всем известно, какое большое и разностороннее применение она находит в хозяйстве страны.

Исторически сера появляется в 1154 г., когда китайский военный начальник Вай-Шлинг составил при помощи серы „разрывающуюся“, действующую подобно „огненным копьям“ смесь и успешно применял ее в войне против численно превосходящих его монголов. В 1350 г. немецкий монах Бертольд Шварц привлекает к сере внимание всего мира, введя ее, как составную часть, в черный порох, после чего она на долгое время получает чрезвычайно важное значение в военном деле. Со второй половины XVI столетия серу начинают использовать для получения серной кислоты, сначала в малых масштабах, главным образом для медицинских целей, а с 1740 г., когда вблизи Лондона был выстроен первый сернокислотный завод, — и в промышленном масштабе. До известного выступления Гилля и бр. Пэрра (1835 г.), предложивших заменить серу, как сырье для производства серной кислоты, серным колчеданом, сера служила единственным материалом в сернокислотном производстве, этой базе основной химической промышленности. Вытесненная ныне более дешевым и более распространенным колчеданом, сера для стран, богатых ею, сохраняет, однако, свое значение, так как преимущества ее с производственной стороны очевидны: при сжигании серы получаются газы с большей концентрацией SO_2 , чем при сжигании пиритов, газы эти более чисты, печи проще и меньше. Точно также и в отношении транспорта: сера является более удобным сырьем, чем колчедан. Весьма значительные количества серной кислоты из серы производятся в США, где для этого расходуется значительная часть всей серы, потребляемой в стране.

Кроме производства серной кислоты и черного пороха, сера применяется: для вулканизации каучука и гуттаперчи; для фабрикации сероуглерода, одним из потребителей которого является производство искусственного шелка; в спичечной промышленности; в пиротехнике; для лекарственных целей; для дезинфекции; для производства хлори-

стой серы (из которой, между прочим, получается иприт — нарывной газ, примененный в последней империалистической войне); для изготовления прекрасных красок для хлопчато-бумажных тканей (краска хаки, криогеновая синяя, иммедиальная черная и другие). В весьма больших количествах расходуется сера в качестве инсектисида для борьбы с вредителями растений; с успехом применяется она в качестве добавки к удобрительным тукам; употребляется для военных целей при изготовлении взрывчатых веществ и т. д.

Вышеперечисленные производства и направления использования серы, далеко не исчерпывая всех многочисленных областей ее применения, дают уже сами по себе достаточное представление о той роли, какую играет она в хозяйстве страны. Месторождения же самородной серы природой распределены весьма неравномерно, и для большинства государств сера является предметом импорта.

В СССР естественные серные месторождения довольно многочисленны, но наиболее мощные и богатые из них (Шор-Су, Гаурдак, Кара-Кум) расположены в пустынных и отдаленных частях Средней Азии и отрезаны от удобных путей сообщения, вследствие чего стоимость транспорта чрезвычайно удорожает продукт в местах потребления.

Добыча серы в дореволюционной России была весьма незначительна и, достигнув максимума к 1901 г., составляла всего лишь около 2,5 тыс. т. К 1910 г. добыча совсем прекратилась и вся довоенная потребность России, выражавшаяся в последние годы в 20—25 тыс. т в год, удовлетворялась всецело за счет импорта.

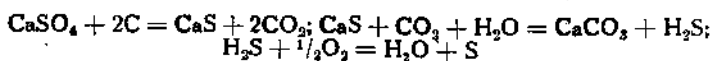
В настоящее время, с общим ростом народного хозяйства, количество потребной серы значительно выше, при чем оно неуклонно из года в год возрастает. Для удовлетворения потребности (при полном отказе от импорта) всемерно развивается разведка и разработка наших серных месторождений. Однако, за счет одной самородной серы трудно удовлетворить всю потребность, — необходимы еще и другие источники.

Источники получения серы

Отсутствие собственной серной базы у целого ряда государств вместе с совершенно понятной нежелательностью пользоваться серой, ввозимой извне, вызвало упорные попытки заменить самородную серу химической, т. е. получать ее из распространенных сернокислых и сернистых соединений.

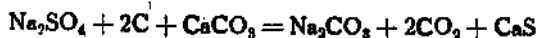
В Германии во время последней войны, отрешавшей ее от основных поставщиков серного рынка — Америки и Италии, развилось производство серы из гипса и тяжелого шпата. Способы эти основаны на следующем. При нагревании измельченного гипса с измельченным углем происходит восстановление сернокислого кальция в сернистый кальций. Последний подвергается обработке углекислым газом, в результате чего образуются углекислый кальций и сероводород, который пропускается в смеси с известным количеством воздуха через особые печи с окисью железа (печи Клауса), где при непол-

ном сжигании сероводорода получается элементарная сера:



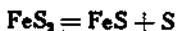
Аналогичный процесс идет при получении серы из тяжелого шпата. Так же как и гипс, тяжелый шпат восстанавливается до BaS , затем действием CO_2 переводится в BaCO_3 и H_2S , из которого получается сера в печах Клауса.

В Англии некоторым распространением пользуется способ получения серы из остатков содового производства по Леблану, основанного, как известно, на реакции:



Сернистый кальций, которого в отвале содержится 20—30%, перерабатывается на серу вышеуказанным методом.

Источником получения элементарной серы служит еще серный колчедан, от которого отщепляется при сухой перегонке половина серы по уравнению:



На основе этой реакции некоторое количество серы получают в Швеции. В печь с серным колчеданом вводят такое количество воздуха, чтобы при сжигании некоторой части пирита получалось тепло, достаточное для разложения остальной массы его и для возгонки серы.

Кроме указанных способов, существуют еще способы получения серы из мирабилита, доменных шлаков и другого разнообразного сырья, в котором присутствует сера в различном состоянии и различном количестве.

Однако, все перечисленные способы добычи серы не дают экономического разрешения вопроса, и большинству государств, не имеющих собственных серных месторождений, приходится импортировать ее в больших количествах. Так, в 1924 г. импорт серы в Германию составлял около 100 тыс. т в год, во Францию — свыше 130 тыс. т, почти столько же в Канаду, в Швецию — 65 тыс. т, в Англию свыше 100 тыс. т и т. д.

В СССР разработано несколько достаточно экономичных способов получения „химической“ серы. Из них способ проф. Н. Ф. Юшкевича уже осуществлен на Урале в довольно большом промышленном масштабе; способ проф. К. Н. Шабалина исследован с хорошими результатами на полувзаводской опытной установке. Не останавливаясь на сущности этих способов и их производственных показателях (см. соответствующие статьи), отметим, что способы эти имеют огромное значение и могут дать весьма большие количества серы. Но еще более мощным и во многом более благоприятным источником серы является сера из промышленных газов.

Рассматривая таковую как мощный источник для удовлетворения потребностей промышленности и сельского хозяйства, никак нельзя забывать о том, что в самом газе сера является большим злом. При-

мевание угольного газа в некоторых отраслях металлургической промышленности вызывает необходимость очищения его от серы, т. к. сера влияет на качество получаемого металла; при употреблении газа для коммунальных целей сера недопустима из гигиенических соображений; в случае предназначения газа для каталитических процессов сера оказывает чрезвычайно неблагоприятное влияние на катализаторы. Наличие серы в газе препятствует применению его для газовых двигателей. Стекольная промышленность, керамическая и ряд других производств предъявляют требования на газ, очищенный хотя бы от главной массы серы. Лишь при применении газа в качестве топлива для обогрева коксовых печей, для сжигания под топками котлов и т. д. сера не вызывает заметных неприятностей в производственном процессе, но, выходя в атмосферу в виде сернистого газа, приносит определенный ущерб растительности и здоровью населения. Наконец, относительно большое количество серы в газе вредно сказывается на газопроводе и аппаратуре.

Выше указывалось, насколько ценным и необходимым материалом является сера и как нежелательна, а подчас недопустима она в газе. Отсюда ясно видно, насколько благодарна задача, сочетающая очистку газа от серы, технически и экономически благоприятным способом — с извлечением серы в свободном состоянии.

Методы извлечения серы из промышленных газов

Сера присутствует в газах в виде различных сернистых соединений: сероводорода, сероуглерода, тиофена, сероокиси углерода и т. д. Подлежащее количество ее (приблизительно 95%) приходится на долю сероводорода, содержание которого в промышленных газах колеблется в среднем между 7 и 20 г/м³. На долю сероуглерода, тиофена и прочих соединений так наз. „органической серы“ приходится весьма небольшое место. Поэтому обычно под „серой“ в газе подразумевают сероводород, к удалению которого стремятся в первую очередь и извлечением которого обычно ограничиваются.

Существуют 3 группы способов очистки газа от сероводорода: 1) без регенерации серы, 2) с регенерацией серы в свободном состоянии, 3) с регенерацией серы в виде сульфата аммония. Как видно из предыдущего, наиболее актуальной на сегодняшний день является 2-ая группа, которая при громадных количествах ежегодно коксуемых и газифицируемых углей может с избытком покрыть весь наш серный дефицит. Краткий обзор „сухих“ и „мокрых“ способов этой группы приводится ниже.

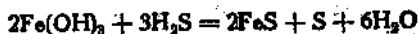
а) Способы сухой газоочистки с регенерацией серы

Из существующих способов сухой газоочистки промышленное применение получали два: так называемый „старый“ способ, по которому газ очищается путем пропускания его через железные, реше-
чугунные, коробки, наполненные той или иной газоочистительной

массой, и „способ активированного угля“, основанный на огромной удельной поверхности и каталитических свойствах последнего.

Оба способа были предложены давно. Первый из них начал развиваться еще в начале прошлого века, вместе с возникновением газовой промышленности и, благодаря технологической простоте и надежности, до сего времени сохранил наибольший удельный вес среди всех прочих методов обессеривания газов. Второй способ, тоже давно известный (предложенный еще в 1879 г. немецким химиком Люто), стал применяться только в последние годы, когда фирма I. G. разработала, изучила и применила его в крупном промышленном масштабе.

При работе по „старому“ способу в качестве газоочистительной массы в большинстве случаев применяется болотная железная руда, смешанная с гашеной известью (для сообщения массе щелочной реакции) и с древесными опилками (для разрыхления ее). При пропускании газа через ящики, наполненные подобной поглотительной массой, сероводород вступает в химическое взаимодействие с гидратом окиси железа и полностью задерживается, согласно реакции:



Однако, внося с течением времени все новые количества сероводорода, газ постепенно связывает все большие количества гидроокиси железа. Эффект поглощения начинает понижаться, и масса должна быть направлена на регенерацию. Для этого она выбрасывается из ящика, рассыпается тонким слоем по полу и по несколько раз в сутки в течение нескольких дней смачивается водой и перелопачивается. Под влиянием кислорода воздуха происходит восстановление гидроокиси железа и выделение элементарной серы, остающейся в регенерированной массе:



Таким образом, одна и та же газоочистительная масса, подвергаясь периодической регенерации, может работать в течение весьма долгого времени, постепенно обогащаясь свободной серой. Масса считается окончательно отработанной, когда содержание серы в ней достигает примерно 40—50%; реакционная способность подобной массы уже низка, — она требует частой регенерации и потому заменяется свежей.

С целью извлечения серы из отработанной газоочистительной массы, последняя обрабатывается сероуглеродом, трихлорэтиленом, бензолом или другими растворителями серы; иногда сера выплавляется горячей водой под давлением. Но переработку отработанной массы на предмет получения серы применяют редко, так как она всегда загрязнена разными трудно удаляемыми примесями, содержащимися в очищаемом газе (остатки смолы, нафталин, дианисные соединения и пр.), и дает продукт низкого качества. Чаще всего отработанная газоочистительная масса направляется на сернокислотные заводы для получения сернистого газа. Однако, недостатком этого вида сырья для сернокислотного производства является большое количество пыли в печах, образующейся при сжигании весьма мелкой по своей структуре отработанной

Не останавливаясь подробно на этом способе сухой газоочистки и его различных видоизменениях, а также оставляя в стороне вопрос о часто практикующейся непрерывной регенерации поглотительной массы, производимой путем примешивания к очищаемому газу некоторого количества воздуха, благодаря чему в очистных ящиках одновременно с очисткой газа протекает частичная активация массы, отметим следующее:

1. В виду того, что реакция между твердой и газообразной фазами протекает медленно, поверхность контакта, а отсюда и сечение очистительного ящика должны быть весьма велики. Если к этому прибавить, что для эффективной работы очистительной установки обычно применяется система из 3—4 последовательно соединенных ящиков, а также если учесть место, необходимое для регенерации огромных количеств отработанной массы и место для хранения свежей, то становится ясно, как велика должна быть площадь, отводимая под газоочистку, и как громоздка должна быть серопоглотительная установка.

2. Большие размеры, и отсюда большая стоимость очистительных ящиков вместе с затратами на сооружение соответствующего здания вызывают необходимость крупных первоначальных капиталовложений.

3. Процесс регенерации отработанной массы, проводимый как вне очистительных ящиков, так и частично внутри их с дополнительной регенерацией извне и, наконец, при одной только регенерации внутри ящиков, требует большого штата рабочих по перезарядке ящиков, при весьма вредных условиях труда.

4. Получение элементарной серы из отработанной газоочистительной массы затруднительно и является дорогим, причем сера получается низкого качества.

Таким образом этот метод газоочистки, не представляющий интереса для серной промышленности, имеет много недостатков и с точки зрения интересов газовой промышленности. А это вызвало в последние годы усиленную тенденцию к развитию других методов, более совершенных.

Второй способ сухой газоочистки состоит в пропускании газа в смеси с известным количеством воздуха сквозь слой активированного угля, находящегося в больших цилиндрических сосудах, — „угольных фильтрах“. При этом происходит окисление сероводорода в серу, которая задерживается в порах угля. Количество поглощенной серы весьма велико и в зависимости от качества угля (его удельной поверхности и каталитических свойств) составляет от 40 до 150% от собственного веса угля.

После насыщения, т. е. когда эффект поглощения H_2S начинает понижаться, уголь регенерируется. Из всех предложенных для этого методов лучшим оказался метод выщелачивания угля теплым раствором сернистого аммония, 1 л которого извлекает до 300 г серы с образованием полисульфидов аммония. При кипячении полученного раствора полисульфиды распадаются на аммиак, сероводород и серу. Аммиак и сероводород улавливаются в поглотительном скруббере

с образованием вновь сернистого аммония, а сера выделяется в свободном состоянии.

Регенерируемый уголь после извлечения из него серы промывается водой, обрабатывается паром и снова идет в цикл процесса, так же, как и регенерированный из полисульфидов раствор сернистого аммония.

Очистка газа от сероводорода по данному способу, как и по предыдущему, полная. Наряду с сероводородом идет поглощение значительной части органических сернистых соединений из газа. Получаемая в свободном состоянии сера достигает 99%-ной чистоты. Выход серы около 95% от общего содержания ее в газе. Установка компактнее, чем при предыдущем процессе.

Недостатком способа является прежде всего необходимость совершенного отсутствия в газе смолистых и смолообразующих примесей, так как при пропускании газа через угольные фильтры они адсорбируются углем, и он весьма быстро становится непригодным. Кроме того препятствием для распространения этого способа является высокая стоимость активированного угля.

Тем не менее данный способ представляется весьма интересным. Наряду с полной очисткой газа от сероводорода, а также от значительной части органических сернистых соединений, этот способ дает высокоценную чистую серу при больших ее выходах. При развитии же рассматриваемого способа в крупных масштабах и попутном широком развитии производства активированного угля стоимость последнего должна значительно снизиться, вследствие чего удешевится и процесс извлечения серы. За границей способ очистки газа углем нашел применение на нескольких весьма мощных установках. У нас он находится сейчас в стадии исследования.

б) Способы мокрой газоочистки с получением свободной серы

Один из существенных недостатков „старого“ способа — громоздкость его очистителей — обуславливается, как указывалось, необходимостью создания большой активной поверхности между вступающими в химическое взаимодействие твердой и газообразной фазами. Кроме того, вследствие постоянного обогащения очистной массы серой, происходит постепенное уменьшение реагирующей поверхности и замедление и без того малой скорости реакции. Таким образом, для устранения громоздкости очистительной установки, помимо вопроса создания должной степени контакта, необходимо обратить внимание и на непрерывное удаление элементарной серы.

Эту проблему разрешает ряд методов мокрой газоочистки.

Достигая большой активной поверхности абсорбента путем взмучивания или растворения его в щелочном растворе и используя свойство взвешенных частиц регенерированной серы пениться, чтобы непрерывно удалять их флотацией, этот процесс газоочистки заменяет громоздкие, требующие соответствующего помещения, сухие очистители обыкновенными скрубберами, устанавливаемыми под открытым

жебом. Это же приводит к целому ряду преимуществ мокрого способа: требование меньшей площади, значительно меньший размер капиталовложений, замена тяжелого физического труда по загрузке, выгрузке и регенерации очистной массы механической работой насосов, получение в непрерывном процессе свободной серы и т. д.

Получаемая при мокром способе газоочистки сера отличается светлосерым оттенком и, главное, исключительно малыми размерами своих частиц, достигающими всего только 1—15 μ . Исключительная дисперсность этой серы, вместе со способностью легко прилипать к растительности, делают ее особо ценным продуктом для агрикультурных целей.

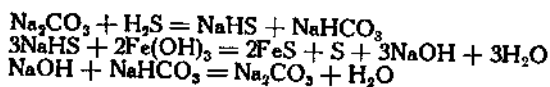
Кроме того, газовая сера, получаемая в ряде методов мокрой газоочистки в весьма чистом состоянии, может найти широкое применение и в промышленности, конкурируя с другими высокоценными сортами серы.

Из предложенных способов мокрой газоочистки (с попутным выделением элементарной серы) промышленное распространение получили за границей четыре способа: железо-содовый и железо-аммиачный, мышьяково-содовый и мышьяково-аммиачный. Не получили пока распространения электролитический процесс Фишера, голландский способ Пти и американский — Джирдлет. По эффективности процесса газоочистки, характеру оборудования и изученности их у нас перечисленные способы группируются таким образом, что первые четыре образуют одну подгруппу, а последние три — другую.

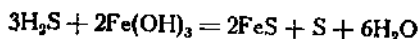
1. Способы: железо-содовый, железо-аммиачный, мышьяково-содовый и мышьяково-аммиачный. Обессеривание газа по методам данной подгруппы протекает в обычных скрубберах, куда снизу подается газ, а ему в противоток, сверху — поглотительная жидкость.

В железо-содовом способе она представляет собой слабый раствор кальцинированной соды, в котором взвешено небольшое количество гидрата окиси железа.

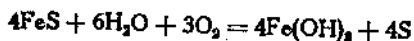
Промывка газа сопровождается следующими химическими реакциями:



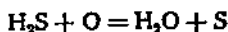
Суммируя эти уравнения, находим, что в вытекающем из скруббера растворе находятся сернистое железо и свободная сера:



Как при старом сухом способе регенерация отработанной газоочистительной массы, так и при мокром способе активация отработанной поглотительной жидкости производится продуванием воздуха. Воздух окисляет сернистое железо, превращает его вновь в гидроксид и выделяет элементарную серу:

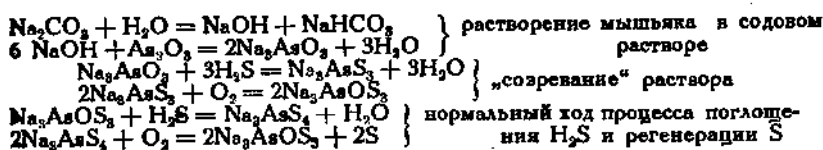


Если сбалансировать весь процесс, то получается следующее простое уравнение:



Из этого уравнения видно, что теоретически никаких затрат материалов — соды и гидрата окиси железа — не происходит и что весь процесс сводится к окислению воздухом сероводорода. Практически же, наряду с указанными основными реакциями, протекают и побочные, связывающие в неактивные и нерегенерируемые соединения известные количества как соды и железа, так и серы ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, NaCNS , $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ и др.). Количественная оценка этих побочных реакций дана ниже.

При мышьяково-содовом способе поглотительный раствор готовится из белого мышьяка и кальцинированной соды, и процесс, на основе исследований УНИХИМ'а и УХИН'а, характеризуется следующими химическими реакциями:



Кроме приведенных реакций, в процессе частично протекают и побочные реакции, вызывающие образование $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и пр. Однако, здесь развитие этих побочных реакций менее интенсивно, чем при железо-содовом способе, и, следовательно, расход материалов меньше, выход серы — больше.

Железо-аммиачный способ и мышьяково-аммиачный отличаются от описанных содовых способов тем, что вместо соды, в качестве щелочи, применяется аммиачная вода или непосредственно используется содержащийся в газе аммиак.

На рис. 1 приведена схема одной из германских сероуловительных установок, работающих по мокрому способу (Lünen, Harpener Bergbau A.-G.). Ход процесса и тип аппаратуры понятны из рисунка и являются типичными для всех 4 рассматриваемых способов. При аммиачных процессах прибавляется еще один аппарат — кислотный промыватель, в котором находится серная кислота и где задерживается аммиак, увлекаемый воздухом при регенерации отработанного раствора.

Степень очистки газа по способам данной подгруппы составляет 97—99% удаления H_2S , и остаток его в очищенном газе 0,4—0,0006 г/м³. Отсюда видно, что эффект очистки по мокрому способу может превзойти общеизвестные нормы Бунте, допускающие для бытового газа 0,02 г H_2S в 1 м³ газа. Получающаяся же обычно меньшая степень очистки объясняется главным образом тем, что последние следы сероводорода извлекаются гораздо труднее. Поэтому, во избежание больших объемов скрубберов и большой интенсивности орошения, часто предпочитают удалять следы H_2S в небольшой дополнительной установке по сухому способу, если требуется полная очистка газа. Такая сухая

доочистка, с одной стороны, дает гарантию в полном извлечении H_2S , а с другой — требует сравнительно небольшой площади, небольших затрат, редких перезарядок и малого штата рабочих.

Расход соды при мокрой газоочистке, колеблясь в зависимости от степени наблюдения за оптимальным ходом процесса, а также от содержания в очищаемом газе HCN , составляет по железно-содовому способу 0,3—0,8 кг на 1 кг выделенной серы и приблизительно 0,1—0,2 кг — по способу мышьяково-содовому.

Затрата гидроокиси железа (болотной руды или железного купороса), считая на Fe_2O_3 , составляет при железных способах 0,1—0,2 кг на 1 кг серы, расход мышьяка при мышьяковых способах 0,002—0,003 кг на 1 кг S .

Интенсивность орошения газа, в зависимости от содержания сероводорода в газе, концентрации поглотительной жидкости и желаемого эффекта газоочистки, колеблется между 7 и 15 л на 1 м³ очищаемого газа. Количество воздуха, расходуемого на регенерацию отработанного раствора, составляет 6—7 м³ на 1 кг поглощенного H_2S (при сжатии воздуха до 3—4 ат).

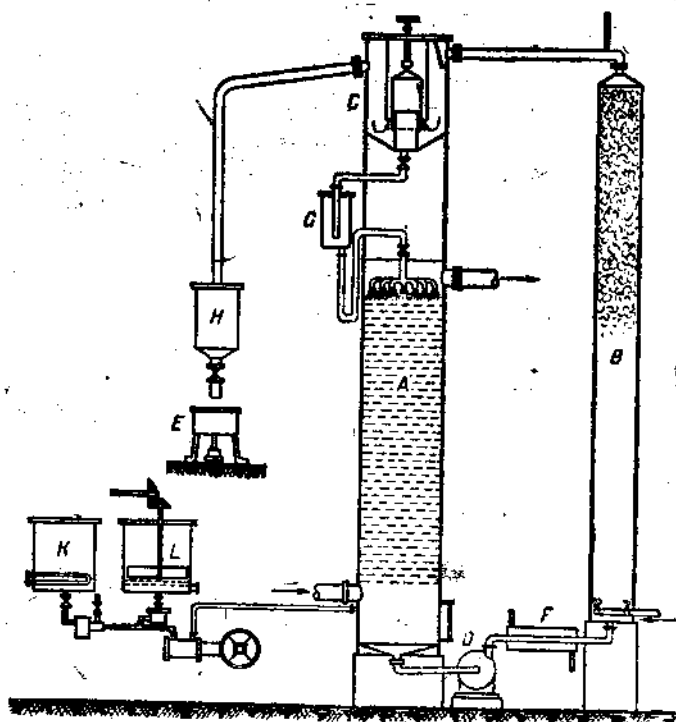


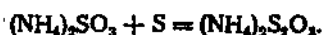
Рис. 1—Схема мокрой серопоглотительной установки с регенерацией элементарной серы. А—абсорбер, В—регенератор, С—флотационное устройство, D—насос, Е—центрифуга, F—подогреватель, G—сборник активного раствора, H—сероотстойник, K и L—банки для приготовления поглотительной жидкости

Количество получаемой элементарной серы, зависящее от интенсивности протекания побочных реакций, связывающих ее в перегенерируемые соединения, составляет при железо-содовом способе приблизительно 75% от всей серы, поглощенной из газа, при аммиачно-железном — приблизительно 85%, при мышьяковых — около 95%.

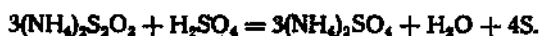
Кроме состава поглотительной жидкости, расходных коэффициентов и выходов серы, существенным различием рассматриваемых способов является качество получаемого продукта — серы.

Наличие в поглотительной жидкости, применяемой в железо-содовом и аммиачно-железном способах, твердых взвешенных частиц гидрата окиси железа приводит к тому, что известная часть их переходит при регенерации отработанного раствора в пенную фазу и при последующей сепарации выделяется вместе с серой, сильно ее загрязняя. Вследствие этого чистота серы, зависящая от тщательности управления процессом флотационного разделения, от удельного веса, тонкости помола и качества $\text{Fe}(\text{OH})_3$, составляет только 75, максимум 85%. Такая сера находит применение на сернокислотных заводах или, благодаря своей исключительной дисперсности, — в сельском хозяйстве. Для получения же чистого, безольного продукта приходится предпринимать специальную очистку серы.

Такой метод разработан обществом угольной техники в Германии. В кратких чертах он состоит в следующем: подлежащая переработке сырая сера обрабатывается сульфитом аммония; сера растворяется и отделяется от железа и других примесей:



Чистый тиосульфатный раствор обрабатывается серной кислотой. Образуется сульфат аммония и свободная сера:



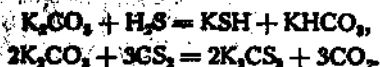
Отделенная сера весьма чиста, а подвергнутая еще однократной перегонке (при желании особой чистоты) превосходит наиболее чистые продажные сорта. Сульфат же аммония перерабатывается на твердую соль.

Украинским углехимическим институтом разработан другой метод рафинировки, на практике еще не проверенный, но по лабораторным данным вполне технически и экономически пригодный. В основу метода положен принцип, по которому извлечение, при обогащении продукта, подвергается не сера, а минеральная составляющая — железо. Последнее легко растворяется в разбавленной серной кислоте, не действующей на серу. Процесс ведется следующим образом: сырая сера обрабатывается серной кислотой; зола растворяется, в осадке — сера; последняя отфуговывается, промывается водой и снимается с центрифуги в виде продукта 97—98%-ной чистоты. Отжатый раствор обрабатывается аммиаком. Сернокислое железо переводится в сульфат аммония и гидрат железа, которые разделяются особым способом. Железо возвращается в цикл абсорбции H_2S , а сульфат присоединяется к общей выработке сульфатного цеха.

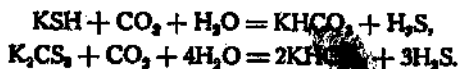
Как указанные, так и другие многочисленные методы очистки серы становятся совершенно ненужными при мышьяковом процессе, при котором циркулирующий раствор не содержит, помимо серы, никаких вредных частиц, и при отфильтровывании дает весьма чистый продукт. Состав его, считая на сухое вещество: S 98—99% As_2O_3 0,1—0,15%. Для дополнительной операции возгонки, получается 100%-ная сера, желтовато-красноватого цвета, в которой мышьяка почти не обнаруживается.

2. Способы Пти, Джирдлет и Фишера. Данная подгруппа способов мокрого сероизвлечения, сочетающая так же, как и первая, очистку газа с выделением серы в свободном состоянии, пока еще не проникла в промышленность в сколько-нибудь крупных масштабах. Способы же эти заслуживают внимания, так как дают отличный эффект газоочистки, свободную серу почти 100%-ной чистоты и выходы, близкие к 100%. Способ Пти, кроме того, по данным заграничной литературы, еще весьма благоприятен с экономической стороны; способ Джирдлет имеет то преимущество, что попутно с H_2S удаляет из газа почти нацело CO_2 , что весьма существенно для многих производств, в частности для промышленности синтетического аммиака; способ Фишера отличается регенерацией вместе с серой другой ценной составной части H_2S — водорода.

По способу Пти газ промывается 15—20%-ным раствором поташа. Благодаря высокой концентрации поглощающего раствора, абсорбция H_2S происходит весьма энергично, газ освобождается от сероводорода более, чем это требуется по нормам Бунте, и в значительной степени освобождается также и от органических серистых соединений:



Вытекающая из газопромывателя отработанная жидкость обрабатывается углекислым газом; выделяется сероводород, который отводится вместе с избытком углекислоты:



Образующийся раствор бикарбоната проходит непрерывной струей через теплообменники и кипяильники, где при нагревании обратно переходит в карбонат, поступающий снова в цикл:



Выделившаяся в регенераторе газовая смесь, состоящая из 17—18% H_2S и, в остальном, из CO_2 , поступает на небольшую сухую очистительную установку, где сероводород поглощается железной рудой обычным сухим способом. Углекислота при этом очищается и вместе с углекислотой из кипяильников возвращается на регенерацию отработанной жидкости.

Последней операцией процесса является экстракция трихлорэтиленом или сероуглеродом отработанной газоочистительной массы,

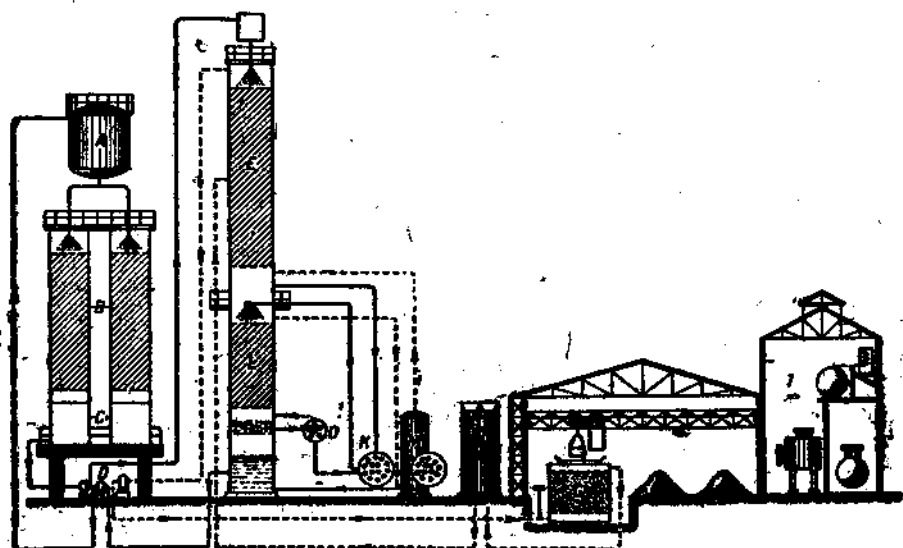


Рис. 2 — Получение чистой серы из газа по способу Пти. А — запорный бачок для поглотительной жидкости, В — параллельно расположенные абсорбторы, С — резервуары для отработанной жидкости, D — насосы, E — насытитель CO_2 , L — отгонка CO_2 и H_2O -паров, O — подогреватель, K — теплообменник, M — холодильник, G — сушилки очистители, T — экстракционное отделение

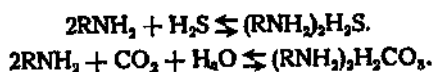
свободной от каких-либо примесей и содержащей до 70% свободной серы. Полученный продукт достигает 99,9%-ной чистоты и выпускается в виде комовой серы или в виде серного цвета.

Расход поташа составляет 2% от количества полученной серы, столько же тратится и экстрагирующего вещества. Потеря углекислоты не происходит.

Схема установки дана на рис. 2.¹

Способ Джирдет во многом близок, по ходу технологического процесса, к способу Пти. Он основан на том, что многие органические основания способны легко и интенсивно поглощать H_2S и CO_2 , образуя при этом комплексные соединения.

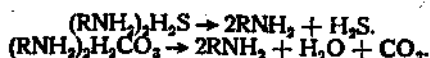
Например:



Комплексные соединения относительно слабых органических оснований малостойки, вследствие чего уже при слабом нагреве указанные реакции начинают протекать в обратном направлении. Поглощен-

¹ Этот способ представлен в промышленности только 1 опытной установкой в Голландии (Маастрихт) и 1 в Германии (Вальденбург).

ные газы выделяются в свободном состоянии, а исходный реагент вновь восстанавливается:



Из ряда органических оснований, исследованных в качестве абсорбентов, наиболее отвечающими назначению оказались ди- и триэтанол-аминны:



которые в виде 50%-го водного раствора и являются поглотительной жидкостью, находящейся в непрерывном кругообороте: абсорбция—регенерация—абсорбция.

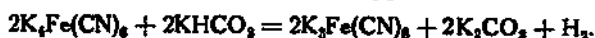
Способ не предусматривает использования отбросных газов H_2S и CO_2 , которое однако вполне возможно. В частности из сероводорода, находящегося в отходящей из регенератора смеси в довольно концентрированном состоянии, можно получать совершенно чистую серу тем же путем, каким получает ее Пти, или в печах Клауса-Чанкса или прочими методами.

Работает по способу Джирдлет пока только одна небольшая опытная установка в Луизвиле (Америка).

Поглотительная жидкость в последнем из рассматриваемых способов данной подгруппы — способе Фишера — представляет собой поташный раствор красной кровяной соли, чрезвычайно быстро и полностью извлекающий из газа сероводород с выделением элементарной серы



Отфильтрованная от серы жидкость поступает на регенерацию, осуществляемую электролитическим путем. Протекающая в электролизере реакция выражается следующим уравнением:



Выделяющийся водород отводится для использования на сторону или поступает в общую газовую сеть, обогащая газ, а регенерированный раствор направляется вновь в процесс.

По данным Мюллера, директора Гамбургского газового завода, где на опытной установке осуществлен способ Фишера, расход материалов в процессе незначителен, аппаратура несложна, обслуживание просто, и на экономику процесса влияют главным образом затраты на электроэнергию. Расход последней составляет от 3 до 4 квч на 1 кг полученной серы, содержащей в промытом состоянии 99% S.

в) Прочие способы газоочистки

Выше указывалось, что кроме рассмотренных способов очистки газа от H_2S (с регенерацией серы в свободном состоянии) существуют способы газоочистки без регенерации серы и с регенерацией серы в виде сульфата аммония. Чтобы установить, какой процесс является объективно лучшим, т. е. лучшим не только с точки зрения

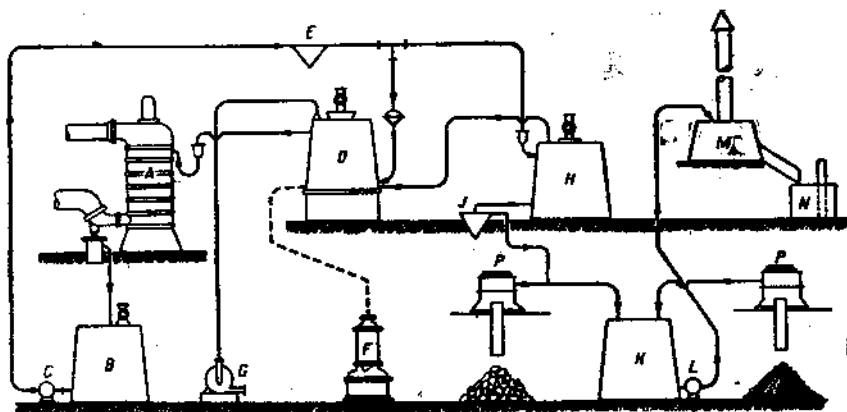


Рис. 3—Схема установки для получения из газа сульфата аммония и элементарной серы по полтинотному способу Фельда. А—газопромыватель, В—чан для отработанного раствора, С—насос, Д—кислотный бак, Е—отстойник для муты, F—печь для получения SO_2 , G—эксгаузер, Н—хлпательник, J—отстойник для муты, М—выпариватель для раствора сульфата аммония, N—кристаллизатор, P—центрофуги для серы и сульфата аммония, K—сборник отжатой жидкости, L—насос

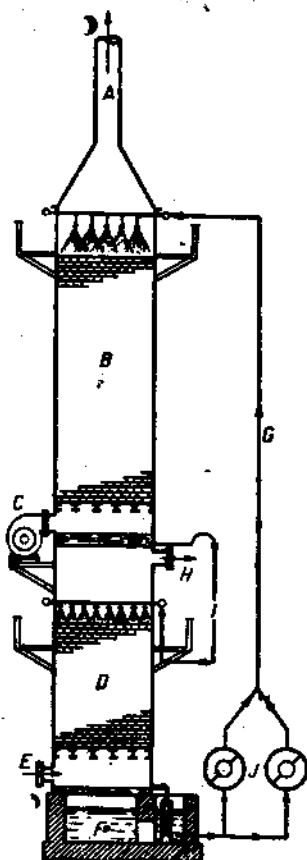
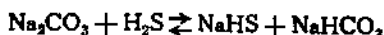


Рис. 4—Схема установки для мокрого серопоглощения по способу "Сиборд". А—выхлоп воздушно-сероводородной смеси, В—регенератор, С—воздушдувка, D—адсорбер, E—впуск серосодержащего газа, F—резервуар отработанной жидкости, G—трубопровод для отработанной жидкости, H—выход очищенного газа, I—сифон для активированного раствора, J—насосы

интересов серной промышленности, но и коксогазовой, следует еще коснуться этих последних двух процессов обессеривания газов.

Модная газоочистка без регенерации серы („Сиборд-процесс“) характеризуется следующей обратимой реакцией:



Технически этот процесс осуществляется таким образом, что газ промывается в скруббере 1—3%-ным раствором кальцинированной соды. Вышеприведенная реакция протекает слева направо, что вызывает поглощение H_2S , т. е. очистку газа. Стекающая из скруббера отработанная жидкость передается на другой скруббер, где продувается воздухом. Направление реакции меняется, что приводит к восстановлению исходного раствора. Сероводород же в смеси с отработанным воздухом выпускается из системы в атмосферу.

Процесс весьма прост, установка компактна и дешева; отравление прилежащей местности выпускаемым наружу сероводородом — крупный недостаток этого способа, если даже и не учитывать полную потерю при этом серы — ценного и нужного продукта.

Переходя к процессам газоочистки с непосредственным получением сульфата аммония, надо отметить следующее:

При обычных способах получения сульфата аммония из аммиака и серной кислоты расход последней составляет приблизительно 0,75 т на 1 т получаемого сульфата. Этот высокий расходный коэффициент дает представление о тех больших затратах на серную кислоту, которые несут при производстве сульфата аммония коксовые и газовые заводы. Некоторой иллюстрацией размера этих затрат может служить следующий пример: в Германии, в одном лишь округе Дортмунд, в 1910 г. на получение сульфата аммония было израсходовано серной кислоты на 8 млн. мар. Кроме того, если раньше добыча аммиака являлась одной из значительных доходных статей коксовых и газовых заводов, то впоследствии положение начало изменяться. В связи с быстрым развитием промышленности синтетического аммиака, его производственная стоимость настолько понизилась, что производство сернокислого аммиака потеряло за границей для коксогазовых заводов свою прежнюю ценность, а для мелких предприятий начало становиться даже убыточным. В заводской же себестоимости сернокислого аммония серная кислота играет существенную роль.

Логическим следствием такого положения вещей явились попытки замены серной кислоты серой, находящейся в неочищенном газе, и попытки непосредственного получения сульфата аммония из газов, содержащих серу и аммиак.

В этом направлении был предложен ряд способов: Фельда, Бургейзера, Бера, I. G., C. A. S. и пр. При несомненном интересе, который заслуживают эти способы, все они сложны и громоздки по количеству протекающих химических явлений, требуют особой и дорого стоящей аппаратуры и достаточно изучены.

Таким образом лучшим процессом обессеривания газов является именно тот процесс, который сочетает газоочистку с регенерацией

серы в свободном состоянии, т. е. интересы коксогазовой и серной промышленности в этом вопросе полностью сходятся.

Из способов газоочистки с регенерацией серы в свободном состоянии на сегодняшний день лучшим является мышьяковый процесс. Осуществленный за границей на крупных заводских установках, он в значительной степени освоен и нашими научно-исследовательскими институтами в лабораториях и на опытных полув заводских установках (УНИХИМ, УХИН, НИОГАЗ, ВНИГИ). На основе имеющихся данных ведется уже проектирование и строительство ряда мощных газоочистительных (серных) установок для Сталиногорска, Березников, Днепропетровска, Алчевска и др., при чем детальные подсчеты показывают, что экономика процесса достаточно благоприятна. Даже если всю стоимость газоочистки полностью отнести на серу, то стоимость последней не превысит 150—200 руб. за 1 т. А так как газ все равно приходится очищать, то извлеченная сера, по существу, является даровым продуктом. Качество же этого продукта, помимо вышеприведенных данных, можно еще, в частности, охарактеризовать следующим заключением Института резиновой промышленности: «сера, полученная из газа мышьяково-содовым способом и возогнанная, по технологическому испытанию почти не отличается от природной серы молотой, и в резиновой промышленности может заменить таковую.

Выводы

Все вышеизложенное можно резюмировать следующим образом:

1. Промышленные газы из огромных количеств ежегодно коксуемых и газифицируемых углей представляют собою весьма мощный источник для получения серы. В то же время наличие сернистых соединений в газе сильно ограничивает его применение.

2. В связи с быстро развивающейся промышленностью синтетического аммиака, органических продуктов и других производств, требующих очищенного от серы газа, количество газа, должествующее подвергаться очистке, велико, и соответственно велико то общее количество серы, от которого так или иначе газ должен быть освобожден.

3. Из существующих способов обессеривания газов лучшими на сегодняшний день являются мокрые способы, попутно выделяющие элементарную серу. Способы эти, перешедшие за границы в крупных масштабах в промышленную эксплуатацию, в значительной степени освоены уже и научно-исследовательскими учреждениями СССР.

4. Тогда как наши основные месторождения самородной серы весьма отдаленны, что сильно удорожает стоимость продукта у мест потребления, — мощные источники дешевой газовой серы, которая может покрыть весь серный дефицит и является побочным продуктом

в процессе вынужденной газоочистки, расположены в целом ряде центральных пунктов страны: на Урале, Украине, Подмосковном районе и т. д.

Перечисленные моменты определяют собою значение вопроса о сере из газов, а также то место, которое должна получить эта сера в плане обеспечения серой народного хозяйства.

Получение серы из коксовых и других промышленных газов

С. Г. Аронов

(Лаборатория сырья Харьковского углехимического института)

Параллельно с ростом и расширением всех отраслей промышленности СССР растут и потребности в сырье, необходимом для их развития. Поэтому изыскание способов увеличения сырьевых ресурсов в нашей стране является одной из наиболее актуальных задач.

Одним из таких важнейших сырьевых продуктов является сера. Трудно полностью перечислить все отрасли промышленности, потребляющие серу, как бумажная, резиновая, текстильная и анилино-красочная и др. Сера потребляется также и военной промышленностью.

Основным же потребителем серы является сельское хозяйство. Здесь сера ценна главным образом потому, что она может быть использована не только в качестве сырья, но и как полноценный готовый продукт для борьбы с вредителями (в качестве инсектицида).

Именно поэтому в предусмотренных планом контрольных цифрах потребления серы на долю сельского хозяйства отводится около 45% всей потребной серы.

Потребление серы неуклонно растет из года в год. Такое положение требует особого внимания к вопросам, связанным с производством и получением серы.

Рассматривая ресурсы и возможности получения серы, можно отметить два основных направления, по которым можно идти для ликвидации дефицита серы:

- 1) получение серы из недр земли — минеральная сера и
- 2) получение серы из разных серусодержащих продуктов — химическая сера.

Наша страна располагает богатыми залежами минеральной серы, но преимущественно в отдаленных районах, и, наряду с развитием и форсированием разработки этих месторождений, следует также изыскать новые методы получения серы, которые сделали бы возможным получение серы в разных пунктах нашего Союза.

Огромные возможности в этом вопросе для нашей страны дает использование серы, находящейся в коксовом газе.

Содержание серы в газах коксобоильных заводов¹

№№ п/п	Наименование завода	Содержание серы в г/м ³			
		Прямой газ		Обратный газ	
		В виде H ₂ S	В органич. соедин.	В виде H ₂ S	В органич. соедин.
1	Сталинский	9,25	1,44	2,61	0,659
2	Новорутченковский	6,93	0,414	3,80	0,275
3	Новосмолянниковский	3,63	0,476	1,20	0,297
4	Новогорловский	16,45	0,695	10,996	0,443
5	Никитовский	21,59	1,17	15,266	0,83
6	Щербиновский	19,116	0,723	11,681	0,439
7	Константиновский	10,538	1,23	10,996 ²	0,579
8	Макеевский	12,923	0,268	11,521	0,189
9	Днепропетровский	14,102	0,429	11,437	0,318
10	Кадиевский	21,373	0,433	19,054	0,298
11	Брянский	8,381	0,302	6,403	0,200
12	Алчевский	20,063	— ³	12,982	— ³
13	Енакиевский 1-й	23,053	0,685	9,807	0,504
14	Енакиевский 2-й	17,889	0,790	14,788	0,661

Выше мы привели таблицу, представляющую собой сводку работ, проведенных Углемехимическим институтом по изучению сернистости коксовых газов на установках Донбасса.

В состав коксового газа переходит значительная часть серы из угля. Сера в коксовом газе находится главным образом, в виде сероводорода (на 90—95%), органические соединения составляют только небольшую часть (5—10%). При значительной сернистости углей, идущих на коксование, содержание сероводорода в газах коксовых печей достигает на многих заводах весьма значительных цифр. Так, в среднем, газ из коксовых печей содержит от 15 до 20 г серы в 1 м³.

При сжигании в топках паровых котлов, в мартенах и т. п. эта сера безвозвратно теряется, переходя в сернистый газ и отравляя окрестности. Кроме того сероводород, содержащийся в коксовом газе, вызывает значительные затруднения в нормальной работе коксохимического завода: проходя через улавливающую аппаратуру, он поглощается в скрубберах, причем около 30% всей серы в газе вымывается таким образом аммиачными и бензольными скрубберными установками. Особенно значительно поглощение сероводорода аммиачными скрубберами, улавливающими основную его часть (90—95%).

¹ С. Г. Аронов. Баланс серы при коксовании угля на заводах Донбасса. Хим. тверд. топ. № 1, 52, 1931.

² Повышенное количество H₂S в обратном газе по сравнению с прямым объясняется тем, что завод работает по сульфатному методу, благодаря чему уменьшаются потери H₂S в газах.

³ Сера в органических соединениях не определялась.

Поглощающийся в аппаратуре коксохимических заводов сероводород загрязняет аммиачную воду и бензол, получаемые на заводах, ухудшает качество поглотительного масла, применяемого для извлечения бензола, и т. п. Коксохимические заводы ведут систематическую борьбу с этими явлениями, затрачивая на это много средств и сил, тогда как проще и вернее было бы очищать газ от сероводорода, одновременно получая серу. Так как при использовании водорода коксового газа для нужд синтеза аммиака или для других промышленных целей газ должен быть очищен от примесей сернистых соединений, то целесообразность извлечения серы из коксового газа становится очевидной.

Харьковским углехимическим институтом проведена работа по изучению разных способов очистки газов от сернистых соединений, с одновременным получением при этом элементарной серы.

Большой интерес представляют, так называемые, „мокрые способы“ очистки газа. Все они в основном заключаются в том, что газ промывается различными растворами, причем сера из газа связывается с жидкостью, откуда может быть выделена либо в виде элементарной серы, либо в виде других сернистых соединений. В виду того, что работы Института имели целью получить дешевую доброкачественную серу, было признано нужным остановиться только на некоторых из „мокрых способов“, и именно на тех, которые дают возможность получения серы в элементарном виде.

Углехимическим институтом проведены работы по проверке некоторых методов получения серы: — железно-содового, железно-аммиачного и методов, основанных на применении мышьяковистых солей.¹ Лабораторные работы Института дали возможность выяснить химизм каждого из этих методов и определили ориентировочные расчетные данные для каждого из них в отдельности. На основании этих работ Институтом сооружена специальная опытная полузаводская установка при Енакиевском коксохимическом заводе (Донбасс). Целью установки являлась проверка всех данных, полученных при лабораторной разработке вопроса и выработка стандартного типа аппаратуры, необходимой для промышленных установок. На этой полузаводской установке УХИН'ом проведено изучение перечисленных выше методов, разработанных в лабораторном масштабе.

Остановимся вкратце на результатах, полученных при работе установки.

В первую очередь был проверен один из наиболее простых способов получения серы из газа — железно-содовый способ. Суть этого способа сводится к следующему: газ промывается слабым раствором соды (0,5%), содержащим небольшое (0,3%) количество гидроокиси железа в суспендированном виде. Такое промывание производится в скрубберах, подобных тем, которые применяются для извлечения аммиака или бензола из газа на коксохимических заводах. При соприкосновении поглотительного раствора с газом сероводород связ-

¹ Результаты этих работ были опубликованы в периодической печати.

Схема описанной полузаводской установки показана на рисунке. При окислении жидкости воздухом в регенераторе протекает значительное количество реакций, причем некоторые из них приводят к образованию таких соединений, из которых сера не может быть выделена обычным путем. Эти соединения связывают кроме серы также и некоторое количество соды. Вследствие этих побочных реакций, а также разных мелких потерь, неизбежных во всяком производстве, приходится время от времени добавлять небольшими порциями некоторые, эквивалентные потерям, количества соды и железа к рабочим растворам для поддержания постоянного содержания обоих реактивов в растворе.

Продувание воздухом приводит еще к выделению серы, которая отходит вместе с получающейся при этом пеной в особые сосуды — отстойники. После отстаивания сера отделяется на фильтре от маточного раствора, возвращающегося обратно в поглощательную жидкость.

Суммируя все сказанное выше о железо-содовом способе, можно вкратце выразить это нижеследующим образом.

Химический железо-содовый способ

I. Основные реакции:

Поглощение H_2S :

- 1) $Na_2CO_3 + H_2S = NaHS + NaHCO_3$,
- 2) $3NaHS + 2Fe(OH)_3 = 2FeS + S + 3NaOH + 3H_2O$,
- 3) $NaOH + NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O$.

Регенерация:

- 4) $4FeS + 3O_2 + 6H_2O = 4Fe(OH)_3 + 4S$,
- 5) $2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$.

II. Побочные реакции:

- 1) $Na_2CO_3 \rightarrow NaCN \rightarrow NaCNS \rightarrow Na_2Fe(CN)_6$,
- 2) $NaHS \rightarrow NaHCO_3 \rightarrow Na_2S_2O_3$.

Оптимальные условия

Na_2CO_3 скруб.	2,37 г/л
" регенер.	4,85 г/л
$NaHCO_3$ скруб.	8,46 г/л
" регенер.	6,19 г/л
$Fe(OH)_3$	2,50 г/л
$Na_2S_2O_3$ скруб.	до 45,0 г/л
$NaHS$ скруб.	0,10 г/л
Уд. в. скруб.	1,040
" " регенер.	1,042
Цвет яндк. скруб.	черн.
" " регенер.	кор.

Расходные коэффициенты

1. Na_2CO_3	0,15 кг	} на 1 кг поглощенной серы
2. Fe_2O_3	0,10 "	
3. Вода	5 м ³	
4. Поглощающий раствор	12 л на 1 м ³ газа	
5. Поглощение H_2S	98—100%	
6. Выход серы при регенерации	70—75% от поглощенной	

Полученная описанным способом сера совершенно не похожа на серу из других источников. Она—светложелтого цвета, с сероватым оттенком, очень влажная (до 40—45% влажности) и исключительно мелка. Специальными исследованиями выяснено, что диаметр частиц такой серы в среднем около 5 микрон; именно поэтому такая сера может быть приравнена к коллоидальной, чем и определяется ее место в серном балансе; вся она целиком может быть отведена для нужд сельского хозяйства.

Готовый продукт содержит довольно значительное количество золы—до 20—25% (на сухое вещество). Зола представляет собой гидроксид железа, увлеченную серой. Такая зольность продукта не вызывает никаких затруднений в применении серы для сельскохозяйственных целей и не мешает использованию ее в некоторых других отраслях промышленности—для вулканизации каучука, бумажной промышленности и пр.

Для иллюстрации пригодности серы для сельского хозяйства представляем ниже отзыв Всеукраинского научно-исследовательского института защиты растений по испытаниям серы, полученной (УХИН'ом) железо-содовым способом.

„1. Сера испытывалась на полях в сухом виде и применялась для опыливания против паутинкового клещика, являющегося наиболее распространенным вредителем технических культур (хлопок, соя, хмель и др.), причем получены следующие результаты: смертность клещика¹ на растениях, опыленных указанной серой, приближалась к эффекту, дававшему импортной серой. Необходимо проработать вопрос применения соответствующих добавочных ингредиентов (известь, каолин, и пр.), что даст основание предполагать еще более высокое действие, оказываемое серой, на вредителей. Зола испытанной серы (железо) никакого вредного действия на растения не оказала. Клещик—главный потребитель серы: один из техкультур требует от 15 до 30 кг сухой серы. !

2. Из полученной серы было приготовлено полисульфидное соединение (так называемый серно-известковый отвар). Полученное вещество имеет вид жидкости красно-коричневого цвета и было испытано, как яд контактного действия против сосущих насекомых (типа тлей), которых нельзя отравить мышьяком. При этом оказалось, что в соответствующих дозировках полученное вещество давало 100%-ую смертность тлей без окога или другого вреда для растений. Это дает возможность заменить указанным соединением дефицитные и дорогостоящие контактные инсектициды, применяемые до сих пор, как, например, зеленое мыло, экспортный никотин и т. д. Кроме этого, имеется основание предполагать, что полисульфид кальция из коксобезводной серы может с успехом заменить дефицитный медный купорос, идущий для приготовления „бордосской жидкости“, находящей широкое применение для борьбы с грибковыми болезнями сельскохозяйственных культур методом опрыскивания (для виноградариков).

¹ Клещик—мелкое паукообразное, вызывает появление на растениях ржавых пятен, ведущих к частичному и даже полному усыханию растений.

3. Коксобензольная сера, несомненно, может найти широкое применение в деле дезинфекции овощехранилищ и др. складских помещений против возбудителей гнилей, класени и т. д., от которых гибнут овощи, методом окуривания сернистым газом.

Описанный выше метод получения серы из газа ориентируется на работу с так называемым „обратным“ коксовым газом, т. е. газом, возвращающимся после аппаратуры химического завода на коксовые печи, или для другого практического использования. Такое обстоятельство является отрицательным фактором, несколько снижающим ценность самого метода. Дело в том, что, как уже указано было выше, сернистые соединения поглощаются из газа в аппаратуре химического завода, ухудшая этим отдельные продукты коксобензольного производства и вызывая значительные затраты на дополнительную очистку этих продуктов. Кроме того, естественно, и ресурсы серы в обратном газе будут значительно меньше, нежели в газе до аппаратуры химического завода, так называемом, „прямом“ газе, за счет той части этих соединений, которые поглощаются в процессе работы в аппаратуре.

С целью исправления этого положения и получения возможности извлечь максимальное количество серы из коксового газа, Институтом выработан метод для очистки прямого газа, основанный на том, что в коксовом газе содержится значительное количество аммиака, щелочность которого вполне может заменить щелочность соды в железо-содовом способе. Исходя из этого, заготавливается слабо щелочной аммиачный раствор, не содержащий соды, и в этот раствор вводится гидроокись железа, подобно тому, как это делалось в железо-содовом способе. Прямой коксовый газ промывается этим раствором в аммиачных скрубберах, причем происходит одновременно связывание аммиака и сероводорода. Здесь, также как и в железо-содовом способе, сероводород образует в начале соединения с аммиаком, который в дальнейшем передает свою серу гидроокиси железа, с образованием сернистого железа. Поэтому химизм этой части процесса весьма сходен с химизмом соответствующей части железо-содового способа, с той только разницей, что вместо щелочности соды в данном случае фигурирует щелочность аммиака. Если жидкость, полученную после промывания ею коксового газа, пропустить воздухом, то произойдет окисление сернистого железа, в результате чего выделяется сера в элементарном виде. Таким образом, и эта часть процесса весьма сходна с железо-содовым способом. Регенерированная жидкость после выделения из нее серы может быть вновь направлена для поглощения сероводорода из газа, затем вновь регенерирована и т. д.

Одновременно с сероводородом в данном случае поглощается из газа также и некоторое количество аммиака. Этот аммиак частично выделяется из жидкости в процессе регенерации (при продувании воздухом), частично же остается в жидкости, образуя различные соединения. Аммиак, выделяющийся с воздухом, улавливается в специальной аппаратуре и может быть таким образом утилизирован. Накапливающиеся в жидкости аммиачные соединения после достижения определенной концентрации их в растворе перерабатываются на аммиачных

колоннах, в результате чего получается аммиачная вода идеальной чистоты, так как она будет совершенно лишена сероводорода.

В процессе регенерации продувание жидкости воздухом вызывает образование пены, которая увлекает с собой всю выделяющуюся при этом серу. Эта сера подвергается — для отделения — тем же операциям, какие имеют место при железо-содовом способе, и по своим свойствам несколько не отличается от серы, полученной железо-содовым способом.

Химизм железо-аммиачного способа может быть представлен следующими реакциями:

I. Основные реакции:

Поглощение H_2S :

1. $NH_3 + H_2S = NH_4HS$,
2. $2NH_3 + H_2S = (NH_4)_2S$,
3. $3NH_4HS + 2Fe(OH)_3 = 2FeS + S + 3NH_4OH + 3H_2O$,
4. $3(NH_4)_2S + 2Fe(OH)_3 = 2FeS + S + 6NH_4OH$.

Регенерация:

5. $4FeS + 3O_2 + 6H_2O = 4Fe(OH)_3 + 4S$,
6. $NH_4OH = H_2O + NH_3 \uparrow$
7. $NH_4HS = H_2S + NH_3 \uparrow$
8. $3H_2S + 2Fe(OH)_3 = 2FeS + S + 6H_2O$,
9. См. уравнение 5-е.

II. Побочные реакции:

1. $NH_4HS \rightarrow NH_4HSO_3 \rightarrow (NH_4)_2S_2O_3$,
2. $NH_3 \rightarrow NH_4CN \rightarrow NH_4CNS \rightarrow (NH_4)_2Fe(CN)_6$.

В результате наших работ на Енакиевской опытной серной установке определены оптимальные условия для работы и расходные коэффициенты при эксплуатации.

Оптимальные условия

1. NH_3	6—7 л/л	} Поглощающий раствор
2. $Fe(OH)_3$	2—2,5 л/л	
3. Удельный вес	1,05	
4. Температура	40°	

Расходные коэффициенты

1. Fe_2O_3	0,14 кг	} На 1 кг поглощ. серы
2. Воздух	5 м ³	
3. Поглощающий раствор	7,5 л на 1 м ³ газа	
4. Поглощение	98—100%	
5. Выход серы (при регенер.)	75—80% (от поглощен.)	

Таким образом железо-аммиачный способ дает возможность получения элементарной серы из прямого коксового газа. Это обстоятельство вызывает:

- 1) увеличение ресурсов получаемой серы приблизительно на 30%¹
- 2) получение совершенно чистой аммиачной воды и
- 3) значительное удлинение срока службы поглотительного каменноугольного масла, применяемого для извлечения бензола из коксового газа; это происходит благодаря тому, что поступающий на бензольные скрубберы коксовый газ является уже совершенно очищенным от сернистых соединений, наличие которых оказывает вредное влияние на поглотительное масло, ухудшая его качество.

Описанные выше два метода — железо-содовый и железо-аммиачный — дают возможность получения элементарной серы, загрязненной сторонними примесями (как уже было сказано выше, получаемая при этом сера содержит до 25% золы, представляющей собой гидроксид железа). Так как отдельные отрасли промышленности предъявляют специальные требования к сере в смысле ее чистоты, то становится обязательной рафинировка серы для того, чтобы готовый продукт содержал самое минимальное количество золы.

Для получения такого продукта — чистой серы — можно идти двумя путями: или очищать получаемую серу, или же разработать такой метод, который давал бы возможность непосредственного получения чистого продукта; нами разрешены обе эти задачи.

Метод очистки серы, получаемой из коксового газа железо-содовым и железо-аммиачным методом, разработанный нами, сводится к промыванию сырой серы серной кислотой, в результате чего гидроксид железа переходит в раствор, а зольность серы снижается до 1—1½%.

Наряду с этим Институтом разработан также другой метод извлечения серы, дающий возможность получить ее в чистом виде¹ и основанный на применении мышьяковых солей. Химизм метода заключается в том, что при поглощении сероводорода растворами мышьяковых солей образуются сульфмышьяковые соли, растворимые в щелочном растворе. Если такие сульфосоли будут подвергнуты окислению воздухом, то при этом выделяется часть серы в элементарном виде.

Практически этот способ осуществляется следующим образом: коксовый газ промывается слабощелочным содовым или аммиачным раствором мышьяковых соединений. Промывание газа, как и в предыдущих способах, производится в скрубберах. Образующиеся сульфосоли, как уже сказано было выше, растворимы в щелочной поглотительной жидкости. Благодаря этому жидкость все время остается прозрачной. Стекающий со скруббера раствор, содержащий в себе извлеченную из газа серу, направляется в регенератор, где жидкость подвергается продуванию сжатым воздухом, благодаря чему сульфмышьяковые соли окисляются, выделяя часть серы, а сами переходят при этом в окиссульфмышьяковые соли, также растворимые в щелочной среде. Таким образом, жидкость после регенерации мутнеет только за счет выделения серы. Пена, образующаяся в процессе регенерации, увлекает с собой всю выделяющуюся серу и уносит ее в верхнюю

¹ Опыты на полупромышленной установке проводились совместно с УНИХИМ'ом.

часть регенератора. Отсюда сера направляется в отстойники, после чего она фильтруется так же, как это делалось в разобранных выше методах. Практически возможно получение продукта с минимальной зольностью (1—2%). Зола в данном случае будет представлять собой соединения мышьяка.

Следует отметить, что при этом методе может применяться как сода, так и аммиак; в связи с этим возможна работа мышьяковым способом с использованием щелочности коксового газа (аммиак), как это делается при железо-аммиачном способе. Нами проведена работа по проверке в полувальном масштабе наряду с содовым также и мышьяково-аммиачного метода, причем результаты работы показывают полную пригодность этого метода и даже некоторые его преимущества перед содовым способом. По последним данным из литературных источников можно заключить, что за границей (Америка, Германия) этот метод имеет преимущественное распространение.

Суть химических процессов, протекающих при описанном способе, может быть показана следующими уравнениями (во всех приведенных уравнениях сода может быть заменена аммиаком):

Основные реакции:

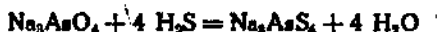
1. Приготовление раствора:



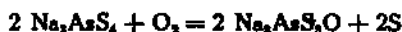
2. Окисление воздухом:



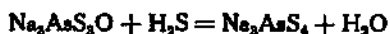
3. Поглощение H_2S :



4. Регенерация и выделение серы:



5. Поглощение H_2S :



Побочные реакции:



Оптимальные условия

1. As_2O_3	5—7 г/л
2. Na_2CO_3	8—9 г/л
3. Удельный вес раствора	1,055
4. Температура	40°

Ниже мы приводим расходные коэффициенты, полученные при работе описанным способом на Енакиевской опытной установке.

Расходные коэффициенты

1. Na_2CO_3	0,10 м	} На 1 кг поглощенной серы.
2. Al_2O_3	0,005 "	
3. Воздух	7 м ³	
4. Орошение газа	15 л на 1 м ³ газа.	
5. Поглощение H_2S	95—97%	
6. Выход серы (при регенер.)	98—99% (от поглощенной).	

Таким образом, при работе на установке получены все расчетные и технико-экономические данные, необходимые для сооружения и эксплуатации заводских установок подобного типа, причем все эти данные уже в настоящее время могут найти себе и находят широкое применение.

Аппаратура, применяемая при всех описанных выше методах „мокрой“ очистки газа, весьма сходна между собой и отличается только в незначительных деталях. Вся аппаратура чрезвычайно проста, не громоздка и не требует больших капиталовложений.

Простота обслуживания установки дает возможность ограничиться небольшим количеством рабочей силы.

Таким образом, проблему получения серы из коксового газа в настоящее время можно считать разрешенной. Данные, которыми мы располагаем в результате цикла проведенных научно-исследовательских работ, дают возможность начать проектирование и сооружение ряда промышленных установок по получению серы. В первую очередь, естественно, следует сооружать такие установки там, где очистка газа от сероводорода требуется технологическим использованием газа; таковы, например, случаи использования газа для целей синтеза аммиака, для коммунальных нужд и т. п. В этих случаях очистку нужно производить с получением элементарной серы. Значительные размеры таких установок, большие количества очищаемого газа при его сравнительно большой сернистости позволяют рассчитывать на возможность получения больших количеств серы на этих установках в качестве бесплатного отхода. Весьма важным является также равномерное распределение этих установок во всех частях Союза, что дает возможность каждому району пользоваться своей серой.

Производство серы следует разворачивать также и на крупнейших действующих и строящихся генераторных установках, газ которых используется для промышленных целей.

За счет развития и роста коксохимической промышленности можно в значительной степени покрыть нашу потребность в сере.

Развитие производства серы, как сказано было выше, должно идти, в первую очередь, по линии сооружения установок при крупных заводах, избыточный газ которых используется для целей, требующих очистки газа от серы.

Развитие и рост производства серы ориентируется преимущественно на коксовый газ. Однако, наряду с этим существуют большие возможности получения серы этим же способом из других промышленных сероводородсодержащих газов, как, например, генераторный, водяной и др. За границей, особенно в Америке, имеется значительное количество таких установок по очистке всех видов промышленных газов с получением серы. Развитие производства серы в этом направлении открывает новые возможности, в значительной мере дополняющие указанные выше данные.

Использование углистых пиритов для производства серной кислоты

И. Б. Маркин и М. А. Гольдфлам

Проблема развития сернокислотной промышленности в СССР тесно связана не только с использованием высококачественного сырья (уральский колчедан, флотационные хвосты), но также и с возможностью применения местных ресурсов в виде углистых пиритов, встречающихся в Центрально-промышленной области (Подмосковный угольный бассейн), на Украине и в некоторых других местах (Урал).

Проблема использования углистых колчеданов представляет часть проблемы экономически целесообразного использования местных источников сырья вообще.

Только в условиях планового хозяйства стало возможным правильно подойти к задаче полного химического освоения такого комплексного сырья, каким является углистый колчедан.

Разрешение этой задачи наметилось более или менее конкретно лишь тогда, когда был поставлен во всей широте вопрос о наиболее полном использовании залежей так называемого низкосортного топлива (например, подмосковного угля).

Цель настоящей работы заключается в том, чтобы дать характеристику положения данного вопроса на настоящем этапе развития химической промышленности СССР в связи с намечаемым планом развития химической промышленности во 2-ом пятилетии.

Но предварительно остановимся на практике использования углистых пиритов в иностранной химической промышленности, поскольку литературные данные позволяют проследить за опытом, имевшим место в этом направлении в некоторых капиталистических странах.

За границей проблемой получения и использования углистых пиритов занимались больше всего в связи с необходимостью обогащения угля для целей его газификации или для получения наиболее чистого топлива. При этом разрешалась не только указанная задача обогащения угля, но и получались в виде побочного продукта пиритные концентраты, представлявшие собой новый источник сырья для производства серной кислоты.

Следует, однако, заметить, что вопрос использования углистых пиритов, как сырья для сернокислотного производства, не имеет в настоящее время как на Западе, так и в Америке актуального

значения, так как углистые пириты, повидимому, призваны там играть роль исключительно вспомогательного сырья, к которому прибегают только в случае недостатка нормального сернокислотного сырья (как, например, в Соединенных Штатах во время мировой войны). То обстоятельство, что такое интересное комплексное сырье, как углистые пириты, слабо утилизируется за границей, может служить примером того, как в условиях частно-капиталистического хозяйства получается значительное недоиспользование естественных богатств.

Прежде чем привести конкретные примеры добычи и методов использования углистых пиритов в заграничной практике, обратимся к количественной и качественной характеристике содержания серы в угле вообще.

Как известно, сера встречается в угле как в каменном, так и в буром в трех формах:

- а) в виде сульфатов щелочноземельных металлов, преимущественно в форме сернокислого кальция;
- б) в виде органических соединений серы;
- в) в виде сернистых соединений металлов, главным образом в форме сульфидов железа (пирит и марказит).

Содержание серы в угле количественно значительно варьирует в зависимости от сорта угля и месторождения, причем процент серы может колебаться даже в пределах одного и того же пласта. В следующей таблице приведены данные о содержании серы в углях различных месторождений.

Сорт угля	Общее содержание S в %
Средне-германский бурый уголь	0,6—2,30
Средне-германский каменный уголь	0,5—1,00
Бурый уголь из Нидерландов	0,4—0,6
Рейнский бурый уголь	0,1—2,0
Богемский бурый уголь	0,3—3,2
Средне-германский брикетированный бурый уголь	1—1,5
Рейнский " " "	1—1,5
Бурый уголь из Иррингаузена	2,5
Брикетированный бурый уголь из Иррингаузена	2,0—3,6
Ангиты из бассейна Миссисипи	14,00—17,3
Боснийский бурый уголь	до 9,0
Рурский каменный уголь	0,5—3,0
Саарский каменный уголь	0,4—1,0
Силезский каменный уголь	0,3—2,0
Саксонский каменный уголь	0,5—2,0
Английский каменный уголь	0,8—3,1
Американский каменный уголь	0,4—11,0
Вестфальский антрацит	0,5
Антрацит из Фришберга	4,1
Английский антрацит	0,7—0,9
Американский " "	0,8—1,1
Богемский " "	1,5

При подсчете запасов серы в угле по тем или иным месторождениям важно не общее содержание серы, а лишь количество пиритной серы, так как только последняя может служить сырьем для получения

сернистого газа, а следовательно, и серной кислоты. Это объясняется тем, что при сгорании сульфатная сера остается без изменения и следовательно не дает образования SO_2 , а сера в форме органических соединений уходит при обогащении вместе с углем. Принимая к тому же во внимание, что содержание серы в угле в форме органических соединений в большинстве случаев представлено сравнительно незначительным процентом, практический интерес для сернокислотного производства приобретает, главным образом, находящаяся в угле пиритная сера.

Пирит, встречающийся в угле, имеет различную структуру: иногда он прорезывает угольную массу в виде очень мелких, едва заметных для глаза крапин или прослоек; в других случаях он имеется в виде более или менее крупных кусков, целых включений, линз и т. п.

Наличие пирита в форме такого рода крупных фракций дает возможность производить отделение его от угля ручной отборкой или путем отсеивания. Однако, весьма часто пирит ассоциирован с углем в виде мелких, более или менее равномерно прорезывающих угольную массу прослоек. Отделение такого рода пирита возможно лишь при помощи процессов механического обогащения или промывки угля, так как при этом пирит, имеющий по сравнению с углем более значительный удельный вес, остается в осадке. Следует отметить, что первый способ, т. е. ручная отборка, не позволяет полностью отделить пирит от угля, так что при применении ручной работы рекомендуется производить последующую промывку.

В среднем, существующие способы дают возможность извлекать около 85% содержащегося в угле пирита.

Месторождения и использование углистых пиритов в капиталистических странах

Как мы уже сказали, за границей углистые пириты эксплуатируются как источник сырья для производства серной кислоты в слабой степени, несмотря на то, что эти пириты после удаления угля отличаются высоким содержанием серы (45—48%). Присутствие мышьяка в пиритах из калифорнийских бурых углей (США) составляет от 0,005 до 0,056%, между тем как в испанском пирите (Рио-Тинто) содержание мышьяка доходит до 0,91%. Получаемый при сжигании углистых пиритов огарок, весьма бедный фосфором, агломерируется или брикетируется обычным способом и дает при плавке очень чистое железо. Отрицательным моментом является сравнительно легкая возможность самовозгорания при хранении углистых пиритов; это особенно нужно иметь в виду при хранении пиритов, полученных ручным способом, так как содержание угля в них относительно значительно.

Фактически использование углистых пиритов для сернокислотного производства, повидимому, имело место до сих пор лишь в Англии и США, причем в США к углистым пиритам обратились во время войны, когда подвоз испанских пиритов был сильно затруднен.

На возможность использования углистых пиритов, как сырья для изготовления серной кислоты, обращено внимание в Польше и во Франции. Относительно других стран сведений по данному вопросу пока не имеется.

Англия. Согласно Лунге, пириты некоторых угольных месторождений Англии (coal brasses) находили известное применение в семидесятых годах прошлого столетия, преимущественно для зажигания колчеданных печей. Углистые пириты также подбрасывались в колчеданные печи для поддержания в них высокой t° , когда последняя по тем или иным причинам начинала падать, так как, благодаря присутствию угля, эти пириты горят лучше и более теплотворны, чем чистые пириты.

Препятствием к применению углистых пиритов для сернокислотного производства долгое время считали образование при сжигании их углекислого газа. Тем не менее, как указывает Лунге, некоторые английские сернокислотные заводы работали на углистых пиритах, сжигая их, с соблюдением известных условий, в обыкновенных колчеданных печах, причем получали весьма чистую Gloverную кислоту.

Углистые пириты применяются на некоторых английских сернокислотных заводах и в настоящее время,¹ например, на заводе Чансе в Oldbury по имеющимся сведениям дают вполне удовлетворительные результаты.

Отмечается, что содержание в печных газах CO_2 , вопреки первоначальному мнению, не отражается неблагоприятно на работе камер, и присутствие в пирите угля в количестве до 8% считается допустимым. Однако, при переработке пиритов с примесью углерода от 10 до 25% в обычных камерных системах наступают нежелательные явления, как-то: слабая концентрация печных газов, снижение производительности камер, образование высокой t° , увеличение расхода азотной кислоты. По мнению Везера, применение более усовершенствованных методов, как, например, работа на башенной системе — является путем к возможному преодолению этих затруднений.²

Для середины 70-х годов Лунге определял количество добываемых в Англии углистых пиритов в 10 тыс. *т* в год. Сведениями о добыче углистых пиритов в Англии в более позднее время, а также данными о количестве серной кислоты, вырабатываемой в указанной стране из углистых пиритов, мы не располагаем.

Соединенные Штаты. Значительное количество углистых пиритов было переработано в Соединенных Штатах на серную кислоту во время мировой войны.

Усиленный расход серной кислоты, вызванный военными нуждами, способствовал форсированию разработки естественных запасов элементарной серы и выдвинул последнюю на первое место, как источник SO_2 для сернокислотного производства, с другой же стороны,

¹ Br. Waeser. Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, т. 1.

² Metallbörse 3,62 1930.

направил внимание производителей серной кислоты на развитие вспомогательных ресурсов сернокислотного сырья.

В нижеследующей таблице имеются данные о сернокислотной продукции Соединенных Штатов за рассматриваемый период, с указанием количества серной кислоты, выработанной из того или иного сырья (в тыс. *т* моногидрата в округленных цифрах).

Табл. 1

Сырье	1914 г.		1917 г.		1918 г.	
	тыс. <i>т</i>	%	тыс. <i>т</i>	%	тыс. <i>т</i>	%
Сера	62	2,6	1457	32,6	2219,6	48
Пириты:						
а) Испанские	1178	50	1023	22,9	353,4	7,6
б) Местные, в том числе углистые пириты	372	15,8	527	11,8	589	12,7
в) Канадские	186	7,9	310	6,9	341	7,5
Цинковая обманка	310	13,2	806	18,1	744	16,1
Газы металлургических печей	248	10,5	341	7,7	372	8,1
Итого:	2356	100	4464	100	4619	100

В 1915 г. США было добыто 394 124 б. *т* пирита (1 б. *т* = 1016 кг), из них 14849 *т* углистых пиритов.

Последние были получены почти исключительно как побочный продукт при добыче угля.

В связи с актуальным в то время значением углистых пиритов, как дополнительного сырья для производства серной кислоты, Горнозаводское бюро США (U. S. Bureau of Mines) определяло приблизительно возможный размер добычи пиритов в угольных районах США. При этом были лишь учтены возможные запасы углистых пиритов с содержанием серы не менее 40% при общем содержании серы в угле не ниже 1%.

На стр. 154 приведен результат этого подсчета.

Указанное количество пиритов (1,4 млн. *т*) соответствует около 500—600 тыс. *т* серы. Потребление серы сернокислотной промышленности США составляло в 1930 г. около 1 млн. *т*. Пирит, как сырье для производства серной кислоты, стоял в США в означенном году на втором месте, и его было израсходовано около 716 800 *т*, из них около 50% импортного пирита. Из этого видно, что в США углистые пириты, как вспомогательный резерв сернокислотного сырья, могут играть весьма существенную роль.

Содержание серы в наиболее чистых сортах углистых пиритов калифорнийских месторождений составляет от 48,5 до 50%, а в некоторых продуктах из штата Огайо содержание серы доходит до 51,2%.

направил внимание производителей серной кислоты на развитие вспомогательных ресурсов сернокислотного сырья.

В нижеследующей таблице имеются данные о сернокислотной продукции Соединенных Штатов за рассматриваемый период, с указанием количества серной кислоты, выработанной из того или иного сырья (в тыс. *т* моногидрата в округленных цифрах).

Табл. 1

Сырье	1914 г.		1917 г.		1918 г.	
	тыс. <i>т</i>	%	тыс. <i>т</i>	%	тыс. <i>т</i>	%
Сера	62	2,6	1457	32,6	2219,6	48
Пириты:						
а) Испанские	1178	50	1023	22,9	353,4	7,6
б) Местные, в том числе углистые пириты	372	15,8	527	11,8	589	12,7
в) Канадские	186	7,9	310	6,9	341	7,5
Цинковая обманка	310	13,2	806	18,1	744	16,1
Газы металлургических печей	248	10,5	341	7,7	372	8,1
Итого:	2356	100	4464	100	4619	100

В 1915 г. США было добыто 394 124 б. *т*. пирита (1 б. *т* = 1016 кг), из них 14 849 *т* углистых пиритов.

Последние были получены почти исключительно как побочный продукт при добыче угля.

В связи с актуальным в то время значением углистых пиритов, как дополнительного сырья для производства серной кислоты, Горнозаводское бюро США (U. S. Bureau of Mines) определило приблизительно возможный размер добычи пиритов в угольных районах США. При этом были лишь учтены возможные запасы углистых пиритов с содержанием серы не менее 40% при общем содержании серы в угле не ниже 1%.

На стр. 154 приведен результат этого подсчета.

Указанное количество пиритов (1,4 млн. *т*) соответствует около 500—600 тыс. *т* серы. Потребление серы сернокислотной промышленностью США составляло в 1930 г. около 1 млн. *т*. Пирит, как сырье для производства серной кислоты, стоял в США в означенном году на втором месте, и его было израсходовано около 716 800 *т*. из них около 50% импортного пирита. Из этого видно, что в США углистые пириты, как вспомогательный резерв сернокислотного сырья, могут играть весьма существенную роль.

Содержание серы в наиболее чистых сортах углистых пиритов индийских месторождений составляет от 48,5 до 50%, а в некоторых продуктах из штата Огайо содержание серы доходит до 51,2%.

Ш т а т

Возможн. годов. добыча
пиритов с содержанием
серы не менее 40% из
угольных копей восточных
штатов США
(в тыс. т.)

Индиана	260
Огайо	235
Иллинойс	225
Пенсильвания	200
Миссури	175
Айова	140
Канзас	12
Теннесси	55
Западная Виргиния	50
Кентуки	25
Мичиган	10

ок. 1 400¹

Основной примесью в этих пиритах является, конечно, уголь, причем в некоторых случаях уголь настолько сильно перемешан с пиритной массой, что переработка такого рода пиритов признана бесполезной. Однако, в 1917 г. на сернокислотных заводах США перерабатывались пириты, отобранные вручную, содержащие серы в которых было ниже 40%. С другой стороны, эксплуатация некоторых месторождений угля в штате Иллинойс была прекращена вследствие слишком обильного содержания пирита в угле.

В среднем американские углистые пириты содержат от 44 до 48% S и от 2,9 до 6,8% углерода.

Изданная в 1917 г. Иллинойским университетом работа Хольбрука по вопросу использования пиритов, встречающихся в бурых углях Иллинойса, содержит довольно подробный очерк природы иллинойских углистых пиритов, методов их добычи и отделения от угля. На этих данных мы и остановимся в дальнейшем.

Отделение пирита от угольной массы не представляло в Иллинойсе значительных затруднений. На некоторых рудниках пользовались ручным способом, отбирая кусковой пирит (lump pyrite) при подаче его в вагонетки в самой шахте, либо на поверхности шахты при просеивании и очистке добытого угля. На открытых разработках бурого угля практиковалась отборка пирита одновременно с погрузкой угля. Эта работа облегчалась тем, что происходила при дневном свете, когда кусочки пирита ясно отличимы.

Однако, более совершенным способом является обработка углистых пиритов на концентрационных и промывательных установках. В результате операции получался, с одной стороны, весьма чистый пирит, а с другой, в качестве побочного продукта, — некоторое количество угольной мелочи.

Промывательная установка в районе Дэнвилль (штат Иллинойс), описанная в свое время в одном американском журнале,² обладала

¹ Подсчитано, что из одних отвалов бурого угля в штате Индиана могло быть извлечено до 100 тыс. т пиритов в год.

² Coal Age 6, 1. 1917.

пропускной способностью в 100 т неочищенных углистых пиритов в течение 10-часового рабочего дня. Из этого количества свыше 50% получалось в виде чистого пирита, остальное — в виде угля.

Отвалы некоторых иллинойских установок по механическому обогащению угля содержали от 4 до 22% серы в форме пиритов, что, по мнению автора работы Хольбрука, представляет собой источник серы, заслуживающий внимания.

Было отмечено, что при хранении на открытом воздухе иллинойские углистые пириты довольно быстро окисляются, а именно, — на поверхности пиритов образуется сернокислое железо в форме белого налета. Последний, однако, в виду своей легкой водорастворимости, может быть удален промывкой материала.

Сепарация пирита от угля на промывательной установке основана на разнице между их удельными весами; пирит имеет более высокий удельный вес (4,7—5,1) по сравнению с удельным весом угля (1,3), благодаря чему он быстро опускается на дно отстойного чана.

Для установления наиболее простого и дешевого типа промывательной установки для сепарации пирита от угля, горновзаводская лаборатория Иллинойского университета провела (1917 г.) серию опытов с разными образцами пиритов. В результате этих испытаний был выработан тип несложного оборудования, дававшего возможность производить сепарацию с получением почти чистого пирита и угля, вполне отвечающего требованиям, предъявляемым к торговому продукту.

В основном схема обработки углистых пиритов, предложенная лабораторией Иллинойского университета, состоит из следующих стадий: 1) дробление сырого пирита, 2) просеивание его, 3) обработка

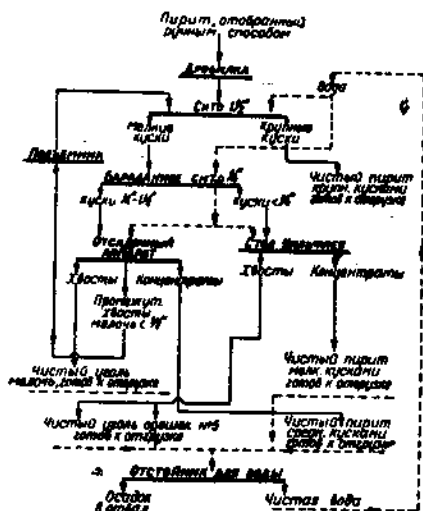


Рис. 1—Схема обработки углистых пиритов

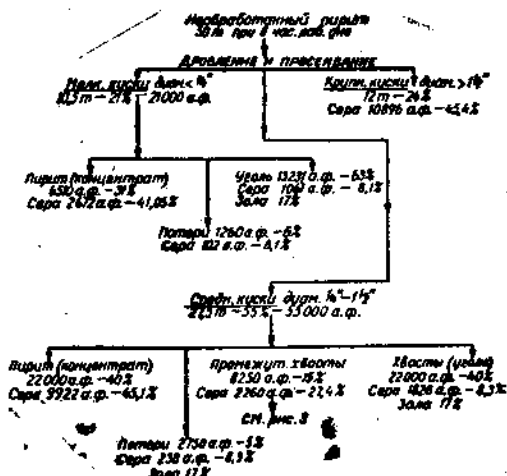


Рис. 2—Материальный баланс обработки углистых пиритов

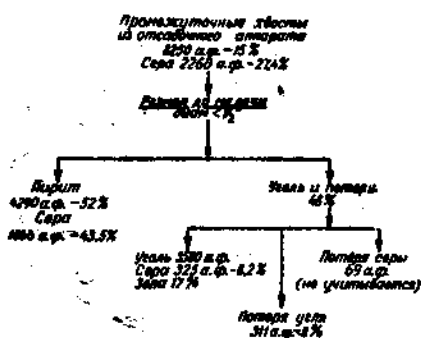


Рис. 3 — Материальный баланс переработки промежуточных хвостов

полученного таким образом материала в концентрационных аппаратах, обычно применяемых для механического обогащения руд.

Опыты Иллинойского университета на лабораторной установке показали, что извлечение пирита из угля составляет 81%, причем получающиеся в результате операции промежуточные хвосты (middlings) снова идут в процесс, что дает увеличение выхода пирита до 87%. Получаемый продукт, с средним содержанием серы свыше 40%, может быть направлен прямо на сернокислотный завод.

Полученный в качестве побочного продукта уголь по своим качествам лишь немного ниже обыкновенной угольной мелочи.¹

Процесс обработки углистых пиритов, рекомендованный лабораторией Иллинойского университета, схематически изображен на рис. 1. Аналогичная схема дана на рис. 2 с указанием выходов в каждой стадии процесса. Такая же схема для обработки промежуточных хвостов показана на рис. 3. Расчет сделан для установки, обладающей пропускной способностью в 50 т сырого отобранного ручным способом углистого пирита при восьмичасовом рабочем дне. Эта мощность, как указывается в цитируемой работе, является вполне достаточной

Расход

50 т необработанного пирита по 1,35 долл.	77,50 долл.
% на капитал и амортизация из расчета 20% в год (при капитальн. затратах в 18 000 долл.)	12 "
Зарплата 5 чел. по 3 долл.	15 "
Ремонт, материалы, текущие расходы	15 "
Энергия 50 л. с.	10 "
	129,50 долл.

Приход

Пирит крупными кусками 24 000 англ. фунт. (45% серы) по 15 цент. за единицу — 6,75 долл. за 1 т	81 долл.
Пирит мелкими кусками 22 000 англ. фунт. (45% серы) по 15 цент. за единицу	74,25 "
Пиритная мелочь 6,510 англ. фунт. (41% серы) по 5 цент. за единицу	20,02 "
Пирит от обработки промежуточных хвостов 4290 англ. фунт. (43,5% серы)	13,09 "
Уголь 35,231 англ. фунт. 1 долл. за 1 т	17,62 "
	205,98 долл.
Расход	129,50 долл.

Доход в день	76,48 "
Доход на 1 т необработанного пирита	1,55 "

¹ E. A. Holbrook, The utilisation of pyrites occurring in Illinois bituminous coal.

для обслуживания одного рудника или даже двух, трех рудников вместе. В работе дан также примерный оперативный баланс (стр. 156) установки по обработке указанного количества углистых пиритов (50 т в 8-часовой рабочий день).

Капитальные затраты на такого рода установку исчислялись в следующей сумме (в условиях, существовавших в 1917 г.).

Общее оборудование	5,600 долл.
Мотор на 40 л. с.	550 "
Отстойник для воды	300 "
Водяной насос	325 "

6,775 или

в круглых цифрах 7,000 долл.

Монтаж всей установки, включая фундаменты, — 50% затрат .	4 000 долл.
Здание и склад для пирита	6 000 "

Всего около 17 000 долл.

На указанной пробной установке работа совершалась в следующем порядке.

Материалом служил отобранный вручную углистый пирит из района Дэвиль (штат Иллинойс). Куски сырого пирита вместе с сопровождающим его углем имели толщину в 6—8 дюймов, при поверхности до 1 кв. фута. Этот материал сперва поступал на дробилку с выходным отверстием диам. около $1\frac{1}{2}$ " (коническая дробилка Гэтса или дробилка типа Блэк). В процессе дробления куски пирита легко отделялись от угля, который получался в виде небольших четырехугольных кусков.

Дробленый пирит, в виде плоских кусков, толщиной до $1\frac{1}{2}$ ", пропускался через вращающееся сито, имевшее отверстия диаметром около $1\frac{1}{2}$ ". В результате просеивания получался чистый пирит в форме кусков, размером минимум $1\frac{1}{2}$ ", с содержанием S свыше 40%.

Выход этого кускового пирита составлял 21% всего первоначального количества материала.

Часть пирита, прошедшая через указанное сито, передавалась на другое вращающееся сито с отверстиями, диаметром около $1\frac{1}{8}$ ", с целью отсева кусков, размером от $\frac{1}{4}$ " до $1\frac{1}{2}$ ". Этот материал передавался затем в двухкамерный отстойный аппарат Гарпа или Дуринга для окончательного отделения пирита от угля, мелочь же, размером ниже $\frac{1}{4}$ ", передавалась на концентрационный стол с той же целью.

Как уже упомянуто, в конечном итоге на описываемой установке извлечение пирита составляло от 81 до 87%. Таким образом, потери пирита составляли от 13 до 19%. Потери угля надо исчислять в размере от 5 до 20%, остающихся в шламе. Используемая вода отводится в сгуститель Дорра и после очистки снова поступает в процесс.

При разработке данного метода имелось в виду главным образом создание типа оборудования недорогого и легко устанавливаемого, которое способствовало бы форсированию добычи углистых пиритов для нужд сернокислотной промышленности.

Данных о количестве углистого пирита, добытого и обращенного на производство серной кислоты, мы не имеем. В определенном объеме этот источник сырья для серной кислоты эксплуатировался в указанный период (1916—1918 г.).

Использование углистых пиритов в США прекратилось или во всяком случае значительно сократилось вследствие того, что в сернокислотной промышленности США, в частности в некоторых восточных штатах, о которых шла речь выше, сера стала доминировать как сырье, благодаря высокосортности и дешевизне.

Германия. Вопрос об использовании содержащейся в угле пиритной серы не ставился до сих пор, насколько нам известно, на практическую почву, хотя число исследований о количестве и характере содержания серы в угле весьма значительно. О значении утилизации этой серы для германского хозяйства упоминает Везер в статье „Серная кислота из угля“. ¹ Указывая на американский опыт в этом деле, Везер говорит по поводу возможности использования угольной серы в Германии следующее: „Едва ли, собственно, имеется надобность доказывать более обстоятельно значение подобных флотационных процессов даже на тот случай, если мыслить их только в применении к переработке отвалов, получению пылевидного угля и брикетированию (в 1928 г. было изготовлено 40,2 млн. т брикетов бурого угля и 4,9 млн. т брикетов каменного угля). Также излишне было бы указывать подробнее и на другие большие преимущества флотационных процессов, вытекающие из того, что именно у богатых серой углей самовоспламеняемость сильно понижена; кроме того, имеются преимущества и с точки зрения гигиены. Еще в 1924 г. на 1 м² больших городов образовывалось не менее 0,069 л SO₂ в сутки (0,0011% по объему), а в дождевой воде Дуйсбурга в марте 1920 г. было установлено наличие 8 г H₂SO₄ на 1 м² поверхности земли и при высоте падения дождя в 100 мм“.

Франция. Во Франции встречаются лигниты, богатые серой, (департаменты Вар, Альп Маритим). Содержание серы составляет около 5%, почти исключительно пиритной. Как источник сырья для сернокислотного производства эти пириты до сих пор не эксплуатировались. В журнале *Le Phosphate et les Engrais chimiques* от 1-го апреля 1932 г. имеется небольшая статья об углистых пиритах Франции; автор этой статьи R. Richan рекомендует обратить внимание на эти пиритные ресурсы, указывая, что один только район Вар и Альп Маритим могут дать около 100 тыс. т углистых пиритов в год.

Польша. Углистые пириты встречаются в Польше в Домбровском угольном бассейне (Верхняя Силезия). Однако, по тем сведениям, которые имеются, ² эти пириты не обладают свойствами, которые делали бы их годными для применения в химической промышленности.

¹ Metallbörse № 3, 1930.

² Die Chem.-Ind. № 23, 360, 1925.

Месторождения и использование углистых пиритов в СССР

Если на примере Западно-Европейских стран и США мы не наблюдаем большого интереса к углистым пиритам наряду с неоправданным интенсивным расходом только чистого серного колчедана, то в условиях планового социалистического хозяйства СССР не может быть иной технической политики, кроме политики комплексного использования всех сырьевых ресурсов, в том числе и углистых колчеданов.

Дореволюционная практика знала использование углистого колчедана лишь в весьма незначительных масштабах. Причины этого обстоятельства заключались в том, что:

1. Разработка и добыча углистого колчедана связана с масштабами разработки и добычи угля там, где эта добыча имела наибольшие размеры и где сравнительно мощное месторождение угля сопровождалось значительным включением углистого колчедана, как, например, в Подмосковном бассейне (б. Тульской, Рязанской и Калужской губ.), — там наблюдалась и отборка колчедана. Но до революции Подмосковский бассейн не приобрел должного развития под давлением конкуренции донецкого угля. Это обстоятельство не могло не повлиять отрицательным образом и на разработку и добычу углистого колчедана.

2. Добыча (т. е. отбор, очистка и пр. обогащение) углистого колчедана до революции не могла развиваться по причинам опять-таки конкуренции как уральского высокосортного колчедана, так и, главным образом, импортного. Поэтому сернокислотные заводы дореволюционной России, находившиеся вблизи портов, работали исключительно на привозном колчедане (испанском, норвежском и др.). До революции слабо использовались даже уральские колчеданы, и, естественно, ничтожна была роль низкосортных углистых пиритов.

Возникшая в 1914 г. мировая война затруднила провоз импортного колчедана и вместе с тем поставила во весь рост проблему использования местных колчеданных ресурсов (главным образом уральских). В то же время возникает интерес и к углистому (подмосковному) колчедану. Однако, разрешение в полной мере вопросов добычи последнего, обогащения и использования в широком промышленном масштабе оттянулось. Лишь в 1924—25 гг., в связи с промышленным и общехозяйственным подъемом СССР, проблеме использования углистого колчедана начали уделять то внимание, которое она заслуживала.

Организованный к этому времени (1924 г.) трест по добыче подмосковного угля — Москоуголь — выпускает первые ощутительные по количеству партии отобранного от угля колчедана. Добыча углистого колчедана представлена по годам в нижеследующей таблице 2 (стр. 160).

Кроме того, как указывает Фокин А. Ф.,¹ и в Донецком каменноугольном районе при сортировке угля отбирался также колчедан, но

¹ Обзор хим. пром. России ч. I, стр. 8.

Табл. 2

Годы	Добыча в центр. районах в т	В % к общей добыче колче- дана в СССР
1908	2131	3,6
1910	3201	5,8
1912	1566	1,4
1913	1448	2,2
1914	371	0,3
1916	6000	2,0
1917	—	—
1924—25	4440	8,8
1928—29	4495	—

этот отбор никогда не достигал значительных количеств. В 1903 г. он достиг 1600 т; содержание серы в отобранном колчедане было около 34%.

Из таблицы 2 видно, что добыча колчедана начала быстро прогрессировать, давая все более ощутительные результаты в восстановительном и реконструктивном периоде.

Останавливаясь на наиболее мощных месторождениях углистого колчедана в Подмосковном бассейне, отмечаем следующую производительность отдельных рудников.

Табл. 3

Рудники	Добыча углистого колчедана в 1924—25 гг. в т	Добыча колчедана в 1928—29 гг. в т	Добыча угля	
			1924—25 гг.	1928—29 гг.
Побединский . . .	1100	1600	—	—
Товарковский . . .	2719	2300	—	—
Цесковский . . .	623	1050	—	—
Итого . .	4442	4950	522 800	1 310 000

Прежде, чем говорить о вопросах снабжения местным колчеданом сернокислотной промышленности, необходимо остановиться на количественной и качественной характеристике ресурсов данного сырья в Подмосковном бассейне, из чего можно затем сделать соответствующий вывод о возможности базироваться на местном колчедане.

Колчедан Подмосковного бассейна является сопровождающей угольные пласты породой. Исключением являются самостоятельные (самородки) образования колчедана, но они относительно невелики. Как общее правило, главная масса колчедана в виде мелких фракций находится в смеси с углем, что влечет за собой ряд осложнений при добыче и обработке.

Количество колчедана, которое можно добыть из угля, находим из следующих расчетов: имеются данные, что в среднем уголь Подмосковного бассейна содержит 3% серы от общего количества угля, считая на воздушно-сухое топливо. При пересчете на колчедан (45% серы) окажется, что последнего имеется в угле:

$$\frac{3 \cdot 100}{45} = 6,6\%$$

Однако, цифру 6,6, исчисленную исходя из общего количества серы в угле (3%), следует уточнить. Вопрос заключается в том, что из серы в угле (3%) значительная часть падает на органическую серу и некоторая часть на сульфатную.

Анализы Тульской лаборатории Мосхимэнергостроя показывают, что содержание промышленной пиритной серы составляет менее 1/2 общего содержания серы в угле (см. табл. 4)

Табл. 4

№№ проб	Серa общ. %	В том числе:		
		Серa пиритн. %	Серa сульфатн. %	Серa орган. %
1	3,43	1,10	1,19	2,14
2	3,51	0,97	0,38	2,16
3	3,23	0,84	0,23	2,16
4	3,67	0,85	0,18	2,64

Сравнивая приведенную таблицу анализов подмосковных углей на присутствие серы с приводимым ниже анализом американских углей¹ (табл. 5), мы видим, что американские угли значительно богаче пиритной серой.

Табл.

Уголь из	Содержание серы в %			
	Общее	Серa пиритн.	Серa сульфатн.	Серa орган.
Тенесси . . .	4,87	3,59	0,11	1,17
Кентукки . . .	0,46	0,13	—	0,33
Иллинойс . . .	1,83	1,04	следы	0,79
Иллинойс . . .	3,51	1,84	—	1,67
Индиана . . .	1,66	0,89	—	0,77

В подмосковном угле содержание серы составляет в зависимости от месторождения, в среднем:

Сталиногорск	3,29%	Щекино	2,26%
Товарково	3,26%	Оболенка	2,59%
Побединка	5,58%		

Среднее содержание пирита в подмосковном угле надо принять в 2,2%. Реальный выход пирита зависит и от метода его добычи. В апреле 1930 г. Мосхимэнергострой произвел обследование ряда шахт, с целью выяснения промышленных запасов колчедана, после чего было установлено, что выход последнего при ручной отборке от угля составил следующие размеры в процентах:

Товарковский рудник	1,68%	Оболенский (Шварц)	0,76%
Побединский	2,53%	Щекинский	2,52%

¹ Артур Ф. Таггар „Руководство по обработке руды“, стр. 35.

Полученные выходы колчедана относятся к необогащенному, и здесь требуется еще пересчет колчедана на 45%. Таким образом, величина возможных запасов колчедана в Сталиногорском районе в значительной степени зависит от метода его получения.

Опыты с сталиногорским углем проводились на Каширской ГЭС. Обычно уголь других районов подвергается обогащению выделением из него колчедана. Последний отбирался до сих пор ручным способом, причем практически удавалось отбирать в среднем 2—2,5% колчедана от веса сырого угля. Уголь же Сталиногорского района не обогащался ручной отборкой колчедана, а поступал на Каширскую ГЭС с естественным содержанием колчедана, исчисляемого обычно в 1%; здесь на станции методом воздушной сепарации колчедан отделялся от угля в количестве, как показывают отчеты, равном 0,5% по весу сырого угля. Остальные 0,5% практически не удавалось выделить.

Таким образом, если считать, что к середине 1931 г. по Сталиногорскому району было разведано около 300 млн. т угля, и что реально можно получить от данного количества угля (по весу) 0,5—0,6% колчедана (необогащенного), то получим цифру возможного запаса колчедана в 1,5—1,8 млн. т.

Запасы разведанных углей к середине 1931 г. по остальным районам (кроме Сталиногорска) исчисляются приблизительно в 150 млн. т; отсюда возможная цифра получения колчедана (необогащенного) равна 2,5—3 млн. т. В таблице 6 приводятся сводка показателей по добыче колчедана всего бассейна.

Табл. 6

Район	Геологич. развед. запасы углей (приблизительно) в млн. т	% возможного отбора колчедана	Колич. возможного отбора колчедана необогащенного в млн. т
Сталиногорский район .	300	0,5	1,5
Остальные районы . . .	150	2	2,5—3,0
Всего по бассейну . .	450	—	4—4,5

Приведенные в таблице цифры характеризуют потенциальные запасы угля, а следовательно, и колчедана. В зависимости от того, каков будет коэффициент использования разведанных запасов угля, определится также и размер реально-возможной добычи колчедана.

В вышеприведенной таблице даны цифры добычи колчедана, считая на необогащенный продукт. Однако, необходимо знать, какое количество колчедана получится, если считать фактическое его количество на стандартный, т. е. 45%-ный. Ниже будет дано специальное освещение вопроса об обогащении колчедана. Сейчас же следует лишь

упомянуть, что в результате опытов Механобра выход пирита-концентрата составляет около 80% первоначальной массы отобранного колчедана. Таким образом, конечные результаты вышеприведенной таблицы представятся в следующем виде (в тыс. т):

Табл. 7

	1932 г.	1933 г.	1934 г.
Чистого колчедана 45% по бассейну	77,5	124,4	138,3
Колчедан 45% с Кашир. ГРЭС	12,0	24,0	24,0
Всего	89,5	148,4	162,3

До сих пор мы рассматривали вопрос о подмосковном колчедане в плоскости количественной оценки. Однако, специфические особенности подмосковного колчедана, залегающего в значительной своей массе не самостоятельно, а находящегося в пластах угля, определяют и качество его. Подмосковный колчедан характеризуется как углистый и не может быть сжигаем в печах без предварительного обогащения. Обогащение необходимо в целях доведения колчедана до надлежащего качества, т. е. максимального снижения процента углерода в пирите.

Вопрос о качестве подмосковного колчедана вплоть до настоящего времени является весьма актуальным. Произведенные технологические исследования привели к выводу, что, после предварительного обогащения и при условии введения в конструкцию печей некоторых изменений для усиления притока воздуха через специальные отверстия, сжигание подмосковного колчедана протекает благоприятно и дает требуемый производственный эффект.

Эти замечания общего характера следует подтвердить более конкретными данными.

Работа по использованию местного колчедана протекала в следующих направлениях:

- 1) изучение лучших методов и средств добычи колчедана,
- 2) опытное обогащение колчедана,
- 3) опытное сжигание колчедана,
- 4) анализ результатов сжигания и практические выводы.

По каждому из перечисленных вопросов достигнуты практические результаты большей или меньшей ценности. Эти результаты сводятся к следующему.

1. Изучение лучших методов и средств добычи колчедана

Как указывалось выше, колчедан Подмосковного бассейна является сопровождающей каменный уголь породой, пронизывающей подчас пласты угля насквозь. С другой стороны, имеется колчедан в виде

довольно крупных кусков, вкрапленных в угольную массу весьма неплотно, отделение которых не составляет большого труда. Однако, попутно с этим, имеются и мелкие фракции колчедана, доходящие до микроскопических зерен. Подобное разнообразие в характере залегания колчедана и его физического строения привело к тому, что существует несколько способов извлечения колчедана из угольной массы, именно:

а) Ручной способ. При этом способе отбор колчедана осуществляется на конвейерном полотне, несущем уголь. Стоя по бокам движущейся ленты, рабочие руками отбирают попадающийся среди угля колчедан, который, благодаря своему блеску, выделяется от кусков угля. Естественно, что рабочие выбирают наиболее крупные куски колчедана, оставляя на полотне мелкие куски, например в 1 см^3 . Кроме того, часть колчедана не отбирается по той причине, что она скрыта в самых пластах угля.

б) При наличии механического обогащения возможно вместо ручной сортировки извлекать пирит или на отсадочных решетках (для крупных сортов) путем отсадки сырого угля, или специально — промывкой хвостов.

в) Для мелко вкрапленных пиритов используются, соответственно, отсадочные решета для мелких сортов или столы.

Отделение колчедана может происходить путем флотации.

Воздушная сепарация измельченного угля применяется на Каширской ГРЭС.

В отношении подмосковного колчедана наиболее широкое распространение получила ручной способ и воздушная сепарация, посредством которых налажена промышленная добыча пирита. Данные о размерах выхода колчедана из угля при этих способах приводились выше.

Другие способы только начинают входить в практику в порядке первых опытов. Почти вся добыча колчедана в Подмосковном бассейне падает на ручной способ отборки и воздушную сепарацию.

2. Обогащение колчедана

Целью обогащения является доведение содержания серы в колчедане до стандарта, т. е. до 45% и, наоборот, снижение доли углерода до минимального размера. Большая примесь угля в колчедане вредна. Во-первых, сгорая, уголь повышает t° в печи, что ведет к быстрой изнашиваемости металлических частей (гребки, вал), во-вторых, сгорание угля в CO_2 ведет к недостатку кислорода в образующейся газовой смеси, что ухудшает процесс переработки сернистого газа в серную кислоту. Поэтому обогащение подмосковного колчедана ставит в первую очередь задачу максимального удаления углистых примесей.

Проблема использования подмосковного колчедана с самого ее возникновения упиралась именно в вопросы обогащения.

а) Методы и орудия обогащения. Существует несколько методов обогащения колчедана, но в основном можно отметить, что наибольшее распространение имеет метод обогащения руды жидкостями (вода, различные эмульсии, флотация). Помимо этого, существует метод воздушного обогащения (воздушная сепарация).

Для целей опытного сжигания колчедана (опыт был необходим для проектирования серноокислотных установок Сталингорского химкомбината) Механобром (Лнгр.) проводилось обогащение партии подмосковного колчедана в количестве 140 т, отобранного на месте добычи ручным способом.

Методика обогащения состояла в следующем:

Материал поступал в дробление до класса 4—0 мм на дробилку Симонса; далее, из всей партии отбиралась проба для химического анализа. С другой стороны, дробленный до 4 мм пирит поступал для концентрации на стол Дейстера, где и обрабатывался с выделением: а) концентрата, б) промежуточного продукта, в) хвостов и шламов.

По всем трем выделениям производились химические анализы на содержание углерода и пиритной серы.

На площадке Сталингорского химкомбината работала обогатительная установка, специально сооруженная для обогащения подмосковного углистого колчедана. Мощность установки составляла 10—12 тыс. т концентрата в год. Дробление колчедана производилось до класса 5—6 мм. Масштабы работы рассчитаны на опытное обогащение.

б) Степень удаления углерода и повышения количества серы. В нашу задачу входит рассмотрение результатов, достигнутых в деле удаления углерода и следовательно повышения количества колчедана. Для того, чтобы провести сравнение между обогащенным и сырым колчеданом, в таблице 8 дается анализ колчедана (необогащенного), отобранного из угля Каширской ГРЭС (методом воздушной сепарации); таблица получена от химлаборатории Мосхимэнергострой в Туле.

Табл. 8

Пробы	Влага	SiO ₂ , нераствор. остаток	Fe	Сера пиритная	Углерод
1	3,19	10,40	33,03	37,90	9,82
2	3,02	8,56	33,52	38,42	
3	2,78	11,28	32,02	36,38	
4	2,99	10,18	33,22	38,10	

С другой стороны, Тульская химлаборатория произвела также анализ обогащенного в Механобре пирита (концентрата), взятого с Токварковского рудника.

Полученные результаты приведены в табл. 9.

Табл. 9

Пробы	Влага	SiO ₂ , нераствор. остаток	Fe	S	C	Дробление мм
1	2,46	1,49	42,03	44,95	6,69	5—0
2	1,55	1,60	40,53	45,10	6,29	3—0
3	1,78	1,48	39,65	44,11	7,96	3—0
4	1,63	3,0	38,50	42,22	7,81	3—0

Эти результаты страдают существенным недостатком: они не дают гарантии в том, что представляют собой средние величины, так как было сделано незначительное количество наблюдений (проб); кроме того, анализу подвергались пробы колчедана, взятые с одного лишь Товарковского рудника.

Как уже указывалось выше, Механобром (Лигр.) была проведена крупная работа по обогащению 140 т подмосковного колчедана. При всех недостатках этой работы мы все же отмечаем здесь большое число анализов, проб, данные о среднем качестве колчедана и т. д. Все это позволяет сделать заключение, что мы имеем дело со средними модульными или близкими к ним величинами.

После проведения работы по обогащению Механобр представил нижеследующую таблицу анализов обогащенного колчедана (см. табл. 13, стр. 168—169).

Цифры, приведенные в таблице, чрезвычайно приближенные, так как являлись в результате ненормальных условий работы по обогащению. Достаточно упомянуть, что 140 т колчедана-сырца обогащались целый год. За это время безусловно происходило окисление серы, следовательно ее уменьшение в колчедане. Тем не менее, мы не обладаем другими столь же полными данными и поэтому принимаем цифры, сведенные в табл. 13, но с указанием на их приближенность.

Конечные результаты обогащения условно сводятся к следующему (табл. 10).

Табл. 10

Продукты	Выход продукта в %	Содержание серы пирит. в %	Содержание углерода в %
Сырой продукт (колчедан)	—	37,3	9,74
Концентрат	60,1	43,2	6,6
Промежуточный продукт	19,4	37,7 ¹	8,3 ¹
Совместно: концентрат и промежу- точный продукт	79,5	43,0 ¹	7,0

¹ Среднее из данных Механобра и ГГРУ.

Как показывает таблица 13, содержание пиритной серы в обогащенном колчедане не достигает все же установленного стандарта, т. е. 45%, и составляет всего лишь 43%. Для сравнения укажем, что анализы подмосковного колчедана проводились и другими организациями, в частности фирмой Крупп.

Проба состояла из колчедана, содержавшего мало пирита, много марказита, землистую коричнеую угольную маассу, немного глинистого андизита и кремнезема. Микроскопическое исследование показало, что глиноподобное вещество пролегалает в колчедане либо тончайшими прожилками, либо же заполняет имеющиеся в колчедане мельчайшие пустоты. Ввиду этого было признано целесообразным, в целях отделения от угля колчедана, испытать материал на его флотационные свойства.

Материал, состоящий в среднем из кусков диаметром в 50 мм, был подвергнут дроблению на дробилке и затем пропущен через валки.

Отобранная проба была затем намельчена до 0,15 мм (соотв. англ. 100 меш).

Средний анализ показал следующие величины:

$$\begin{aligned} \text{Fe} &= 38,90\% \\ \text{C} &= 8,75\% \\ \text{S} &= 45,00\% \end{aligned}$$

Опыт флотации, произведенный с измельченным до 0,15 мм (англ. 100 меш) материалом, дал следующие результаты (табл. 11):

Табл. 11

Продукт	Выход по весу в %	C %	Выход C в %	S %	Выход S в %
Концентрат . . .	87,93	6,11	60,72	49,83	93,56
Хвосты	12,07	28,8	39,28	25,0	6,44
Сырой продукт	100,0	8,85	100,0	46,84	100,0

Так как содержание C в концентрате было еще слишком высоко (т. е. 6, 11%), то последний был подвергнут процессу отмучивания. Полученные при этом продукты, т. е. осадок и шлам, имели следующий характер (табл. 12).

Табл. 12

Продукт	Выход по весу в %	C %	Выход C в %	S %	Выход S в %
Осадок	64,62	4,60	33,59	51,65	71,26
Шламы	23,31	10,30	27,13	44,80	22,90

Таблица анализов продуктов обработки ка. 4—6 мм подм.

№№ проб	Сырой продукт					Концентрат по определению разв.					
	Механобр		ГРУ		Выход	Механобр		ГРУ		ГРУ	
	С	С _{пир.}	С	С _{пир.}		С	С _{пир.}	С	С _{пир.}	С	С _{пир.}
по 10 т											
1	9,7	39,2	10,87	38,66	66,0	7,47	43,9	6,47	44,39	6,69	—
2	11,8	39,6	—	—	68,0	7,08	—	—	43,7	6,53	—
3	13,96	38,54	2,47	39,83	64,0	8,91	40,94	—	43,86	6,73	—
4	8,5	36,1	9,02	42,91	68,0	8,47	45,4	6,35	44,58	7,10	—
5	9,45	32,8	9,0	39,08	67,0	7,79	44,0	6,32	44,48	—	—
6	8,2	31,5	9,17	41,77	61,0	5,28	48,42	5,92	45,68	—	—
7	7,8	39,7	—	—	59,0	5,4	46,76	5,90	44,80	—	—
8	9,05	39,67	—	—	64,0	6,6	43,52	5,58	45,32	—	—
9	—	38,3	—	—	53,0	6,5	43,96	5,57	45,51	—	—
10	—	38,66	—	—	50,0	—	42,96	5,55	45,24	—	—
11	10,1	33,89	10,72	41,12	56,0	5,94	43,8	6,75	45,41	—	—
12	8,84	39,43	—	—	48,0	5,47	43,92	6,88	44,68	—	—
13	—	38,24	—	—	59,84	6,02	42,84	6,42	—	—	—
14	—	36,86	—	—	59,0	5,38	40,59	6,25	—	—	—
140 т средн.	9,74	37,3	9,71 ¹	40,56 ²	60,1	6,6	43,2	6,2 ³	44,8 ⁴	—	—

¹ Среднее — по тем же пробам Механобра = 9,99² " " " " " " = 35,3³ " " " " " " = 6,8⁴ " " " " " " = 44,9 (за исключением 2-ой пробы)⁵ " " " " " " = 7,2

Табл. 13

Угистого пирита на столе Дейстора с указанием выходов

Лабораторий			Промежут. продукт				Совместн. выход конц. пром. предпр.	Содержание С и S по данным				Выход хвост. и шлама
ЦАА	Выход S _{пир.}	Механобр		ГГРУ		Механобр		ГГРУ				
		С	S _{пир.}	С	S _{пир.}	С		S _{пир.}	С	S _{пир.}		
2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
12	—	16,0	8,75	36,78	7,53	40,48	82,0	8,0	40,9	—	—	18,0
22	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
63	{	14,0	10,0	25,09	8,09	42,03	81,5	8,4	41,3	6,63	44,1	18,5
32		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
23	—	28,0	8,9	38,35	—	—	89,0	6,4	45,5	—	—	11,0
35	—	22,0	8,8	38,52	—	—	81,0	6,3	44,5	—	—	19,0
—	—	24,0	8,6	41,5	—	—	88,0	7,1	43,0	—	—	12,0
—	—	38,0	7,09	—	—	—	91,0	6,7	—	—	—	9,0
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	16,6	7,59	39,56	—	—	67,9	—	42,7	—	—	32,0
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	17,0	7,13	40,69	—	—	76,0	—	41,5	—	—	24,0
6,0°	—	19,4	8,3	31,3	7,8	41,1	79,5	7,0	42,2	6,6	43,9	20,5

Комбинированный опыт показывает, что пока еще не представляется возможным путем одной флотации снизить процент С в колчеданном концентрате до желательного уровня, т. е. до 2%.
 В 1927 г. опыты обогащения подмосковного углистого колчедана производила Московская горная академия.

Сводка достигнутых результатов дана в таблице 14.

Табл. 14

№№ опытов	Исходный материал		Выход в %	Концентрат		Извлече- ние пирита	Примечание
	Fe %	S %		Fe %	S %		
27	37,54	41,29	64,8	42,56	46,32	73,4	Серра вычислена по анализам железа при коэф. $1,1 \left(\frac{S}{Fe} \right)$
39	39,92	44,91	82,9	41,74	45,91	87,7	
38	30,01	33,01	57,89	40,48	44,53	78,11	
40	37,71	41,48	79,37	41,77	45,95	87,9	
42	41,29	45,41	90,50	42,18	46,39	92,4	
44	37,8	41,58	66,40	41,52	45,67	72,9	

В таблице представлены цифры, полученные в результате опытов с побединским пиритом, немывтым и дробленным до класса 3,2 мм. Мойка с последующим дроблением увеличивает выход и извлечение концентрата на столах. В приведенной таблице, однако, не нашел отражения вопрос о наличии углерода как в исходном материале, так и в концентрате; ответ на этот вопрос дается в „результативных таблицах“.

Проведенные Московской горной академией опыты в полувальном масштабе с щекинскими и побединскими пиритами происходили в следующем порядке: дробление до 25 мм было исполнено на дробилке Блэка нормальной конструкции; среднее дробление — на нормальной шаровой мельнице Круппа с ситами; мокрая классификация — на трубчатом классификаторе и концентрация — на столе Дрейстера. Данные по обогащению щекинского пирита приводятся ниже в „результативной таблице“ 15.

Табл. 15

Продукт	Выход в %	Анализ			Извлечение по анализу серы
		Fe %	S %	C %	
Исходн. материал	100,0	36,62	41,06	13,83	100,0
Концентрат	78,35	41,12	46,64	5,5	88,99
Промежуточн. прод. со шламов. стола	4,37	30,67	31,47	22,91	3,34
Хвосты со шламов. стола	17,28	77,57	18,22	49,40	7,67

„Результативная таблица“ по побединскому пириту составлена также отдельно. Обогащение велось аналогично предыдущему (см. табл. 16).

Аналогичные опыты были проведены и с товарковскими пиритами. Результаты сведены в таблицу 17.

Табл. 16

Продукт	Выход в %	Анализ			Извлечение по анализу серы
		Fe %	S %	C %	
Исходн. материал	100,0	37,54	42,04	7,56	100,0
Концентрат	81,6	41,77	46,78	5,05	90,79
Промежуточный продукт	3,58	31,81	35,62	8,69	3,03
Хвосты	14,28	15,66	17,54	20,7	6,18

Табл. 17

Продукт	Выход в %	Содержание		Извлечение	
		Fe %	S %	Fe %	S %
Концентрат	67,8	41,02	46,48	71,47	70,93
Средний класс	11,14	39,34	45,16	11,26	11,32
Шламы	21,06	31,92	37,45	17,27	17,75

Таким образом в нашем распоряжении имеется материал для судения о достигнутых результатах по обогащению. Как мы видели выше, опыты проводились:

- 1) Химлабораторией МХЭС'а (в Туле),
- 2) Ленинградским Механобром,
- 3) Фирмой Круппа,
- 4) Московской горной академией (1927 г.).

После того как нами были приведены выше цифровые данные уместно сделать качественную оценку проводившихся работ по обогащению углистого колчедана.

В отношении Тульской химлаборатории нами уже указывалось, что количество взятых ею проб и произведенных анализов не дает оснований утверждать, что лаборатория получала средние цифры, которые можно распространить на весь добываемый колчедан. Тем не менее, в проделанной работе следует отметить точность и тщательность исследований.

Наиболее крупную партию колчедана (140 т) обработал, как указывалось, Механобр (Лнгр.). Вместе с тем мы упоминали и о недостатках проведенной работы. Вкратце они сводятся к следующему:

1. Обогащение велось чрезвычайно долго (свыше 1 года), так как переработка партии колчедана (140 т) явно не соответствовала производственному аппарату Механобра.

2. В связи с затянувшимся сроком обогащения безусловно происходило окисление серы, и таблица, таким образом, дает пониженный процент пиритной серы.

3. Как видно из таблицы, анализ обогащенного Механобром колчедана проводился несколькими организациями: Механобром, Глав-

ным геологическим разведочным управлением, Центральной аналитической лабораторией (ЦАЛ) Ин-та прикладной минералогии, при чем все перечисленные учреждения (как показывает таблица 13) дают самые разноречивые выводы о содержании отдельных компонентов (Fe, S, C). Подобное обстоятельство, помимо всего прочего, свидетельствует о том, что Механобр повидимому не создал в результате обогащения среднего однородного состава партии пирита.

4. Проведя дробление всей партии пирита (140 т) до класса 4—0 мм, Механобр тем самым не выявил других сторон дела, именно не исследовал положения с обогащением при дроблении до других классов (например, 5—0, 3—0) и т. д. Механобр от задач научно-исследовательского характера по выявлению различных вариантов и условий обогащения уклонился в сторону обыкновенной стандартной работы.

5. В результате имевшегося порядка работы Механобра мы не обладаем данными для суждения об оптимальных условиях и средствах обогащения специфического подмосковного углистого колчедана.

Следующей организацией, занимавшейся обогащением подмосковного колчедана, является фирма Крупп (Германия). В результате проведенной работы получались весьма высокие качественные показатели по снижению процента углерода и повышению количества серы в пирите. Обогащение было проведено весьма тщательно и пунктуально, точно также, как и химический анализ (см. табл. 13). Однако, результаты этой работы не могут удовлетворить нас, так как:

1. Обогащению подвергалась незначительная партия колчедана в количестве 10 кг, в результате чего не могут быть выведены средние модульные величины.

2. Дробление колчедана шло до класса 0,15 мм, что и дало высокий эффект в отношении повышения содержания в пирите серы и снижения процента углерода.

Наиболее заслуживает внимания работа по обогащению подмосковных колчеданов, выполненная Московской горной академией.

Обогащению подвергались колчеданы, полученные из углей разных районов, и при том наиболее важных: Побединского, Щекинского, Товарковского. Проведя дробление до класса 3—0 мм, Моск. горная академия добилась результатов, превышающих те, каких достиг Крупп с дроблением до 0,15 мм (в части присутствия углерода).

Ниже мы даем сводную таблицу, характеризующую химический состав пирита-концентрата, полученного перечисленными выше организациями (табл. 18).

На наиболее интересующий нас вопрос — снижение процента углерода в пирите — самый удовлетворительный ответ дает, как видно из таблицы, Московская горная академия. Ее работы по обогащению мы должны признать наиболее удачными: процентное содержание серы в пирите выше, чем намеченный стандарт; удаление углерода проведено в большем размере, нежели достигнуто у Крупп, и значительно превосходит результаты, полученные Механобром и Тульской химлабораторией.

Табл. 18

Организации	Дробление до класса мм	Fe %	S %	C %
Тульская химлаборатория	5,0	42,03	44,95	6,69
	3—0	40,53	45,10	6,29
Метанобр ГТРУ (Ленгр.)	4—0	—	43,2	6,60
Крупн (Германия)	4—0	—	44,8	6,2
Моск. горн. академия (1927 г.)	0,15	—	49,83	6,11
Победийский колчедан	3—0	41,77	46,78	5,05
Шекинский "	3—0	41,12	46,64	5,5
Товарковский "	3—0	41,02	46,48	5,6

Мы перечислили все имевшиеся до сих пор более или менее важные опыты обогащения подмосковного колчедана. В нашем распоряжении имеются цифры, полученные в результате этих опытов. Но вывести суждение о том, насколько достигнутые результаты по обогащению позволяют говорить о возможности сжигания обогащенного колчедана (имеющего химический состав, указанный в таблице), нельзя без опытного сжигания обогащенного подмосковного колчедана. Подобные опыты проводились, и результаты их излагаются ниже.

3. Сжигание углистого колчедана

Вопросы, которые надлежит рассмотреть в данном разделе, сводятся к следующему:

- 1) постановка вопроса о сжигании углистого колчедана;
- 2) существующая практика сжигания углистого колчедана за границей и в СССР;
- 3) допустимая и оптимальная для целей сжигания норма углерода и других примесей в углистом колчедане;
- 4) технологическая и экономическая возможность работы серно-кислотных заводов на местном углистом колчедане.

Постановка вопроса о сжигании углистого колчедана может быть сформулирована следующим образом.

Существующие сернокислотные заводы (контактные, башенные, камерные) функционируют на колчедане, не содержащем примеси углерода. К подобному колчедану приспособлены и технологические процессы (дробление, обжигательные печи, контактные аппараты и абсорбционные установки).

В связи с тем, что ставится вопрос о переходе на сжигание колчедана, содержащего в среднем 6% углерода, возникают трудности следующего порядка:

- а) присутствие углерода повышает t° в обжигательной печи до размеров, угрожающих металлическим частям печи (валу, гребкам),
- б) сгорание угля влечет за собой уменьшение кислорода в печи.

В связи с повышенной t° отходящих газов и уменьшением

в последних кислорода может происходить повышенный расход воды (для холодильников) и азотной кислоты.

Как указывалось выше, добыча углистого колчедана в дореволюционной России имела место главным образом в Подмосковном бассейне. Вместе с тем происходило и сжигание углистого колчедана. Так, например, Тульский завод Гилля был построен для использования местного углистого колчедана, добывавшегося отборкой от подмосковного угля. Сжигание колчедана происходило в ручных печах.

Кроме того на сернокислотном заводе им. Войкова проводилась обжиг углистого колчедана наряду с уральским в ручных печах. К сожалению, у нас не сохранилось письменных данных о сжигании, анализах, результатах и т. д.

В 1931 г. Оргхим произвел работу по выявлению свойств и сжиганию углистого колчедана в механических печах.

Для этой цели было отобрано около 140 т углистого пирита и отправлено в Механобр (Линг.) для обогащения. Результаты обогащения приводились уже выше.

Методика сжигания колчедана состояла в следующем:

- 1) вначале сжигался исключительно уральский колчедан;
- 2) сжигалась смесь уральского и обогащенного колчедана (в пропорции 15% и 85%);
- 3) сжигался также только обогащенный углистый колчедан;
- 4) сжигалась смесь уральского и углистого необогащенного колчедана в разных пропорциях (60% уральск., 40% угл.; 50 и 50%; 60% угл. и 40% уральск.).

При каждом из перечисленных вариантов проводились следующие работы:

- а) учет количества и качества колчедана,
- б) учет количества и качества огарков,
- в) анализировались газы на содержание SO_2 , SO_3 , CO , CO_2 , O_2 , углеводородов, пыли и т. д.,
- г) производилось измерение t° газов по стадиям работы и t° каждого этапа печи и т. д.

Не касаясь деталей выполненных опытов, отметим лишь окончательные выводы, сделанные Оргхимом:

1. Работа камерной системы на смеси подмосковного углистого колчедана с уральским не представляет больших трудностей и при соответствующем режиме вполне допустима на камерных и башенных системах.

2. Работа с углистым колчеданом не сопровождается лишними потерями серы против работы на уральском колчедане.

3. Увеличивается расход азотной кислоты в количествах: при работе на уральском 14,7 кг HNO_3 на 1 т H_2SO_4 ; при работе на смеси 60% углистого обогащенного колчедана и 40% уральского расход HNO_3 составил 19,3 кг; при работе на одном углистом обогащенном — 22,9 кг.

4. Сжигание углистого колчедана сопровождается большим выде-

лением тепла в печах и более высокими t° газов, в особенности в верхних этажах печи.

5. Состав газов при работе на углистом колчедане изменяется главным образом в сторону снижения содержания кислорода за счет образующейся углекислоты и потому требует введения добавочного воздуха.

6. Работа с углистым колчеданом ведет к некоторому снижению производительности системы, которое если не вполне, то в значительной мере может быть устранено путем введения искусственного охлаждения газов до поступления их в коттрель, а также путем увеличения орошения башен.

7. Обогащенный углистый колчедан как по своему меньшему содержанию углерода, так и по своим физическим свойствам (меньшей пыльности, равномерности зерен) более желателен для работы, нежели необогащенный, так как оставляет меньше серы в огарках и дает более чистые от пыли газы.

8. Качество продукции при работе на подмосковном углистом колчедане заметно не отличается от продукции, полученной при работе на уральском колчедане.

9. При проектировании сернокислотных заводов, предназначенных для работы на углистом колчедане, необходимо предусматривать более сильное охлаждение газов при прохождении их в газоходах от печей до камер Коттреля, а также предусматривать некоторый резерв в мощности печей.

Все указанные выводы сделаны в отношении работы в трехтонных печах.

В дальнейшем были произведены опыты по сжиганию углистого колчедана в 10-тонных печах.

Главнейшие задачи, стоявшие во втором опыте, заключались в следующем:

1. Установить режим работы печи при работе на смеси углистого (необогащенного) и уральского колчедана.

2. Установить максимальные нормы углистого колчедана в смеси.

В виду того, что при опыте не имелось обогащенного колчедана (как при первом опыте на заводе им. Войкова), пришлось оперировать исключительно с необогащенным углистым колчеданом.

Последний имел следующий состав (в %):

Углерода	9—9,5
Серы	42—44

Методика опыта состояла в следующем:

В печи, работавшие на уральском колчедане, постепенно прибавляли углистый колчедан (начиная с 15—20% общей загрузки).

Постепенным повышением процента углистого колчедана через 3 дня шихта была доведена до состава: 40% уральского и 60% углистого. Однако, такое соотношение оказалось угрожающим для конструкции и работы печи, и доля углистого колчедана была снижена до 50%. При всех новых соотношениях углистого колчедана в смеси делались наблюдения над режимом печи и сырья (t° , качества огарков т. д.).

Все проделанные работы дают возможность сделать такие выводы:

1. Сжигание смеси колчеданов 40% уральского и 60% углистого в 10-тонной печи ведет к чрезмерному повышению t° на 1-м этапе, вызывающему спекание колчедана на данном этапе.¹

2. Спекание смеси колчеданов сопровождается быстрым изнашиванием и частой поломкой вальцов.

3. Прибавление углистого (необогащенного) колчедана в количестве 50% с содержанием углерода 9% (или в смеси 4,5% С) является предельным.

Сделанные выводы основаны на опыте с необогащенным колчеданом. Однако, в дальнейшем для работы сернокислотных заводов необходимо производить обогащение углистого колчедана. Как уже было указано выше, добыча углистого колчедана в 1934 г. (исходя из добычи угля в 15 млн. т) составит 170—200 тыс. т (принимая во внимание самородные залежи колчедана, добыча может быть еще выше).

При указанных количествах колчедана (необогащенного) явится совершенно необходимым устройство центральной обогатительной фабрики, откуда колчедан будет распределяться на сернокислотные заводы Московской области (Сталиногорск, Воскресенск и т. д.).

Как уже отмечалось выше, в настоящий момент на Сталиногорском химкомбинате работает опытная обогатительная станция. Суточная производительность ее определена в 25 т мытого пирита.

Углистый колчедан предварительно дробится до класса 0—6 мм и затем поступает на мель (стаил Дайстера). В результате получается продукт следующего состава (в %):

Углерод	7 (среднее)
Сера	43—44

Если производить дробление до класса 0—4 мм, то наличие углерода может снизиться до 5—6%, что мы и видим в опытах Механобры.²

В зависимости от качества обогащенного колчедана будет по иному ставиться и сжигание. Естественно, что, при ведении в обогащенном колчедане содержания углерода до 5—6%, возможно давать шихту состава не 50% углистого и 50% уральского, а в ином соотношении, например 60—70% обогащенного углистого и 30—40% уральского. Следовательно, снижение процента углерода в углистом колчедане ведет к значительному экономическому эффекту, выражающемуся в уменьшении загрузки транспорта (меньшие перевозки уральского колчедана), в народно-хозяйственной целесообразности использования подмосковных колчеданов, в улучшении режима печей, в снижении расходных коэффициентов, например по азотной кислоте, воде и т. д.

В силу указанного, проблема обогащения углистого колчедана должна стоять в центре внимания технической мысли.

¹ Указанное явление имеет место при следующем качестве колчеданов: уральск. 45—47% S, угл. 42—44% S и 9,0—9,5% С. Следовательно, шихта имеет С до 5,5%.

² В последнее время хорошо оправдывается способ воздушной сепарации угля от колчедана.

Сжигание углистого колчедана в механических печах

М. Н. Второв и Н. И. Смыслов

Состав углистого колчедана затруднял освоение этого вида сырья в сернокислотной промышленности.

Испытанные методы регулирования работы печей, применявшиеся при обжиге уральского колчедана, являлись неудовлетворительными при обжиге углистого колчедана.

Необходимость введения новых элементов в регулирование печей была неизбежна, так как присутствие угля сообщает этому колчедану более высокую теплотворную способность, быструю воспламеняемость и повышенную интенсивность горения по сравнению с уральским колчеданом.

Какие именно явления сопровождают процесс обжига углистого колчедана, почему они действуют сильно снижающим образом на производительность печей в случае применения обычной регулировки последних и какие мероприятия облегчают производственному выход из затруднительного положения — будет сообщено ниже, на основании экспериментов, произведенных Оргхимом.

Прежде всего целесообразно дать небольшую характеристику тех условий и эффектов, которые имеют место в обычном процессе обжига уральского колчедана в механических печах.

Это необходимо сделать, поскольку при экспериментировании с углистым колчеданом работа печей на уральском колчедане взята как критерий для оценки работы печей на углистом колчедане, и, исходя отсюда, намечались пути к устранению вредных явлений, имеющих место при обжиге углистого колчедана и возможно большему приближению процесса к нормальному.

Углистый колчедан за счет угля выделяет значительно большее количество тепла, чем уральский, причем больший процент этого тепла выделяется в верхних сводах, вследствие чего здесь развивается настолько высокая t° , что работа печи является допустимой лишь при пониженной нагрузке.

При проведении экспериментов был испытан целый ряд средств для устранения этих явлений если не целиком, то в такой мере, в какой это требуется для сохранения одновременно и производительности и исправного состояния печей.

Поскольку разрешение вопроса утилизации углистого колчедана не терпело никаких отлагательств, а потому исключало возможность конструктивных изменений в существующих печах, при экспериментах приходилось идти по линии изыскания средств, способствующих равномерному распределению зоны горения на максимальном количестве полок, т. е. способствующих самому тщательному использованию поверхности печи для рассеивания избыточного тепла и тем самым снижению t° на верхних полках.

В основном работа всех механических печей регулируется по одному принципу. Однако конструктивные особенности печей или просто неодинаковое техническое состояние их требует подчас индивидуального подхода к каждой печи. Трудность регулировки печей заключается в умении учитывать все отрицательные и положительные стороны данной печи и в умении быстро принимать те или иные правильные мероприятия, гарантирующие плавную работу.

Основными показателями работы печей на уральском колчедане являются:

- а) количество сжигаемого колчедана,
- б) количество выгорающей серы, что определяется содержанием серы в выгружаемом из печи огарке,
- в) состав газовой смеси и постоянство этого состава,
- г) t° выходящей из печи газовой смеси,
- д) запыленность выходящей из печей газовой смеси,
- е) такое течение процесса обжига, которое не вызывает поломок или деформации металлических частей печного механизма, не разрушает сводов огнеупорной кирпичной футеровки, вообще не действует на печи в сторону сокращения срока их службы.

Для обеспечения наилучших результатов по этим показателям прежде всего нужно серьезнейшим образом отнестись к выполнению следующих условий обжига, являющихся обязательными для всех типов и мощностей механических полочных печей:

- 1) питание печи колчеданом, раздробленным в крупку, соответствующую по величине данной печи;
- 2) равномерная загрузка печи через возможно короткие промежутки времени;
- 3) правильное распределение зоны горения по сводам;
- 4) достаточное охлаждение вала и гребков путем продувки через них надлежащего количества охлаждающего воздуха.

Разберем каждый пункт в отдельности.

1. Процесс сжигания топлива не одинаково быстро протекает для кусков различной величины: чем мельче последние, тем быстрее они загораются и быстрее выгорают. Это явление свойственно и колчедану.

Так как в механических полочных печах кусочки колчедана за некоторый промежуток времени проходят последовательно полку за полкой, необходимо в питатель давать кусочки такого размера, чтобы процесс выгорания растягивался на требуемое количество полок. Этот фактор регулировки совместно с другими мероприятиями содействует возможно большему использованию мощности печи.

В зависимости от размеров суммарной площади всех подов, иначе говоря, в зависимости от длины пути, который должен пройти колчедан, с дробилкой нужно получить такую крупку, размер которой регулировал бы для данной печи и интенсивность горения, и пирометрический эффект, и должную степень выгорания колчедана.

Степень измельченности колчедана обуславливает величину поверхности соприкосновения реагирующих веществ, а следовательно, интенсивность реакций, скорость выгорания серы и развитие более или менее высоких t° .

Так как путь, проходимый колчеданом в мощных печах, значительно длиннее, чем в печах малой мощности, то естественно, что в крупных печах мелко раздробленный колчедан даст нежелательный эффект, именно — сосредоточение зоны горения на верхних сводах с одновременным, конечно, выделением тут же больших количеств тепла. На небольших печах (3-тонных Герресгоффа), обладающих малой поверхностью пода, употребление мелко раздробленного колчедана является желательным, так как здесь непродолжительность прохождения колчедана через реакционное пространство должна компенсироваться ускоренным горением; в противном случае не будет утилизирована в достаточной степени сера, и огарок выйдет с большим содержанием неиспользованной „полевой серы“, так как количество серы в огарке есть функция t° при обжиге огарка и того времени, в течение которого он подвергается действию этой t° .

Помимо изложенных соображений, определяющих размер крупки, также необходимо принять во внимание содержание горючих компонентов в колчедане.

Так как повышенное содержание серы действует в сторону увеличения интенсивности горения, то в этом случае размер крупки должен быть увеличен. При обжиге бедного серой рядового колчедана целесообразно дробить его мельче, чем при нормальном проценте серы и, тем более, при повышенном.

Отсюда видно, что степень дробления должна изменяться также в зависимости от химического состава колчедана; практика же руководствуется, к сожалению, только мощностью печей. Так, например, для 8—10-тонных печей, вне зависимости от химического состава колчедана, размер крупки считается нормальным 4—8 мм в поперечнике, для 3-тонных печей 3—4 мм.

Фактически же очень часто поступающий на печи колчедан далеко не соответствует по степени своей измельченности даже этим дифрам. Большие отклонения бывают в одинаковой мере и в ту и в другую сторону.

2. Равномерная загрузка печи необходима для устойчивости состава газа и плавности работы печи. Если печь не имеет автоматического питания, то желательно загрузку ее производить как можно чаще (не реже двух раз в час). Необходимо каждую порцию колчедана, задаваемую на каждую печь, взвешивать.

3. В заводской повседневной практике работу печей оценивают по степени раскаленности колчеданной массы на полках. Принципиаль-

ные расхождения среди специалистов существуют больше в отношении работы нижних полок.

Если отбросить индивидуальные особенности печей разных конструкций, то общепринятая характеристика их фактической работы на действующих заводах такова:

Первый свод (сверху), где начинается возгорание поступившего с подсушивающего свода колчедана, представляется в центре совершенно темным, а к периферии замечается слабое раскалывание со слабым голубоватым пламенем на поверхности колчеданной массы.

Со второй полки начинается зона интенсивного горения. Здесь, помимо колчеданной массы, раскалены до яркокрасного каления футеровка и гребки печи. Как далеко вниз должна идти зона горения, зависит от мощности и количества ярусов печи. На практике для 3-тонных пятиярусных печей Герресгоффа зоной горения принято считать 2-й и 3-й ярусы; 4-й ярус (с темнокрасным калением) служит для дожигания остатков серы, а 5-й — для остывания огарка.

На печах 8-тонных, 8-ярусных, Брак-Моритца на практике используются, 2-й, 3-й и 4-й этажи для интенсивного горения, 5-й и 6-й для дожигания; 7-й бывает иногда слабо раскаленным, чаще совершенно темным, а 8-й — всегда темным.

Печи 10-тонные, 7-ярусные, типа „Г“ работают на некоторых заводах с темными 6-й и 7-й ярусами; 6-й иногда работает только в некоторой части радиуса.

Судя по этим данным, можно сказать, что далеко не всегда и не везде печи наших заводов используются правильно и полно, так как значительная часть поверхности подов, в силу недостаточного развития зоны горения, не работает.

При установке режима печи вообще и интенсивной работе в частности, нужно уметь руководствоваться анализом огарка на серу.

На основании этих данных можно установить границу огня, и может представиться возможность использовать все поды, включая половину или даже $\frac{3}{4}$ радиуса самого нижнего, причем при таком режиме производительность печи может быть повышена, количество же серы в огарке уменьшено.

Задача производственного заключается в том, чтобы установить ту границу раскаленного колчедана, ниже которой „опускание печи“ грозит неполнотой выгорания серы.

Боясь последнего, производственный бывает склонен идти в обратную сторону, т. е. в сторону чрезмерно сильного „поднятия печи“, что в практике очень часто и наблюдается.

Расположение зоны горения при работе на уральском колчедане зависит от:

а) увеличения или уменьшения количества загружаемого колчедана, и

б) изменения количества подаваемого воздуха.

Как было указано выше, фактором, значительно влияющим на расположение зоны горения, является величина зерен загружаемого колчедана. Если бы при загрузке печи только измельченным

колчеданом (флотационными хвостами или сыпучкой) нужно было снизить зону горения, то в этом случае встретились бы гораздо большие трудности, чем при работе на колчедане с обыкновенным размером зерен.

При питании же печей слишком крупным колчеданом наблюдается затруднение обратного порядка — трудность поднятия зоны горения.

Сущность регулировки воздухом заключается в подаче его в печь в том или ином количестве через воздушные отверстия, находящиеся в нижнем этаже печи.

При увеличении количества подаваемого таким образом воздуха, зона горения печи поднимается кверху и тем самым сокращается. Это явление объясняется тем, что поступающий на верхние полки в избыточном количестве и нагретый за счет тепла нижних полок кислород воздуха вызывает здесь энергичные окислительные процессы, оставляя для нижних этажей меньшее количество серы и тем понижая t° этих этажей.

В виду сокращения зоны горения или, иначе говоря, времени воздействия высокой t° на колчедан, имеется достаточное основание получить огарок с повышенным содержанием серы.

В случае уменьшения количества воздуха, поступающего в печь, нижние полки охлаждаются менее, а в верхних полках процесс идет с меньшей интенсивностью, вследствие меньшего количества поступающего кислорода, чем в первом случае. Таким образом на нижние полки приходится увеличенные количества сгорающей серы, и зона горения растягивается.

При очень сильном уменьшении притока воздуха процесс обжига может растянуться до вагонетки.

Такое явление влечет за собой излишние потери серы в огарке.

Новые виды сырья, как-то: флотационные хвосты и углистые колчеданы, отличающиеся от рядового колчедана легкой воспламеняемостью и интенсивностью горения, заставляли при сжигании их пойти по пути изыскания дополнительных мер регулирования зоны горения.

В отношении первого экспериментаторы шли по линии утилизации их в смеси с уральским рядовым колчеданом или в смеси с огарком в различных процентных соотношениях.

Кроме того, стремились сократить пребывание его на верхних полках, для чего снабжали эти полки добавочными отверстиями. Так, например, при экспериментах на заводе им. Войкова в увеличении числа оборотов вала, что не дало достаточных результатов. Фрунзе в печи „Г“ на 2-й полке сверху по диаметру были пробиты 4 дополнительных отверстия. Это дает хорошие результаты, но, вследствие разнообразия поступающего на заводы сырья, не может иметь практического распространения.

В отношении углистого колчедана попытки снижения зоны горения и охлаждения выходящих из печи газов заключались в начале экспериментов Оргхима на заводе им. Войкова в увеличении числа оборотов вала, что не дало достаточных результатов.

Как это более подробно указано ниже, мощным фактором, регулирующим зону горения при работе на углистом колчедане, оказалось

зведение большего или меньшего количества воздуха в верхние этажи печи.

4. Охлаждение вала путем продувания через него холодного воздуха необходимо для защиты вала и гребков от разрушительного действия высокой t° и для охлаждения реакционного пространства печи.

Система из вала и гребков является мощным холодильником, отбирающим от печи до 30% поступающего и образующегося тепла.

Поскольку загрузка печи ограничивается t° в самой печи и t° выходящего газа, охлаждение печи каким-либо способом становится важным моментом, влияющим на производительность печи. В силу этого необходимо тщательно использовать вал и гребки, продувая через них максимально возможные количества воздуха.

Охлаждение печи через вал, как видно из дальнейшего, играет особенно большую роль при сжигании углистого колчедана, который за счет угля выделяет в реакционное пространство громадные количества тепла.

Подводя итог всем четырем пунктам регулировки, можно сказать, что нагрузку на печь, производительность которой в первую очередь определяется величиной поверхности пода, можно увеличить постольку, поскольку удачно будет растянута зона горения и насколько интенсивно будет происходить охлаждение печи. Существующим полочным печам поставлен определенный температурный предел, при переходе через который им угрожает деформация и поломка металлических частей печного механизма.

Кроме того, выходящий печной газ при входе в коттрель не должен иметь t° выше 480° , так как более высокая t° вредно отражается на состоянии этого аппарата. Одним словом, все вредные влияния тепловых явлений, вызывающих отклонения от нормы, должны быть учтены и по возможности уничтожены.

Печь при существующей толщине футеровки, обладающей низким коэффициентом теплопередачи, является значительным аккумулятором тепла, что необходимо для обжига колчедана, требующего для этого соответствующего температурного уровня. Это особенно важно для колчедана с низким процентом серы и не содержащего каких-либо других веществ, способных гореть и выделять тепло.

Футеровка обеспечивает возможность иметь необходимую t° , при которой загорается колчедан и выгорает сера.

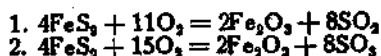
В случае выделения в печи больших количеств тепла, что бывает или при высоком проценте S или при наличии в колчедане кроме серы еще угля, указанные качества футеровки печи играют уже отрицательную роль — они замедляют процесс рассеивания тепла и создают в печи чрезмерно высокую t° , снизить которую можно уменьшением загрузки или удлинением зоны горения.

В последнем случае эффект достигается за счет увеличения теплоотдающей поверхности стенок печи.

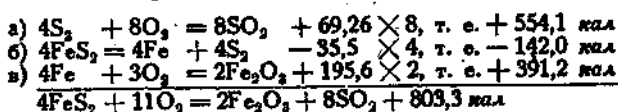
Сжигание углистого колчедана в 3-тонных печах Геррессгоффа

Если проанализировать процесс обжига углистого колчедана с термохимической стороны и данные сопоставить с результатами такого же анализа по уральскому колчедану, то основная причина сильного отклонения процесса обжига углистого колчедана от процесса обжига уральского делается совершенно ясной.

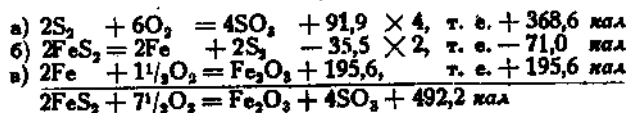
Прежде всего обратим внимание на теплотворную способность обоих колчеданов. Условимся при расчете теплотворной способности 1 кг уральского колчедана исходить из следующих термохимических реакций:



Выделение тепла по реакции (1):



Выделение тепла по реакции (2):



Имея содержание S в загруженном уральском колчедане 46%



и предполагая теоретическое выгорание серы, получаем теплотворную способность 1 кг уральского колчедана:

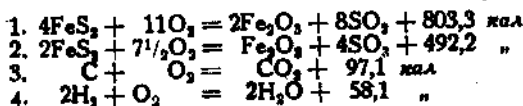
$$\frac{803,3 \cdot 832}{4 \cdot 120} + \frac{492,2 \cdot 30}{2 \cdot 120} = 1453,5 \text{ ккал}$$

где:



Рассчитаем, примерно, теплотворную способность углистого колчедана, содержащего 43,0% S, 9,71% C, 0,58% H₂ (H₂ — компонент угля, примешанного к колчедану), при содержании в печных газах 5% SO₂ по отношению к SO₃.

Полагаем следующие реакции, имеющие место при сжигании углистого колчедана:



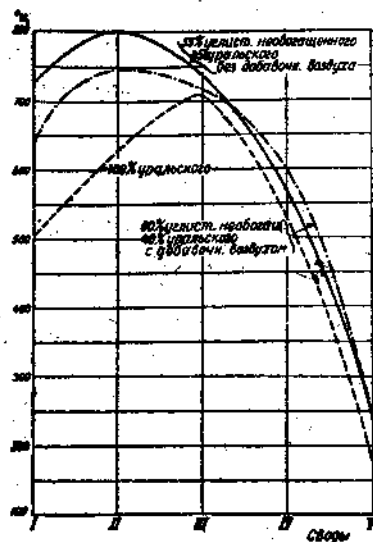


Рис. 1—Температура газа по сводам 3-тонной печи Геррессгоффа

1 кг колчедана содержит:

1) 807 : FeS_2 ,

из которых на образование SO_2 идет:

$$\frac{807 \cdot 100}{105} = 768 \text{ г.}$$

на образование SO_3 :

$$807 - 768 = 39 \text{ г.}$$

2) 97,1 : C и 5,8 : H_2 .

Теплотворная способность такого колчедана будет:

$$\frac{803,3 \cdot 768}{4 \cdot 120} + \frac{492,2 \cdot 39}{2 \cdot 120} + \frac{97,1 \cdot 97,1}{12} + \frac{5,8 \cdot 5,8}{2} = 2317 \text{ кал}$$

Сравнивая обе выведенные цифры 2317 и 1453,5, находим, что при сжигании углистого колчедана с содержанием 9,71% C тепла выделяется на 59,3% больше, чем при сжигании уральского.

т. е., иначе говоря, тепловая нагрузка на печь в первом случае примерно в $1\frac{1}{2}$ раза больше, чем во втором, при том же весовом количестве загруженного колчедана.

Первые опыты по сжиганию углистых колчеданов были проведены Орехимом на трехтонных печах Геррессгоффа химического завода им. Войкова летом 1931 г.¹

К загруженному уральскому колчедану примешивался углистый, количество которого в шихте увеличивалось через некоторые промежутки времени на 10—15%.

При первом эксперименте использовались те же методы регулировки, которые применяются при обжиге уральского колчедана.

Углистый колчедан содержал:

C 12—14% и S 43—44%.

Уральский же колчедан имел:

S 43—47%.

С первых же дней работы на смеси оправдалось то, что можно было предполагать на основании рассчитанной выше теплотворной способности колчеданов (табл. 1 и рис. 1).

¹ Работа произведена при деятельном участии Тульской Научно-исследовательской лаборатории Мосхимэнерго и лице ее сотрудников: Г. А. Стаханова, Г. М. Хорешуна, Т. О. Ивановой и др., при консультациях проф. В. Н. Шульца.

Табл. 1

Температуры по сводам печи при сжигании уральского колчедана и смеси из 45% уральского и 55% углеродистого

№ свода (считая сверху)	t° в $^{\circ}\text{C}$ при сжигании одного уральского	t° в $^{\circ}\text{C}$ при сжигании смеси: 45% уральского и 55% углеродистого
1	505	730
2	630	800
3	710	730
4	530	565
5	180	240
Гореловина	425	610

Как видно из таблицы, наблюдалось резкое повышение t° по всем сводам и особенно по первым трем.

Повышение t° на верхних сводах объясняется быстрой воспламеняемостью угля и интенсивностью его горения.

Кстати нужно еще добавить, что при дроблении углеродистого колчедана уголь частично перетирается в чрезвычайно мелкую пыль, и это в еще большей степени способствует быстрому сгоранию и, следовательно, быстрому развитию высоких tt° .

Такое свойство угля, который, вероятно, в большей своей массе сгорает на 1-й полке, способствует ускорению диссоциации FeS_2 и затем реакции окисления S.

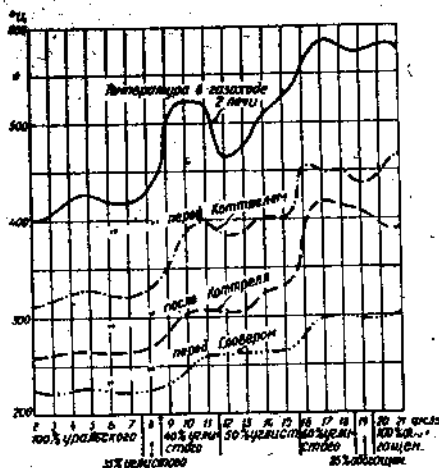
По температурным признакам на этажах печи прибавление к уральскому колчедану 55% углеродистого, содержащего до 12—14% углерода, при общей загрузке 110 кг в час, явилось предельным.

В целях снижения зоны горения и, следовательно, частичного охлаждения верхних сводов вначале было применено увеличение числа оборотов вала на 30%.

При дальнейших экспериментах этот метод регулирования не применялся, так как больший эффект достигнут подачей воздуха в верхние своды.

Когда работа на такой смеси установилась, была сделана попытка перейти на обогащенный Механобром колчедан, в состав которого входило только около 6% S. Эта попытка увенчалась успехом, и загрузку удалось довести до 110 кг/час 100%-го обогащенного колчедана.

t° печи по этажам располагалась при этом следующим образом:

Рис. 2 — t° газов, выходящих из печи

№ этажа сверху	t° в °C
1	678
2	740
3	700
4	635
5	240
Горловина	610

Эксперимент на одной печи Геррессгоффа дал возможность перейти к экспериментированию на 5 печах с применением вначале обычных методов регулировки.

После загрузки печей смесью углистого с уральским колчеданом не замедлили повториться на всех печах вышеописанные явления повышения t° верхних сводов.

Табл. 2

t° печного отделения (5 печей)

№ п/п опытов	Загружено колчедана в сутки		t° в горловинах в °C		t° перед котл. в °C		t° после котл. в °C		t° перед Gloverом °C
	уральск. кг	углист. кг	печь № 1	печь № 2	I к.	II к.	I к.	II к.	
1	12 125	—	402	434	354,5	—	308	302	240,4
2	12 875	—	424,2	422	350	—	307	305,4	238,8
3	13 920	—	413,9	395	342	—	300	301	248,1
4	14 700	—	390	406	323	—	268,8	263	226,4
5	14 515	—	389	424	333	—	273	267	228
6	13 555	—	381	437,5	333	—	275	278	231
7	13 440	—	356	400	312	—	259	257	227
8	13 620	—	360	407	317	—	262	258	223
9	13 200	—	363	422	324	—	267	264	226,7
10	13 520	—	375,8	425	326	—	265	261	228
11	13 920	—	380	418,3	320	—	263	260	224
12	13 204	460	380	417	319,5	—	265	259	224
13	10 350	3 455	395	430	329	—	269	265	227
14	7 300	5 620	407,7	486	351	—	285	279	234
15	8 460	5 420	520	520	390	—	304	302	250
16	4 416,8	9 642	551,5	518	399	—	—	—	261
17	6 016	6 016	496	464	389	—	—	—	260
18	6 377,5	6 377,5	511	477	390	—	314	290	252
19	6 760	6 760	534	525	401	—	324	311	263
20	5 700	7 700	560	523	400	—	327	310	265
21	5 653	7 034	580	565	453	—	384	352	285
22	5 520	8 250	535	585	448	—	416	387	298
23	5 245	8 555	523	—	450	—	412	394	300
Обогащенный колчедан									
24	3 210	10 590	535	575	436	—	406	396	298
25		13 800	588	580	450	—	395	382	298
26		18 825	573	541	472	—	392	381	304

Например, t° на 1-ом своде 5-ой печи с 500° возросла до 620° при загрузке смеси, содержащей 40% углистого колчедана; на 2-ом своде t° изменилась с 630° до 655° ; на 3-м своде — с 710° до 735° .

t° газов, выходящих из печей, также соответственно увеличилась (рис. 2).

t° газов перед коттрелем постепенно возрастала с увеличением процента углистого колчедана в смеси и при 60% его достигла 460° . Вследствие такого повышения t° газов при входе в камеру коттреля, дальнейшее увеличение содержания углистого колчедана в смеси пришлось прекратить.

Было установлено, что при содержании 9,71% C и 43% S в углестом колчедане и при 45,58% S в уральском на 3-тонных печах Горресгоффа — в условиях данного цеха — возможно без всякой опасности для печей и камер коттреля прибавлять лишь 60% углистого колчедана при работе на 5 печах, имевших в этот период времени загрузку, равную 2,76 т смеси на каждую печь в сутки.

t° наружного воздуха за период экспериментов колебалась в пределах $25-35^\circ$.

Работу печей за время экспериментов можно проследить по табл. 2 и кривым рис. 1, 2 и 3.

Как выше было указано, желательно было найти самые простые способы регулировки при работе печей на углестом колчедане, не требующие ни переделок, ни дооборудования печей или вообще печного отделения. Таким простым и в то же время эффективным способом оказалась подача части воздуха через верхние своды печи, что при дальнейшей работе с углестым колчеданом на печах типов „Г“ и Гумбольдта подтвердилось с еще большей ясностью.

Воздух, впущенный в верхний свод, понижал t° этого свода, уменьшал здесь интенсивность реакций и этим растягивал зону горения, увеличивая поверхность теплоотдачи печи.

Все получившиеся температурные эффекты вполне ясны из рисунков 1 и 3.

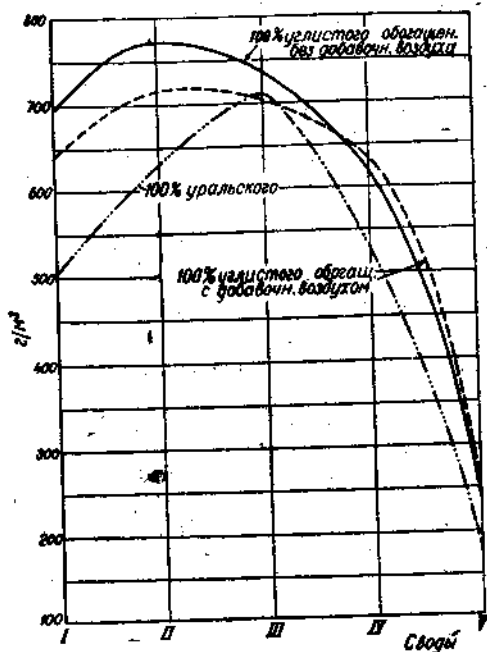


Рис. 3 — t° газа по сводам 3-тонной печи Горресгоффа

Выгорание серы

При сжигании смеси углистого необогащенного колчедана с уральским в огарке оставалось меньше серы, чем при работе на одном уральском. При работе же на одном обогащенном углистом колчедане получались еще лучшие результаты.

В этом случае серы в огарках оставалось $0,71-0,78\%$, тогда как при работе на уральском оставалось $1,41-1,96\%$.

Что касается выгорания серы по этажам печей, то произведенные анализы показали, что при переходе с уральского колчедана, при котором главное выгорание происходило на 2-ом этаже (с $36,8\%$ до $20,6\%$, т. е. выгорало $44,1\%$ всей S), на смесь 55% углистого колчедана с уральским это наибольшее выгорание переносилось на 1-ый этаж (45% S до $32,4\%$, т. е. выгорало 28%), в то время как при работе на уральском колчедане на этом этаже сера выгорала только с $45,6\%$ до $36,8\%$, т. е. на $19,3\%$, что вполне понятно, так как t° в верхнем — первом этаже печи резко поднималась до максимума при работе на углистом колчедане, тогда как на уральском t° 1-го этажа всегда была недостаточно высока.

Пылеобразование в печи

На прилагаемых кривых (см. рис. 4) можно видеть, что при сжигании одного уральского колчедана получается в 1 м^3 газа в газоходе около $3,5\text{ г}$ пыли; перед коттрелем газы содержат уже только $2,1\text{ г}$, а после коттреля около $0,25\text{ г}$ при 0°C и 760 мм давл.

При работе на смеси из 60% углистого колчедана с уральским в этих же точках соответственно содержалось пыли $4,7\text{ г}$, $2,8\text{ г}$ и $0,38\text{ г}$.

При работе же на одном обогащенном колчедане в этих точках содержалось в 1 м^3 пыли $3,34\text{ г}$, $1,82\text{ г}$ и $0,2\text{ г}$. Таким образом, углистый колчедан давал больше пыли в газах, чем уральский, тогда как обогащенный колчедан запылял газы меньше, чем уральский.

Последнее, повидимому, объясняется тем, что приготовленный Механобром колчедан состоял главным образом из зерен с малым содержанием пыли, тогда как необогащенный углистый содержал ее гораздо больше.

Распределение количества пыли за сутки по частям аппаратуры ясно видно из следующих сводок, составленных за три дня экспериментов:

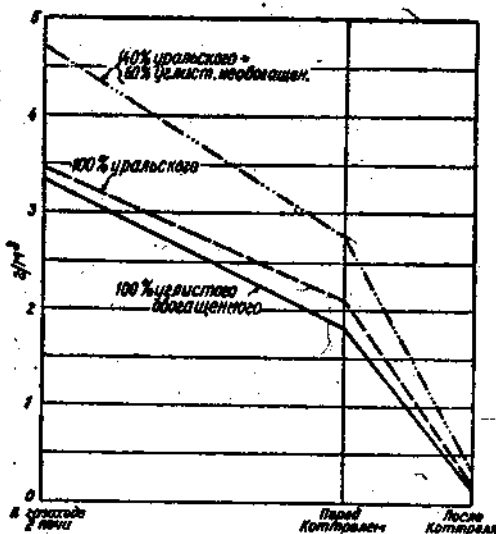


Рис. 4 — Содержание пыли в печных газах

Угалистого колчедана в механических печах

При работе на 100% уральском колчедане:

Оставалось в газах печей	72,408 кг	38,81%
Улавливалось коттрелем	102,416 "	54,90%
Выносилось из коттреля	11,742 "	6,29%
Уносилось из печей	186,566 кг	100,00%

Ко всему количеству загруженного колчедана пыль, вынесенная из печи, составляла 1,41%.

2. При работе на смеси 60% угалистого и 40% уральского:

Оставалось в газах печей	105,4 кг	41,92%
Улавливалось коттрелем	128,8 "	51,25%
Выносилось из коттреля	17,2 "	6,83%
Уносилось из печи	251,4 кг	100,00%

Ко всему загруженному колчедану пыль, вынесенная из печей, составляла 1,87%.

3. При работе на 100% обогащенного колчедана:

Оставалось в газах печей	83,685 кг	46,2%
Улавливалось коттрелем	91,082 "	48,6%
Выносилось из коттреля	9,737 "	5,2%
Уносилось из печей	184,504 кг	100,00%

Ко всему загруженному колчедану пыль, вынесенная из печи, составляла 1,407%.

Выход огарка

Выход огарка при обжиге уральского колчедана, в состав которого входило Fe в количестве 40,29% и негорючие примеси в количестве 13,31%, оказался равным 68,3%. Обогащенный угалистый колчедан, имевший в составе Fe 39,59% и пустой породы 7,75%, дал 59,3% огарка. Смесь 60% угалистого + 40% уральского колчедана, содержащая Fe 38,9% и негорючих примесей — 9,61, дала 64,2% огарка.

Состав печных газов

Присутствие угля в колчедане влечет за собой обеднение печного газа кислородом. Это ясно из следующего: если 1 кг S потребляет 1 кг O₂ (или 0,7 м³), то на 1 кг S требуется 2,67 кг O₂ (или 1,87 м³).

Так как камерный и башенный процессы лимитируются определенным процентом кислорода в печных газах, то отсюда следует необходимость при обжиге угалистого колчедана обогащать печной газ кислородом путем введения излишнего количества воздуха, и в силу этого частично снижать концентрацию SO₂.

Этот дополнительный воздух можно дать только в верхние этажи, так как подача его через нижние воздушники повлечет смещение процесса горения в верхние этажи. Таким образом подачей воздуха в верх

печи при обжиге углистого колчедана достигается выравнивание и расширение зоны горения и одновременно увеличение содержания кислорода в газах.

Ниже приводится среднесуточный процентный состав печных газов при работе 5 печей:

- 1) на 100%-ном уральском колчедане,
- 2) на смеси 60% углистого + 40% уральского колчедана,
- 3) на 100%-ном обогащенном углистом колчедане.

1. Загруженный уральский колчедан имел следующий состав в пересчете на сухой (в %):

S . . .	46,0%	Fe . . .	40,29%
C . . .	0,40%	Примеси . . .	13,31%

Присутствие угля в колчедане являлось, вероятно, в результате хранения уральского колчедана по соседству с углистым.

Количество загружаемого в сутки колчедана — 13 200 кг на 5 печей:

Состав газов

	в %
SO ₂	7,21
O ₂	11,07
N ₂	81,00
H ₂ O	0,25
SO ₃	0,26
CO ₂	0,21
Итого:	100,00

2. Загруженная смесь 60% углистого + 40% уральского колчедана имела следующий состав в пересчете на сухое вещество (в %):

S	44,02
C	5,45
O ₂	1,56
H ₂	0,34
N ₂	0,12
Fe	38,90
Примеси	9,61
Всего	100,00

Количество загруженного за сутки колчедана — 13 770 кг.

Состав смеси газа 60% углистого, 40% уральского колчедана

	в %
SO ₂	7,37
O ₂	8,87
N ₂	80,41
H ₂ O	0,82
SO ₃	0,07
CO ₂	2,11
CO	0,08
CH ₄	0,13
C ₂ H ₄	0,14
Итого	100,00

3. Загруженный обогащенный колчедан имел следующий состав в пересчете на сухое вещество (в %):

S	44,26
C	6,24
H ₂	0,40
O ₂	1,63
N ₂	0,13
Fe	39,59
Другие примеси	7,75

Итого 100,00

Количество загруженного за сутки колчедана 13 325 кг.

Состав газа обогащенного углистого колчедана

	в %
SO ₂	6,77
O ₂	9,29
N ₂	80,01
H ₂ O	1,12
SO ₃	0,15
CO ₂	2,48
CO	0,06
CH ₄	0,06
C ₂ H ₆	0,06

Итого 100,00

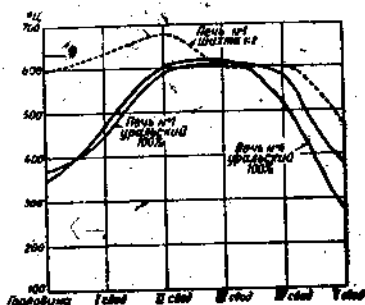


Рис. 5— Кривые t° печей Геррессгоффа— по сводам на уральском колчедане и шихте: 1 объем уральского и 2 объема углистого

Работа бригады „Оргхим“ на Окуловском писчебумажном комбинате летом 1933 г. на 3-тонных печах Геррессгоффа

Всю работу на 3-тонных печах Геррессгоффа можно разбить на 2 периода:

- 1) загрузка печей шихтой, содержащей 60% углистого колчедана,
- 2) загрузка 100%-ным углистым колчеданом. Работа одной из 4 печей, работавших на углистой шихте, приведена в табл. 3 (стр. 192). Распределение t° по сводам печи № 1 характеризуется данными табл. 4 (стр. 192) и рис. 5.

Цифровые данные в табл. 3 по печи Геррессгоффа вполне ясно характеризуют ее работу за все этапы экспериментов.

Недогрузке печи уральским колчеданом соответствуют низкие tt° выходящего газа.

Той же недогрузкой объясняются и низкие tt° по сводам печи. Резкое повышение t° относится к периоду работы на углистой шихте; t° в горловине с 370° поднялась почти до 600°. Такое же сильное изменение замечается в t° на 1 и 2 сводах печи.

Причинами колебаний t° в горловине в первую очередь явились:

- 1) количество загруженной серы,
- 2) количество загруженного угля,

Табл. 3

Работа печи № 1

Показатели	Загрузка уральским колчеданом в сутки				Загрузка шихты 60,5% угл. колчедана в сутки		
	1-ый опыт	2-ой опыт	3-ий опыт	4-ый опыт	5-ый опыт	6-ой опыт	7-ой опыт
Загрузка влажн. колчедана	2362,00	2672,00	3820,00	3122,00	3860,00	3639,00	1940,00
В пересчете на сухой колчедан	2320,00	2620,00	3796,00	3040,00	3720,00	3512,00	1880,00
В сухом колчедане в %	40,40	35,90	36,10	35,00	39,20	41,80	36,80
Угля в сухом колчедане в %	—	—	—	1,48	6,71	7,89	7,19
Загружено S	938,00	950,00	1371,00	1065,00	1460,00	1468,30	790,00
Загружено угля	—	—	—	45,00	250,00	276,00	135,00
t° горловины °C	335,00	343,00	370,00	435,00	575,00	543,00	595,00
Концентр. SO ₂	4,31	4,71	6,22	6,97	4,76	5,08	5,94
Разрежен. верхний свод	2,80	2,90	1,00	1,30	1,20	0,80	0,90
Разрежен. нижний свод	3,40	3,20	2,10	1,80	2,20	1,60	1,60
t° воздуха, выход. из вала °C	146,00	160,00	172,00	187,00	210,00	165,00	185,00
t° воздуха, входящего в вал °C	19,00	18,60	18,00	21,00	21,00	25,00	26,70
t° II свода °C	590,00	560,00	588,00	619,00	721,00	673,00	693,00
S в огарке %	1,71	2,14	2,20	2,60	1,93	1,45	2,08

3) процентное содержание SO₂ в печных газах,

4) разная растянутость зоны горения.

Взаимозависимость между ними подтверждается кривыми диагр. 6 для всех 4 печей.

Во 2-м опыте t° в общем газоходе, несмотря на снижение загрузки, осталась той же, потому что увеличилась крепость газа.

В 3-м опыте проявляется влияние четвертого фактора — зоны горения.

Сильно растянутая зона горения, несмотря на большую загрузку и крепкий газ, в 3-м опыте удержала t° на невысоком уровне.

Табл. 4

Распределение t° (°C) по сводам печи № 1

	2-ой опыт на уральском колчедане	3-ий опыт на уральском колчедане	6-ой опыт на шихте 60,5% угл. колчедана	7-ой опыт на шихте 60,5%
Горловина	343	370	543	595
I свод	462	443	600	630
II "	560	588	673	676
III "	552	605	590	600
IV "	515	580	480	595
V "	380	370	360	467

Дальнейшее изменение t° логически вытекает из кривых: загрузка серы, угля и процент SO_2 .

Абсолютное значение повышенной t° за время экспериментов не являлось, однако, угрожающим для работы печи и печного механизма.

Предельно допустимой t° в отношении сохранности металлических деталей печи является $t^\circ 800^\circ$.

В таблице же 4 наивысшей t° является t° II-го свода в опыте 7— 676° , далеко не достигающая установленного предела.

Отсутствие местных перегревов при работе на углистом колчедане объясняется равномерным распределением зоны горения по сводам печи.

Все же температурный режим печи изменился в сторону увеличения t° по всем точкам. Это подтверждается при сопоставлении температурного режима печи при уральском колчедане с температурным режимом при углистой шихте:

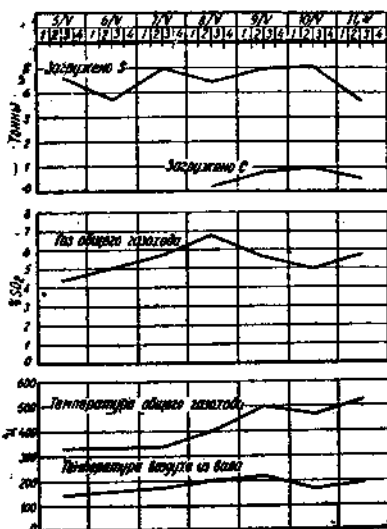


Рис. 6—Кривые режима печей Герресгоффа в зависимости от нагрузки пересытаны на S и C

Табл. 5

Сопоставление температурных режимов печи

	3 опыт уральск. °C	7 опыт шихта °C	Разница °C
Горловина	370	595	+ 225
I свод	443	630	+ 177
II "	588	676	+ 78
III "	605	600	- 5
IV "	580	595	+ 15
V "	370	467	+ 97

В заключение к изложенному можно сказать, что сжигание углистой шихты, содержащей в различные дни угля 6,71, 7,89 и 7,19% ($60,5\%$ углистого колчедана по весу), с применением метода регулировки печи подачей холодного воздуха во II-ой свод, сопровождалось вполне допустимым поднятием t° , не нарушавшим плавной работы печей Герресгоффа и исключавшим возможность поломки и износа печного механизма.

Материальные и тепловые балансы печи

Ниже приведены материалы и тепловые балансы печи Герресгоффа за время работы на чистом уральском колчедане и затем на шихте, содержащей $60,5\%$ углистого колчедана.

Сравнивая материальные балансы, можно отметить большую нагрузку печи при работе ее на углистой шихте, несмотря на то, что уральского колчедана по весу загружено больше на 284,2 кг, чем углистой шихты.

Загружено:

Уральского колчедана	3795	кг с содержанием 36,1% S
Количество S	1371	"
Углистой шихты	3511,8	" с содержанием 41,8% S
Количество S	1468,3	"

В виду большого процентного содержания S в углистой шихте и наличия 7,89% угля, теплотворная способность шихты несравненно выше, чем уральского чистого колчедана.

Теплотворная способность 1 кг углистой шихты, согласно расчета по химическому составу, 1870 кал; теплотворная же способность чистого уральского, согласно такого же расчета, только 1096 кал.

Количество выделившейся теплоты при сгорании колчедана на основании этих данных по тепловым балансам выразилось:

По углистой шихте	6 562 000 кал/сутки
По уральскому колчедану	4 162 000 кал/сутки

Нагрузка печи по теплоте, выделяющейся при обжиге углистой шихты в:

$$\frac{6\,562\,000}{4\,162\,000} = 1,578$$

раза больше (или на 57,8%), чем при уральском колчедане. В то же самое время полезная материальная нагрузка печи по сжигаемой сере при углистой шихте превосходит нагрузку печи при уральском колчедане всего в

$$\frac{1\,468,3}{1\,371} = 1,07, \text{ или на } 7\%.$$

Руководствуясь приведенными данными, можно думать, что нагрузка печи Геррессгоффа уральским колчеданом могла бы быть значительно повышена. Однако, препятствием этому может стать увеличение потерь S с огарком.

Суммарные приходы тепла по балансам резко различаются.

Общее количество поступившего тепла в печь:

При углистой шихте	6 797 820 кал
При уральском колчедане	4 349 900 кал

В первом случае выд-
лилось больше на . . . 2 447 920 кал

Это не без основания заставляет думать о наличии в печи чрезмерно высоких t° при сжигании углистого колчедана.

Однако, цифры температурного режима, приведенные в таблицах, хотя и повышены, но далеко не достигают рамок допустимого температурного предела в 800° .

Снижение t° происходило:

- 1) за счет большего рассеяния тепла в окружающую среду,
- 2) за счет увеличенного выноса тепла с печными газами.

Сжигание углистого колчедана в 10-тонных печах типа „Г“

Печи типа „Г“ 10-тонные Дорогомиловского завода ¹

Постановка опытов сжигания углистого колчедана на печах типа „Г“ явилась необходимым продолжением опытов на 3-тонных печах типа Геррессгоффа, поскольку десятитонные печи типа „Г“ с недавних пор стали пользоваться широким распространением на заводах нашего Союза.

Тепловые явления

Все тепловые явления, которые были отмечены при работе на печах Геррессгоффа, повторились и в печи типа „Г“ при загрузке углистого колчедана.

Прежде всего необходимо остановиться на работе печи при загрузке уральского колчедана, имевшей место в цеху до экспериментов с углистым колчеданом. Грузилось 9—10 тонн с содержанием 45,65% S.

Согласно замерам, произведенным с помощью пирометра, t° по сводам оказались следующие:

Считая сверху — свод	I	655°
" " "	II	760°
" " "	III	750°
" " "	IV	730°
" " "	V	480°
" " "	VI	190°
" " "	VII	не измерялась

t° 7-го свода была настолько низкой, что не представлялось возможным ее замерять с помощью имевшегося пирометра, но представление о ней можно создать на основании того, что t° высыпавшегося в вагонетку огарка равнялась 30—50°.

Самая высокая t° 760° приходилась на 2-ой этаж (см. рис. 7), далее следовало понижение до 190° на 6-ом этаже. Одним словом, зона горения была распространена на I, II, III, IV свод полностью, V-ый работал на $\frac{1}{2}$ радиуса, а VI-ой и VII-ой совершенно не работали.

Состояние печи требовало увеличения нагрузки. Неправильное расположение зоны влекло еще одно неприятное явление — плохое выгорание серы.

¹ Работа проведена при участии сотрудников Тульской Научно-исслед. лаборатории осенью 1931 г.

Суточный материальный баланс печи Геррестгоффа при

Статьи прихода

№№ по пор.	Компоненты	С поступающим колчед.	С поступающим воздухом	Образовалось по реакции				Итого
				$S + O_2 = SO_2$	$2S + 3O_2 = 2SO_3$	$C + O_2 = CO_2$	$2H_2 + O_2 = 2H_2O$	
1	S	1 468,3	—	—	—	—	—	1 468,3
2	C	202,2	—	—	—	—	—	202,2
3	Fe	1 226,3	—	—	—	—	—	1 226,3
4	Примеси	540,0	—	—	—	—	—	540,0
5	H ₂ O	—	346,5	—	—	—	111,6	458,1
6	H ₂	12,4	—	—	—	—	—	12,4
7	O ₂	58,2	5 470	—	—	—	—	5 528,2
8	N ₂	4,4	18 240	—	—	—	—	18 244,4
9	CO ₂	—	10,8	—	—	741,72	—	752,52
10	SO ₃	—	—	—	237,5	—	—	237,5
11	SO ₂	—	—	2 671,52	—	—	—	2 671,52
Итого . . .		3 511,8	24 067,3	2 671,52	237,5	741,72	111,6	31 341,44

Тепловой баланс печи Геррестгоффа

Статьи прихода	ккал	%
1. С колчеданом	97 400	1,43
2. От сгорания колчедана	6 562 000	96,53
3. С воздухом	138 420	2,04
	6 797 820	100

Табл. 6

работе на шихте 60,5% углеродистого колчедана (10/У)

Статья расхода									
№ п/п	Компоненты	Вышло с печными газами	Вышло с огарком	Вышло с пылью	Вступило в реакцию				Итого
					$S + O_2 = SO_2$	$2S + 3O_2 = 2SO_3$	$C + O_2 = CO_2$	$2H_2 + O_2 = 2H_2O$	
1	S	—	34,3	3,24	1 335,76	95,0	—	—	1 468,30
2	C	—	—	—	—	—	202,2	—	202,20
3	Fe	—	1 207,44	18,86	—	—	—	—	1 226,3
4	Прим.	—	526,27	13,73	—	—	—	—	540,0
5	H ₂ O	458,1	—	—	—	—	—	—	458,1
6	H ₂	—	—	—	—	—	—	12,4	12,4
7	O ₂	2 883,0	520,09	8,13	1 335,76	142,5	539,52	99,2	5 528,2
8	N ₂	18 244,4	—	—	—	—	—	—	18 244,4
9	CO ₂	752,52	—	—	—	—	—	—	752,52
10	SO ₂	237,5	—	—	—	—	—	—	237,5
11	SO ₃	2 671,52	—	—	—	—	—	—	2 671,52
Итого.		25 247,04	2 288,1	43,96	2 671,52	237,5	741,72	111,6	31 341,44

Табл. 7

на углеродистой шихте (10/У)

Статья расхода	ккал	%
1. С газами	3 386 900	49,85
2. С огарком	141 400	2,08
3. С воздухом вала	752 000	11,04
4. В окружающую среду	2 517 520	37,03
	6 797 820	100

Суточный материальный баланс печи Геррессе

Статьи прихода						
№№ по пор.	Компонент	Поступило с колчеданом	Поступило с воздухом	Образовал. по реакции		Итого
				$S + O_2 = SO_2$	$2S + 3O_2 = 2SO_3$	
1	S	1 371	—	—	—	1 371
2	Fe	1 294	—	—	—	1 294
3	Примеси	1 131	—	—	—	1 131
4	H ₂ O пар	—	224,6	—	—	224,6
5	SO ₂	—	—	2 370	—	2 370
6	SO ₃	—	—	—	287,5	287,5
7	CO ₂	—	12,2	—	—	12,2
8	O ₂	—	6 100	—	—	6 100
9	N ₂	—	20 300	—	—	20 300
Итого . . .		3 796	26 636,8	2 370	287,5	33 090,3

Суточный тепловой баланс печи Геррессе

Статьи прихода	ккал	%
1. С колчеданом	72 300	1,7
2. От сгорания колчедана	4 162 000	95,6
3. С воздухом	115 600	2,7
Баланс	4 349 900	100

Табл. 8

коэффициента при работе на уральском колчедане (Т/У)

Статьи расхода							
№ по пор.	Компонент	Вышло с печными газами	Вышло с огарком	Вышло с пылью	Вступило в реакцию		Итого
					$S + O_2 = SO_2$	$2S + 3O_2 = 2SO_3$	
1	S	—	64	7	1 185	115	1 371
2	Fe	—	1 256,7	37,3	—	—	1 294
3	Примеси	—	1 100,3	30,7	—	—	1 131
4	H ₂ O пар	224,6	—	—	—	—	224,6
5	SO ₂	2 370	—	—	—	—	2 370
6	SO ₃	287,5	—	—	—	—	287,5
7	CO ₂	12,2	—	—	—	—	12,2
8	O ₂	4 258,5	470	14,0	1 185	172,5	6 100
9	N ₂	20 300	—	—	—	—	20 300
Итого . . .		27 452,8	2 891	89	2 370	287,5	33 090,3

Табл. 9

при работе на уральском колчедане (Т/У)

Статьи расхода	кал	%
1. С газами	2 460 800	56,6
2. С огарком	263 500	6,0
3. С воздухом зала	752 000	17,3
4. В окружающую среду	873 600	20,1
Баланс	4 349 900	100

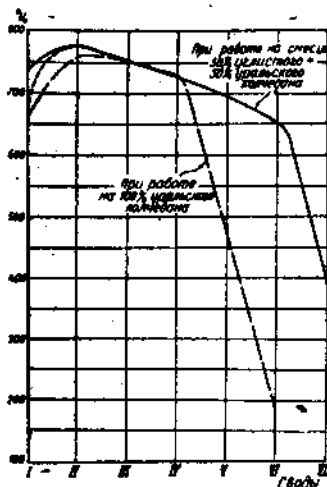


Рис. 7 — Температура газа по этажам печи „Г“

была пропущен через дюймовые грохота. Попутно необходимо заметить, что после долгого лежания на открытом воздухе поверхностные слои угля отстали от колчедана в виде мелких кусочков или просто пыли и легко отделялись на сите. Отсеянный таким образом колчедан содержал 9—9,5% С и 42—44% S.

При переходе на смесь с углистым колчеданом составные части шихты отвешивались на десятичных весах и тщательно перемешивались. Загрузка печей производилась через каждые 15 мин. из расчета 420 кг шихты в час. Во избежание резкого изменения режима печи и состава выходящих газов, прибавление углистого колчедана началось с 20% от общей нагрузки. Уральский колчедан содержал 45,65% S.

Постепенным повышением процента углистого колчедана через 8 дней шихта была доведена до состава 40% уральского и 60% углистого.

При загрузке 20—25% углистого колчедана, как и следовало ожидать, началось повышение t° выходящего из печи газа и одновременное перемещение зоны горения в верхние этажи печи (см. рис. 7).

t° 600—630° выходящего из печи газа при работе на уральском колчедане поднялась при работе на шихте, содержащей только 25% углистого колчедана, до 700° (см. рис. 8).

Для ослабления этих явлений был пущен воздух в дверцы 1-го и 2-го этажа сверху.

Этим самым зона горения была снижена до половины 7-го этажа.

Так как с удлинением зоны горения одновременно увеличилась и теплоотдача в атмосферу через стенки печи, то и t° выходящих газов понизилась до 650—670°.

На таком приблизительно уровне она держалась до начала загрузки смеси, содержащей 60% того же углистого колчедана.

Анализ огарка, взятого с 7-го этажа, показал содержание серы в 2,8%. Колебания же в различные дни были в пределах от 1,9 до 3,0%.

Это явление легко объясняется тем, что большая часть серы колчедана выгорала на самых верхних сводах, а поток холодного воздуха, поступавший в нижние клапаны, способствовал преждевременному охлаждению огарка, что, вероятно, и влекло неполноту выгорания серы.

В этом случае оздоровить работу печи можно было увеличением нагрузки, увеличением размера крупки и уменьшением притока воздуха.

Углистый колчедан, предназначенный для экспериментов, был на руднике недостаточно хорошо отобран от угля. Для того, чтобы удалить некоторый процент последнего, перед дроблением колчедан весь

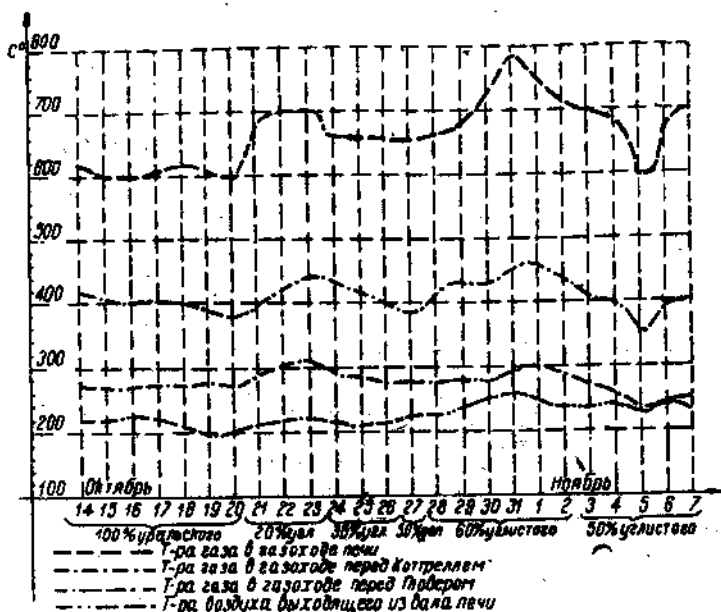


Рис. 8 — Температура газа

В дальнейшем наступило быстрое повышение ее до 790° ; верхняя часть печи оказалась чрезвычайно накаленной, в результате чего было обнаружено спекание колчеданной массы на 1-м этаже.

Середина 1-го этажа печи приблизительно в $\frac{1}{3}$ радиуса представлялась довольно темной с коротким голубоватым пламенем. Дальше к периферии начиналась зона сильного горения с пламенем. В этой части полки, ближе к периферии, образовалась гряда колчедана, толщиной приблизительно в 12 см. Вследствие того, что гребки были ненормально высоко подняты над сводом, — зубья не успевали разгружать свод. Это усугублялось установкой несоответствующего номера зубьев. Такая задержка колчедана содействовала спеканию его в этом месте. Зубья гребков здесь чрезвычайно сильно срабатывались в нижней части и принимали округлую форму, дающую возможность скользнуть зубу по поверхности спекшейся массы, приподнимаясь на крючках гребка. В результате слой спекшегося колчедана еще более увеличивался.

Вставленные поодиночке новые зубья того же номера в начале прорезали и перегревали спекшуюся массу, но с течением времени, через 10—15 час., они оказывались также сработанными, и гряда спекшегося колчедана снова увеличивалась. С целью уменьшения толщины слоя и более быстрого перебрасывания колчедана с 1-го на 2-й этаж, 5 зубьев № 2 1-го этажа были заменены 5 зубьями № 5. Спекание наблюдалось на площади, охватываемой этими зубьями. Это в значительной степени ускорило передвижение колчедана на

2-й этаж, где спекания не наблюдалось, и привело к некоторому снижению t° выходящего газа. Однако, на 1-ом этаже спекание колчедана не прекратилось.

Дальнейшее увеличение загрузки угля в шихте было прекращено, а для установления практически приемлемого для заводов соотношения загружаемых компонентов пришлось идти по линии снижения содержания угля в шихте, что и было сделано на пятые сутки работы.

В дополнение ко всему сказанному нужно еще прибавить, что при работе на предельной шихте зубья не только срабатывались, как было отмечено выше, но часто наблюдались и поломки их, видимо, как следствие одновременного действия на них чрезмерно высокой t° и спекающегося колчедана.

Количество сломанных зубьев доходило до 3—4 в сутки.

На смеси из 50% углистого и 50% уральского колчеданов печь работала в течение 5 дней, при чем ход ее был отрегулирован таким образом, что центр 1-го этажа (сверху) был темный.

Во второй половине радиуса он загорался с образованием длинного коптящего пламени и при поступлении на 2-й этаж горел коротким голубоватым пламенем. Спекание прекратилось.

На рис. 7 приведена кривая tt° по полкам, из которой видно, что зона горения была чрезвычайно выгодно растянута по всем этажам печи. t° на верхнем этаже представлена 2 кривыми — сплошной линией и тонким пунктиром; последний показывает t° со стороны открытой двери.

Отмеченное на диаграмме распределение t° было достигнуто исключительно регулировкой работы печи подачей воздуха, а именно, уменьшением притока снизу печи и увеличением сверху через открываемые двери на 1-м и 2-м этажах.

Загрузка печи при работе на 50% углистого колчедана оставалась все время равной 10 т в сутки при указанном ранее количестве С и S в колчеданах.

Содержание серы в выходящем огарке выражалось 1,35%—1,55%; tt° выходящих из печи газов приведены на диагр. 8.

Табл. 10

 t° по полкам

№№ полок, начиная сверху	Смесь 25% углистого колчедана	Смесь 35% углистого колчедана	Смесь 50% углистого колчедана	Смесь 60% углистого колчедана
1	730	770	735	780
2	765	740	775	737
3	769	729	750	720
4	730	720	725	720
5	525	583	690	684
6	Темный	Темный	655	630
7	Темный	Темный	410	292

Помимо указанных на рис. 5 t_t° по полкам для уральского колчедана и 50%-ой смеси, в таблице 10 приводятся t_t° по полкам для различных смесей.

Любопытно проследить t_t° в различных точках поверхности печи, измеренные ртутным термометром с помощью фольги и сведенные в таблицу 11.

Табл. 11

 t° поверхности печи

Места замеров	Уральский		50% углистый		60% углистый	
	t° стенки этажа	t° дверцы этажа	t° стенки этажа	t° дверцы этажа	t° стенки этажа	t° дверцы этажа
1-й свод	124	246	127	—	125	—
2-й "	137	251	134	—	133	—
3-й "	141	265	139	241	137	237
4-й "	137	212	141	212	135	230
5-й "	99,5	162	122	238	140	235
6-й "	58	48	105	173	80	145
7-й "	28	25	60	65	35	32

Пятый свод при уральском колчедане нагревал наружную поверхность стенки до $99,5^\circ$, в то время как этот же свод при 50% углистого колчедана нагревал до 122° и при 60% — до 140° .

По 6 и 7 сводам расхождения такого же характера.

По этим данным расположение зоны горения определяется также достаточно точно. Характерны в этом отношении полученные t_t° поверхности дна печи, приведенные в таблице 12.

Сравнивая третью t° со второй, приходится констатировать неполное использование пода при сжигании 60% углистого колчедана.

Если снизить зону горения при сжигании 60% углистого колчедана еще больше, примерно до того же уровня, на котором работала печь при сжигании 50% углистого колчедана, тогда, вероятно, t° верхнего свода упала бы, и печь при условии замены зубьев верхнего свода, пошла бы на 60% углистого колчедана без особо серьезных явлений спекания.

Табл. 12

 t_t° поверхности дна печи

Питающее сырье	t° дна печи	
	Центр	Периферия
Уральский	48	29
50% углистого	155	91
60% углистого	125	60

Как уже было сказано выше, в основу регулировки была положен воздух, который подавался через дверцы I и II ярусов, расположенные на 90° одна относительно другой, и через нижние воздушные клапаны.

Для того чтобы создать более или менее ясное представление о количествах воздуха, входящего в печь как через нижние воздушники, так и через дверцы верхних 2-х сводов, следует обратить внимание на таблицу 13.

Дверцы печи типа „Г“ представляют собой четырехугольные отверстия шириной 44 мм и высотой 330 мм.

Они закрываются свободно подвешенными чугунными крышками, способными свободно сдвигаться в ту и другую сторону.

В таблице 13 в графе „положение дверей“ отмечено в мм, какая

Регулировка

Число и месяц	Часы	Положение нижних воз- душников	Положение дверцы I свода	Положение дверцы II свода
До 20/X включит.	—	Открыт 50 мм	Закрыт	Закрыт
20—22	20	50 мм	Открыт прибл. 25 мм	Открыт на 10 мм
23	20	50 "	" " 25 "	" " 10 "
24	20	50 "	" " 25 мм	" " 38 "
25	—	15 "	Открыт 50 "	" " 38 "
26	21	—	" 50 "	" " 38 "
27	8	15 "	" 50 "	" " 38 "
27	13	30 "	" 50 "	" " 38 "
28	18—30	15 "	" 60 "	" " 40 "
29	11	15 "	" 100 "	" " 40 "
30	19	35 "	" 100 "	" " 40 "
1/XI	13	35 мм	" 50 мм	" " 15 мм
1/XI	13	20 "	" 85 "	" " 40 "
1/XI	20	18 "	" 130 "	" " 48 "
2/XI	13	18 "	" * 130 "	" " 48 "
3/XI	—	18 "	" 130 "	" " 48 "
4/XI	—	18 "	" 130 "	" " 48 "

часть ширины не прикрыта крышкой или, иначе говоря, как широко то отверстие, через которое воздух имеет доступ в печь.

Нижние воздушные клапаны, в количестве 14, имеют круглую форму с диаметром 100 мм и задвигаются заслонками. В графе „положение воздушников“ величина открытых сегментов выражается через части диаметров, отсекаемых в данный момент заслонками.

t° перед коттрелем

Предельная t° перед коттрелем была принята в 450° .

В диаграмме 8 кривая для этих tt° превысила указанный выше предел (дойдя до 460°) только лишь в период работы на смеси 60% углистого и 40% уральского колчедана.

Табл. 13

воздухом

Распределение зоны по сводам, считая сверху	Состав колчедана	Примечание
1, 2, 3, 4 и $\frac{1}{2}$ —5 свода	Уральский 100%	Сильное, повышение t° выходящего газа — с 600 до 650° ; перед коттрелем — с 360 до 415° .
1, 2, 3, 4, 5 и часть 6 свода	Углистый 20—25%	
Свод 1, 2, 3, 4, 5 и часть 6 свода	" 20—25%	
" 1, 2, 3, 4, 5 " " 6 "	" 35%	
" 1, 2, 3, 4, 5 " " 6 "	" 35%	
" 1, 2, 3, 4, 5 " " 6 "	" 35%	
" 1, 2, 3, 4, 5 и 6 свода	" 50%	
" 1, 2, 3, 4, 5 и 6 "	" 50%	
" 1, 2, 3, 4, 5 свода	" 60%	
" 1, 2, 3, 4, 5, 6 и $\frac{1}{2}$ 7 свода	" 60%	Печь спустилась, и t° огарка с 150° поднималась до 450° ; t° огарка снижалась до 200° ; t° в горловине повысилась с 670 до до 770° . В 20 ч. сменины 2, 3, 4, 5 зубья 1-го свода; поставлены с большим наклоном для увеличения скорости перегревания.
" 1, 2, 3, 4, 5, 6 и $\frac{1}{2}$ 7 "	" 60%	
" 1, 2, 3, 4, 5, 6 свода	" 60%	
" 1, 2, 3, 4, 5, 6 "	" 60%	
" 1, 2, 3, 4, 5, 6 "	" 60%	
" 1, 2, 3, 4, 5, 6 "	" 60%	
" 1, 2, 3, 4, 5, 6 свода	" 50%	
" 1, 2, 3, 4, 5, 6 и часть 7 свода	" 50%	
" 1, 2, 3, 4, 5, 6 свода	" 50%	Спекание на 1-ом своде. Заменены сработанные зубья 1, 2, 3, 4, 5. Обнаружено спекание.
" 1, 2, 3, 4, 5, 6 и часть 7 свода	" 50%	
" 1, 2, 3, 4, 5, 6 свода	" 50%	Печь работает спокойно. t° огарка $450-500^{\circ}$
" 1, 2, 3, 4, 5, 6 и часть 7 свода	" 50%	

Характер кривой t_t^o перед коттрелем очень близко подходит к кривой t_t^o на выходе из печи.

Отклонения 25/X и 30/X объясняются снятием изоляции сначала с 2-го, а затем 3-го звена газохода. Первые два звена были освобождены от изоляции 25/X, т. е. при сжигании смеси с 35% углистого колчедана, и третье звено 30/X—при сжигании 60% углистого колчедана (рис. 9).

Резкое понижение 5/XI t_t^o газов связано с 6-часовой остановкой печи.

На основании проведенных экспериментов можно сказать, что в случае отсутствия охлаждающих резервов в газоходах, рассчитанных на сжигание колчедана с меньшими тепловыми эффектами, не всегда можно использовать в должной степени печное отделение для работы на углистом колчедане.

Конечно, это меньше относится к тем системам, которые не оборудованы современными электрофильтрами.

Охлаждение вала

Система вала и гребков, как уже было упомянуто, является мощным холодильником.

При сжигании углистого колчедана значение охлаждения через вал сильно возрастает, поскольку в печи выделяются большие излишки тепла. При переводе печи на углистый колчедан в первую очередь необходимо обеспечить печь максимально возможным количеством продуваемого через вал воздуха.

В процессе эксплуатации печей этому вопросу не всегда уделяется достаточное внимание, вследствие чего работа печей заводов нашего Союза в этой части весьма различна.

Можно отметить, что иногда печи одного типа и мощности теряют различные количества тепла через вал: одна—18%, а другая—30% и даже больше.

Испытуемая печь типа „Г“ при работе на уральском колчедане из 14 047 220 кал в сутки теряла 4 475 000 кал или 31,8%; на углистом колчедане—из 18 592 000 кал.—6 030 000 кал, или 32,4%.

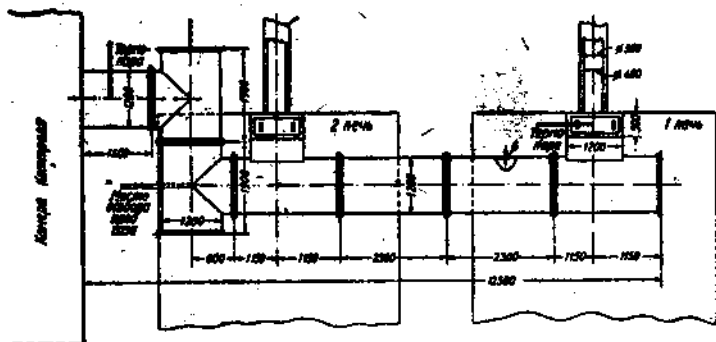


Рис. 9 — Газоход печей для сжигания колчедана сернокислотного цеха на Дорогомилловском химич. заводе им. Т. Фрунзе

Запыленность газов

При проверке запыленности газов на 10-тонных печах типа „Г“ углистый колчедан дал больше пыли, чем уральский (см. рис. 10, стр. 207, и табл. 14).

Табл. 1

Анализ газа на содержание пыли в различные дни (в : на 1 м³ газа)

Колчедан	В газоходе печи „Г“		В газоходе перед коттрелем		В газоходе после коттреля	
	По дням	Среднее	По дням	Среднее	По дням	Среднее
100% уральск.	4,68 4,96 5,41 — 4,58 4,85	4,90	— — 2,24 2,11 2,62 2,37	2,33	— — — 0,38 0,34 0,33	0,35
35% угл.	7,04	7,04	3,45	3,45	0,40	0,40
60% угл.	9,86 9,22 9,30	9,46	4,02 3,85 3,99	3,95	0,46 0,458 0,435	0,451
50% угл.	8,20	8,20	3,71	3,71	0,445	0,445

Состав печных газов

Средний состав газов при работе на уральском колчедане за период наблюдения:

	%
SO ₂	8,1
SO ₃	0,23
H ₂ O	1,03
O ₂	9,00
N ₂	81,61
CO ₂	0,03

Итого . . . 100

Средний состав газов при работе на смеси углистого и уральского колчедана (50% + 50%) за весь период наблюдения:

	%
SO ₂	7,03
SO ₃	0,30
CO ₂	2,21
O ₂	8,55
N ₂	80,56
H ₂ O	1,35

Итого . . . 100

Тепловой баланс печи „Г“ при сжигании 10 тыс. кг уральского колчедана

Сожжено 10 тыс. кг уральского колчедана с влажностью 1,4%.
Хим. состав (сухого):

S 45,65% Примеси 11,84%
Fe 42,51%

Табл. 15

Приход			Расход		
Статьи прихода	Количество ккал	%	Статьи расхода	Количество ккал	%
1. С колчеданом . .	11 535	0,08	1. С газами	7 228 620	51,5
От сгорания колчедана	13 687 000	97,43	2. С воздухом вала .	4 475 000	31,8
3. С воздухом . . .	125 959	0,9	3. С огарком	33 600	0,2
4. На неточность замеров и расчетов .	222 726	1,59	4. В окружающ. среду	2 310 000	16,5
	14 047 220	100		14 047 220	100

Табл. 16

Тепловой баланс печи „Г“ при работе на смеси 50% уральского и 50% углеродистого колчедана

Приход			Расход		
Статьи прихода	Количество ккал	%	Статьи расхода	Количество ккал	%
1. Внесено с колчеданом	19 308	0,1	1. С газами	9 599 000	51,46
2. По реакциям . . .	18 179 184	97,44	2. С воздухом . . .	5 760 000	30,90
3. С воздухом	370 568	2,03	3. С огарком	190 000	1,02
4. На неточность наблюдений и расчетов	79 940	0,43	4. В окр. среду . .	3 100 000	16,62
	18 649 000	100		18 649 000	100

Сожжено шихты 10 080 кг с влажностью 2,27%.

Химический состав (сухой шихты):

%
S 44,52
C 4,75
O₂ 1,36
H₂ 0,29
N₂ 0,10
Fe 40,44
Примеси 8,54

Всего 100,00

Табл. 17

Работа 10-тонной печи „Г“ (Окуловские писчебумажные фабрики)
Данные работы печи „Г“ 1933 г.

	17/V	18/V	19/V	20/V	21/V	22/V	23/V	24/V	25/V	26/V
Загружено влажного колчедана	9 039	10 350	7 647	11 861	6 925	9 773	7 200	12 703	10 928	13 075
H ₂ O в колчедане %	2,38	1,5	2,51	2,65	2,65	2,65	2,72	2,65	3,62	3,26
Загружено сухого колчедана кг	8 824	10 195	7 455	11 547	6 742	9 514	7 004	12 365	10 570	12 649
S в сухом колчедане %	37,8	35,55	39,4	41,7	38,1	42	36,1	38,8	31,1	39,5
Угля в сухом колчедане %	7,7	—	6,5	16,5	11,1	8,48	7,86	12,8	20,06	15,7
Загружено S кг	3 330	3 679	2 940	4 825	2 560	4 000	2 530	4 800	3 280	5 000
Загружено угля кг	680	—	485	191	747	804	550	1 570	2 120	1 450,9
Концентрац. SO ₂ %	3,91	4,71	4,57	5,78	6,68	8,23	5,11	4,87	5,70	5,08
S в огарке %	2,31	1,64	1,75	—	—	1,31	—	2,5	2,4	3,32

Таблица 17 привлекает внимание цифрами загружаемого угля в шихте.

Специфические условия бумажной фабрики позволили довести количество его до 20% от веса шихты. Но результаты этого эксперимента не имеют практического значения для сернокислотных заводов, так как увеличение угля в шихте влечет за собой вредное для сернокислотного процесса следствие — уменьшение концентрации O₂, идущего на образование CO₂. Это уменьшение тем сильнее, чем больше введено в шихту угля. При введении же недостающего кислорода падает концентрация SO₂.

Тепловые эффекты, сопровождающие обжиг богатой углем шихты, приведены в таблице 17 и на рис. 11, 12.

Повышение t_t° в печи, как и ранее, было следствием более высокой теплотворной способности углистого колчедана.

Теплотворная способность 1 кг уральского колчедана с 36,1% S . . . 1101 кал
 " " " 1 " шихты с 8,48% угля и 42% S . . . 1915 "
 " " " 1 " " с 15,7% угля и 39,5% S . . . 2315 "

t_t° по сводам печи при работе на шихте и углистом колчедане были распределены довольно равномерно (см. табл. 18 и рис. 11). t° наиболее раскаленного 2-го свода не превышает 722°. t° нижнего свода доведена до 410°, чего обычно не бывает в практике обжига уральского колчедана (рис. 11).

В практике заводов при обжиге уральского колчедана обычно, хотя и неправильно, работают 2, 3, 4 и (меньше) 5 сводами. 6-ой работает мало, а 7-ой обычно не работает.

В данном случае при обжиге углистого колчедана работали все своды, вплоть до 7-го.

Температурный режим печи „Г“

	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
Загружено Si	3 330	3 679	2 940	4 825	2 560	4 000	2 530	4 800	3 280	5 000
Загружено угля кг	680	—	485	191	747	804	550	1 570	2 120	1 450,9
SO ₂ в горлов. %	3,91	4,71	4,57	5,78	6,68	8,23	5,11	4,87	5,70	5,08
t° горлов. °C	361	422	445	588	563	687	595	522	605	644
t° 1 свод	—	482	—	585	572	615	622	607	633	660
t° 2 "	—	610	—	650	647	686	692	719	722	713
t° 3 "	—	590	—	665	600	668	646	655	630	642
t° 4 "	—	460	—	370	565	636	582	598	605	582
t° 5 "	—	—	—	—	525	602	570	550	572	565
t° 6 "	—	—	—	—	520	533	460	530	485	550
t° 7 "	—	—	—	—	—	—	—	—	—	410
t° воздуха в вал. °C	10,0	100	9,0	11,0	9,0	11,0	11,0	13,0	16,0	19,0
t° воздуха из вала "	213	199	210	209	234	248	247	206	235	246
t° колчедана у пнт. "	66	104	132	170	279	294	312	207	234	252
t° 7-го свода "	4,05	3,26	2,14	2,5	2,9	2,82	3,0	3,30	3,10	3,00

Этим достигнуто наибольшее использование теплоотдающей поверхности печи, а следовательно, и наиболее интенсивное охлаждение печи.

Печь была раскалена сильнее, чем при обжиге уральского колчедана, но t° не превышали предела.

Такое равномерное распределение t° достигнуто подачей холодного воздуха непосредственно во второй свод, за счет прикрытия нижних воздушников печи.

Работа печи при наиболее повышенном содержании угля в шихте протекала напряженно, но без аварий и шлакований.

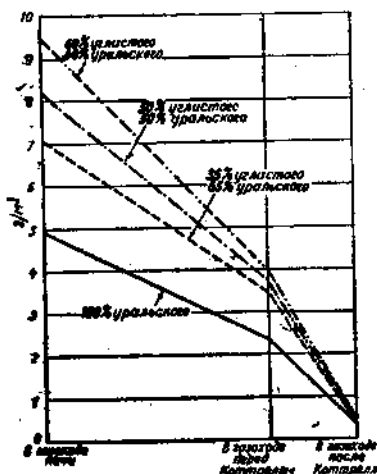


Рис. 10 — Содержание пыли в печных газах

Охлаждение вала

Количество продуваемого воздуха через вал, согласно замеров трубкой Пито, — 43 500 м³ в сутки; t° поступающего воздуха колебалась в преде-

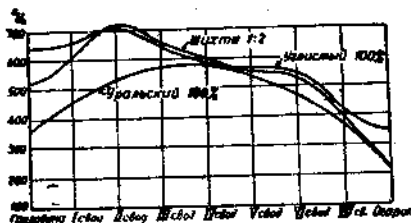


Рис. 11 — Кривые температуры печи „Г“ по сводам с 16 по 27 мая 1933 г.

лах 9—16°; t° выходящего воздуха (табл. 18) колебалась от 199° (на уральском) до 248° (на углистом).

Концентрация SO_2

Герметичность печи „Г“ при экспериментах на шихте с 8,48% угля позволила довести концентрацию SO_2 до 8,03% при сильно сниженном содержании кислорода. Это не представлялось трудным при координировании тяги газового вентилятора с работой печи, регулируемой вышеуказанным методом.

При большой нагрузке серой и углем получение концентрированного газа угрожает исправности печи. В силу этой причины эксперименты велись со слабым газом.

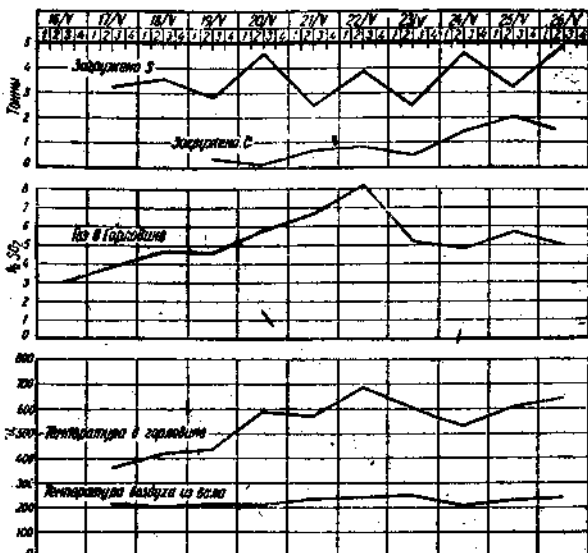


Рис. 12 — Кривые режима печи „Г“ в зависимости от нагрузки пересчит. на S и C

Состав газов

Состав газов при работе печи на уральском колчедане, шихте и углистом (см. табл. 19):

Табл. 19

Состав сухого газа

Компоненты	Уральский колчедан %	60,50% шихта	Углистый колчедан %
SO_2	5,78	8,03	5,08
SO_3	0,904	0,306	0,313
CO_2	0,031	3,454	4,574
N_2	81,245	82,210	81,31
O_2	12,64	6,03	8,723

Элементарной серы в газах за время экспериментов на углистом колчедане не было обнаружено.

Контактирование

Контактирование печи „Г“ при работе на углистых колчеданах видно из следующих сравнительных данных:

		SO_2 г/м ³
Уральский	18/V	13,10
	20/V	10,11
	21/V	15,87
Шикта	22/V	12,78
	23/V	19,20
	24/V	7,55
Углистый	26/V	13,05

Цифры выражают количество SO_2 (в пересчете на H_2SO_4) в : на 1 м³ газа при нормальных условиях.

Запыленность газа

Запыленность газа при выходе из печи „Г“ выражена в : пыли на 1 м³ газа в следующей сводке:

17/V	2,74	22/V	4,15
18/V	2,20	23/V	3,30
19/V	2,25	24/V	3,80
20/V	3,83	25/V	5,58
21/V	2,90	26/V	9,45

Цифры показывают более сильную запыленность газа за время экспериментов на углистой шикте.

Выгорание серы

Выгорание серы характеризуется данными таблицы 17. Нужно констатировать значительное увеличение процента S в огарке при обжиге углистого колчедана. Это объясняется, повидимому, большой валовой загрузкой печи.

Материальный и тепловой балансы печи

По приложенным здесь тепловым балансам надлежит отметить тепловую нагрузку печи при работе на уральском колчедане, углистой шикте и углистом грохоченом колчедане.

Приход тепла в мка

При обжиге уральского	11 553 700
„ „ шикты	18 865 700
„ „ углистого	30 293 900

Беря тепловую нагрузку по уральскому колчедану за 100%, получим следующие нагрузки по другим видам сырья:

Сырье	Во сколько раз больше нагрузка	На сколько % загружена печь
Шикта	1,63	163,3
Углистый колчедан	2,62	262,0

Суточный материальный баланс печи "Г" при работе на уральском кокшодане

Приход					Расход								
№ по пор.	Компоненты	Поступило с кокшоданом	Поступило с воздухом	Образовалось по реакции		№ по пор.	Компоненты	Вышло с печью	Вышло с отработком	Вышло с пылью	Вступило в реакцию		Итого
				$S + O_2 = SO_2$	$2S + 3O_2 = 2SO_3$						$S + O_2 = SO_2$	$2S + 3O_2 = 2SO_3$	
1	S	3 679	—	—	—	1	S	—	128	10	3 368	173	3 679
2	Fe	3 478	—	—	—	2	Fe	—	3 420	58	—	—	3 478
3	Пустая порода	3 038	—	—	—	3	Пустая порода	—	2 989,9	48,1	—	—	3 038
4	H ₂ O пар	—	393	—	—	4	H ₂ O пар	393	—	—	—	—	393
5	SO ₂	—	—	6 736	—	5	SO ₂	6 736	—	—	—	—	6 736
6	SO ₃	—	—	—	433	6	SO ₃	433	—	—	—	—	433
7	CO ₂	—	24	—	—	7	CO ₂	24	—	—	—	—	24
8	O ₂	—	12 150	—	—	8	O ₂	7 206	1 294,1	21,9	3 368	260	12 150
9	N ₂	—	40 500	—	—	9	N ₂	40 500	—	—	—	—	40 500
Итого		10 195	53 067	6 736	433	Итого		55 292	7 832	138	6 736	433	70 431

Материальный баланс печи „Г“

П р и х о д

№№ по пор.	Компоненты	Поступило с колче- даном	Поступило с воз- духом	Образовалось по реакции				Итого
				$S+O_2=$ $=SO_2$	$2S+3O_2=$ $=2SO_3$	$C+O_2=$ $=CO_2$	$2H_2+O_2=$ $=2H_2O$	
1	S	4 000	—	—	—	—	—	4 000
2	C	589	—	—	—	—	—	589
3	Fe	3 697	—	—	—	—	—	3 697
4	Примеси	1 010	—	—	—	—	—	1 010
5	H ₂ O	—	327	—	—	—	327,4	654,4
6	H ₂	36,4	—	—	—	—	—	36,4
7	SO ₂	—	—	7 538,2	—	—	—	7 538,2
8	SO ₃	—	—	—	354	—	—	354
9	CO ₂	—	19,7	—	—	2 159	—	2 178,7
10	O ₂	168,6	9 880	—	—	—	—	10 048,6
11	N ₂	13,0	32 900	—	—	—	—	32 913,0
Итого . .		9 514	43 126,7	7 538,2	354	2 159	327,4	63 019,3

Материальный баланс печи „Г“

П р и х о д

№№ по пор.	Компоненты	Поступило с колче- даном	Поступило с возду- хом	Образовалось по реакции				Итого
				$S+O_2=$ $=SO_2$	$2S+3O_2=$ $=2SO_3$	$C+O_2=$ $=CO_2$	$2H_2+O_2=$ $=2H_2O$	
1	S	5 000	—	—	—	—	—	5 000
2	C	1 450,9	—	—	—	—	—	1 450,9
3	Fe	4 430,0	—	—	—	—	—	4 430,0
4	Примеси	1 232,0	—	—	—	—	—	1 232,0
5	H ₂ O	—	750,0	—	—	—	811,8	1 961,8
6	H ₂	90,2	—	—	—	—	—	90,2
7	O ₂	414,5	18 170,0	—	—	—	—	18 584,5
8	N ₂	31,4	60 500	—	—	—	—	60 531,4
9	CO ₂	—	35,9	—	—	5 320,9	—	5 356,8
10	SO ₂	—	—	—	666,45	—	—	666,45
11	SO ₃	—	—	8 864,8	—	—	—	8 864,8
Итого . .		12 649	79 455,9	8 864,8	666,45	5 320,9	811,8	107 768,85

Табл. 22

пекта 60,5% уганстого колчедана)

Расход

№ по пор.	Компоненты	Вышло с печны- ми га- зами	Вышло с огар- ком	Вышло с пылью	Вступило в реакцию				Итого
					$S+O_2=$ $=SO_2$	$2S+$ $+3O_2=$ $=2SO_3$	$C+O_2=$ $=CO_2$	$2H_2+$ $+O_2=$ $=2H_2O$	
1	S	—	80,0	10,9	3 769,1	140,0	—	—	4 000
2	C	—	—	—	—	—	589	—	589
3	Fe	—	3 652,5	44,5	—	—	—	—	3 697
4	Примеси	—	949,9	60,1	—	—	—	—	1 010
5	H ₂ O	654,4	—	—	—	—	—	—	654,4
6	H ₂	—	—	—	—	—	—	36,4	36,4
7	SO ₂	7 538,2	—	—	—	—	—	—	7 538,2
8	SO ₃	354,0	—	—	—	—	—	—	354,0
9	CO ₂	2 178,7	—	—	—	—	—	—	2 178,7
10	O ₂	2 752,4	1 434,6	17,5	3 769,1	214,0	1 570	291,0	10 048,6
11	N ₂	32 913,0	—	—	—	—	—	—	32 913,0
Итого . .		45 390,7	6 117,0	133,0	7 538,2	354,0	2 159	327,4	63 019,3

Табл. 22

на уганстом колчедано

Расход

№ по пор.	Компоненты	Вышло с печны- ми га- зами	Вышло с огар- ком	Вышло с пылью	Вступило в реакцию				Итого
					$2S+O_2=$ $=SO_2$	$2S+$ $+3O_2=$ $+2SO_3$	$C+O_2=$ $=CO_2$	$2H_2+$ $+O_2=$ $=2H_2O$	
1	S	—	260,0	41,15	4 432,4	266,45	—	—	5 000,0
2	C	—	—	—	—	—	1 450,9	—	1 450,9
3	Fe	—	4 259,2	170,8	—	—	—	—	4 430,0
4	Примеси	—	947,75	284,25	—	—	—	—	1 232,0
5	H ₂ O	1 561,8	—	—	—	—	—	—	1 561,8
6	H ₂	—	—	—	—	—	—	90,2	90,2
7	O ₂	7 423,65	1 670,05	66,8	4 432,4	400,0	3 870,0	721,6	18 584,5
8	N ₂	60 531,4	—	—	—	—	—	—	60 531,4
9	CO ₂	5 356,8	—	—	—	—	—	—	5 256,8
10	SO ₂	666,45	—	—	—	—	—	—	666,45
11	SO ₃	8 864,8	—	—	—	—	—	—	8 864,8
Итого . .		83 404,9	7 137	563,0	8 864,8	666,45	5 320,9	811,8	107 768,85

Табл. 23

Тепловой баланс печи „Г“ на уральском колчедане

Статьи прихода	кал	%	Статьи расхода	кал	%
1. С колчеданом . . .	148 800	1,3	1. С газом	6 019 800	52,1
2. От сгорания . . .	11 226 000	97,2	2. С огарком	181 000	1,6
3. С воздухом	178 900	1,5	3. С вод. вала	2 426 000	21,0
		—	4. В окр. среду . . .	2 926 900	25,3
	11 553 700	100		11 553 700	100

Табл. 24

Тепловой баланс печи „Г“ на шихте с 60,5% углеродного колчедана

Статьи прихода	кал	%	Статьи расхода	кал	%
1. С колчеданом . . .	495 000	2,6	1. С газами	8 224 500	43,6
2. По реакциям	18 238 000	96,7	2. С огарком	262 000	1,4
3. С воздухом	132 700	0,7	3. С вод. вала	3 150 000	16,7
		—	4. В окр. среду . . .	7 229 200	38,3
	18 865 700	100		18 865 700	100

Табл. 25

Тепловой баланс печи „Г“ на углеродном колчедане

Статьи прихода	кал	%	Статьи расхода	кал	%
1. С колчеданом . . .	536 000	1,77	1. С газом	13 697 000	45,33
2. От сгорания	29 277 000	96,84	2. С огарком	729 000	2,41
3. С воздухом	420 900	1,39	3. С вод. вала	3 085 000	10,21
		—	4. В окр. среду . . .	12 722 900	42,05
	30 233 900	100		30 233 900	100

Сжигание углистого колчедана в 15-тонных печах типа „Г“

Работа 15-тонной печи Гумбольдта (Восхимкомбинат)

Для выявления условий сжигания углистых колчеданов на 15-тонных печах, последние в течение 6 суток грузились углистой шихтой, содержащей от 6,1 до 9,3% угля. Режим печи при такой загрузке характеризуется таблицей 28.

Температурный режим по сводам в среднем по 3-дневным периодам иллюстрируется таблицей 26.

Приведенные данные вполне характеризуют нормальное использование S , несмотря на повышенную загрузку печи. Процент серы в огарке (1,76) за первую трехдневку опытов не превышает процента в условиях работы печи на уральском колчедане.

Концентрация SO_2 в газе несколько ниже нормы. Но концентрация O_2 сильно понижена. Температурные показатели по сводам (табл. 26) вполне нормальны, несмотря на очень значительную тепловую нагрузку при углистой шихте.

Табл. 26

Температурный режим

Точки замеров	4—6/III	7—9/III	Среднее за оба периода
t° газа горловины	544	538	541
" " I свода	714	632	671
" " II "	727	725	726
" " III "	689	679	684
" " IV "	686	673	680
" " V "	649	640	645
" " VI "	571	614	592
" " VI "	440	549	494
" " огарка	316	390	353

Табл. 27

Таблица суточного теплового баланса печи

Наименование статей	ккал/сут.	Наименование статей	ккал/сут.
1. От сгорания колчедана	32 656 600	1. С газами	12 443 930
2. С колчеданом	246 100	2. С вод. вала	6 155 000
3. С воздухом	85 320	3. С огарком	1 143 000
		4. В окр. среду	13 246 090
	32 988 020		32 988 020

Тепловая работа печи на шихте с теплотворной способностью 2137 ккал/кг видна из нижеприведенного баланса:

Нагрузка печи 16,4 т/сут.
 % углистого колчедана в шихте 90%
 % S в шихте (сухой) 8,81%

На основании этих данных можно быть уверенным, что возможная нагрузка 15-тонной печи Гумбольдта при сжигании в шихте 30—35% углистого колчедана (т. е., примерно, с 3% угля в шихте) определится величиной, примерно, в 18 т колчедана в сутки.

Табл. 28

Режим печи

№ по порядку	Показатели режима	Един. намер.	Даты испытания				Даты испытания				Среднее на оба периода
			4/III	5/III	6/III	Среднее	7/III	8/III	9/III	Среднее	
1	Кол-во сожженного колчедана . . . Состав шихты:	т/сутки	16170	16670	13190	15340	15500	16857	16203	16190	15765
2	Флотации и сыпуч.	%	55	27	30	38	20	6	10 (факт)	12	25
3	S в шихте углеродистого (сухого) . . .	%	45	73	70	62	80	94	90	88	75
4	C в шихте	%	41,8	40,6	40,6	41,0	40,2	39,5	39,5	39,7	40,3
5	H ₂ O в шихте	%	8,4	7,6	6,1	7,4	8,7	9,3	8,8	9,0	8,2
6	S в огарке	%	4,6	6,0	6,0	5,5	6,4	6,2	6,6	6,4	6,0
7	SO ₂ в газах	%	1,74	1,99	2,16	1,76	2,6	2,8	3,32	2,9	2,33
8	CO ₂ в газах	%	7,2	7,1	5,6	6,6	5,1	6,8	8,3	6,7	6,7
9	O ₂ в газах	%	—	—	2,5	2,5	—	4,8	4,8	4,0	3,6
10	Содержание пыли	г/м ³	5,4	5,3	9,8	6,8	9,9	4,4	4,4	6,2	6,5
11	t° в горловине печи	°C	3,6	3,6	3,5	3,6	3,3	3,4	3,8	3,3	3,5
12	t° на 2 своде	"	560	565	507	544	—	645	627	598	541
13	t° оттока	"	715	725	742	727	678	735	763	725	726
14	t° воздуха на вала печи	"	400	272	275	316	182	438	550	390	353
15	Кол-чество воздуха на охлаждение вала	м ³	141	135	134	137	128	145	163	137	137
16	Разрежение в горловине печи . . .	мм H ₂ O	71,4	84,3	83,2	79,6	86,7	93	87,4	89,3	84,5
			1,2	0,9	0,5	0,9	0,7	0,6	0,5	0,6	0,7

Сжигание флотационного колчедана в распыленном состоянии

Н. П. Сосновский

В статье «Сушка и сжигание флотационного колчедана („хвостов“)\», помещенной в ЖХП № 9, 1933 г., освещены основные вопросы процесса сжигания хвостов во взвешенном состоянии. В условиях этого процесса распыляемые частицы подвергаются действию кислорода воздуха по всей своей поверхности, и, как формулировано Венцелем, скорость этого процесса пропорциональна развитию удельной поверхности фаз. С этой точки зрения сжигание флотхвостов в печах проф. Н. Ф. Юшкевича должно положительно разрешить задачу качественного и количественного использования их.

Все запроектированные в последнее время заводы (Калата, Горловка, Актюбинск), оборудованные круглыми печами „Ю“, уже вошли в эксплуатацию. Но как показывает опыт, эти печи, несмотря на простоту их устройства, недостаточно хорошо осваиваются заводами. Причиной этому является плохое изготовление, недостаточно тщательный монтаж, некоторые конструктивные недочеты отдельных деталей, а также неудовлетворительное обслуживание печи в целом.

Остановимся на рассмотрении отдельных элементов печи, решающих по существу работу печи „Ю“ в целом.

Питание печи колчеданом

Нормально питание печи должно производиться флотационным колчеданом с содержанием серы не ниже 28%, влаги — не свыше 0,5%. Питание печи производится следующим образом (рис. 1).

Флотационный колчедан подается транспортером в бункер, устанавливаемый над печью; из бункера флотационный колчедан подается шнековым питателем в турбулентную форсунку. Производительность питателя регулируется числом оборотов его. Вал питателя приводится во вращение от мотора через фракционный привод. На некоторых установках предусмотрена возможность изменения числа оборотов питателя путем установки мотора с регулируемым числом оборотов (в пределах до 50), присоединенного непосредственно к питателю. В зависимости от хода печи, содержания серы в колчедане и количества подаваемого воздуха можно изменять производительность питателя в весьма широких пределах.

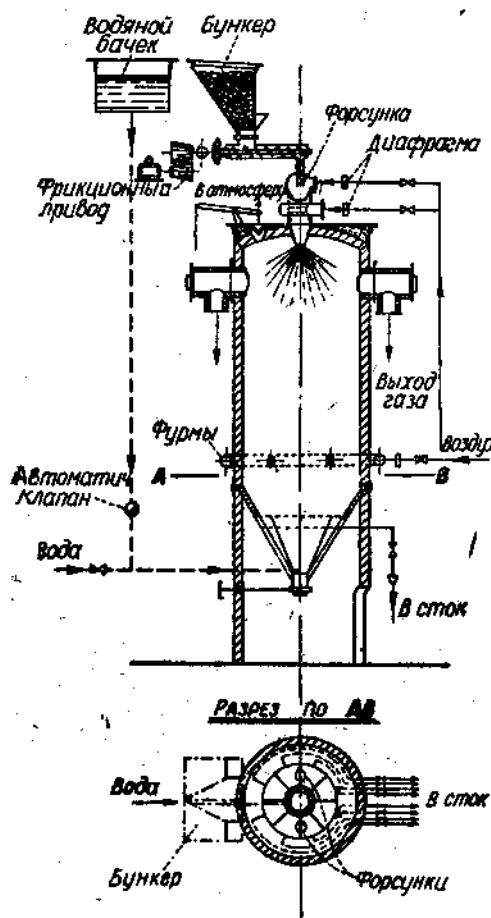


Рис. 1. Схема установки

В своде печи установлены две форсунки турбулентного типа, снабженные сменными конусами с различными диаметрами выходных отверстий для пылевоздушной смеси. Каждая из форсунок питается колчеданом от своего шнекового питателя. Обе форсунки имеют один резервный питатель, который может быть переключен на любую из форсунок.

Для нормального питания печи колчеданом необходимо:

а) Не допускать слеживания колчедана в бункере. В боковых стенках бункера должны быть предусмотрены карманы для шуровки колчедана. Кроме этого, бункеру надо придавать следующую форму: 2 стенки вертикальные и 2 наклонные под углом не менее 60° к горизонтали. Если придать такую форму бункеру, то уменьшится возможность образования в массе колчедана внутреннего свода из-за отсутствия для него пята.

б) Отнести подшипники шнекового питателя от корпуса питателя, обезопасить их от проникновения мелкой пыли из корпуса питателя и уменьшить тем самым быстрый износ подшипников.

в) Уменьшить количество витков шнека питателя, увеличив несколько их диаметр, что приведет к уменьшению возможности забивания питателя.

Подача воздуха в печь и отвод газа

Воздушное дутье в печь производится центробежным вентилятором статического давления в 250—300 мм вод. ст. Обычно устанавливаемые вентиляторы не имеют характеристики (Q , H , η и h) и не подвергаются предварительному испытанию, которое является безусловно необходимым. Воздушное дутье распределяется в форсунку и фурмы.

расположенные по кольцу несколько выше бункера печи (рис. 1). Распределение дутья между форсункой и фурмами должно производиться в зависимости от распыления колчедана, загрузки печи и выгорания серы. Необходимо, чтобы большая часть воздуха подавалась в фурмы. Количество дутья в форсунки должно быть минимальным и обеспечивать полное и равномерное распыление колчедана по всему сечению печи. Увеличение количества дутья в фурмы содействует увеличению времени пребывания частиц колчедана в зоне наибольшей t° в печи, а, следовательно, ведет к более полному выгоранию серы, а также к меньшей t° выходящего из печи огарка.

Применяемые на газопроводах из печи затворы в виде шиберов явно непригодны и должны быть заменены клапанами колокольного типа.

Процесс горения

Горение флотационного колчедана протекает тем успешнее, чем больше содержание серы в колчедане и t° в печи; последнее соответствует концентрации сернистого газа не ниже 9—10%. Выгорание серы является функцией количества подаваемого в печь воздуха и правильного распределения его между форсункой и фурмами. Как было указано выше, увеличение воздушного дутья в фурмы несомненно содействует более полному выгоранию серы. При правильном режиме печи не представляет трудностей получение огарка с содержанием серы не свыше 1,5—2%.

Для упрощения технических расчетов приводим конечные выводы для подсчета количества получающегося газа и огарка, при сгорании 1 кг колчедана.

Обозначим:

S — содержание серы в колчедане в %	α — содержание сернистого газа (SO_2) в газе в %
S_1 — содержание серы в огарке в %	
M — содержание влаги в колчедане в %	C — содержание азота (N_2) в газе в м ³
R — количество образовавшегося огарка в кг	B — содержание кислорода (O_2) в газе в м ³
ρ — содержание влаги в воздухе в мм Hg	E — содержание водяных паров (H_2O) в газе в м ³
L — расход воздуха в м ³	
V — общий объем печного газа в м ³	
A — содержание сернистого газа (SO_2) в газе в м ³	

Тогда расход воздуха, потребного для сгорания, будет:

$$L = \left[S - \frac{S_1(160 - S - M)}{160} \right] \left\{ 4,34 + \left[\left(\frac{70}{a} - 4,12 - \frac{4,34 P}{760} \right) - 1,244 M \right] \right\} \text{ м}^3$$

Количество образовавшегося огарка:

$$R = \frac{100(160 - S - M)}{160 - S_1} \text{ кг}$$

Общий объем печного газа:

$$V = \left[S - \frac{S_1(160 - S - M)}{160 - S_1} \right] \frac{0,7 \cdot 100}{a} \text{ м}^3$$

Объем сернистого газа (SO_2):

$$A = \left[S - \frac{S_1(160 - S - M)}{160 - S_1} \right] 0,7 \text{ м}^3$$

Объем кислорода (O_2):

$$B = \frac{0,21(760 - P)}{760} \left\{ \left[S - \frac{S_1(160 - S - M)}{160 - S_1} \right] \left(\frac{70}{a} - 4,12 - \frac{4,34 P}{760} \right) - 1,244 M \right\} \text{ м}^3$$

Объем азота (N_2):

$$C = \left[S - \frac{S_1(160 - S - M)}{160 - S_1} \right] \left[3,42 + \left(\frac{70}{a} - 4,12 - \frac{4,34 P}{760} \right) \frac{0,79 \cdot (760 - P)}{760} \right] - 0,984 \frac{760 - P}{760} M \text{ м}^3$$

Объем водяных паров (H_2O):

$$E = \left[S - \frac{S_1(160 - S - M)}{160 - S_1} \right] \left[- \frac{4,34 - P}{760 - P} + \left(\frac{70}{a} - 4,12 - \frac{4,34 P}{760} \right) \frac{P}{760} \right] + 1,244 M \left(1 - \frac{P}{760} \right) \text{ м}^3$$

Удаление огарка

Круглая печь проф. Н. Ф. Юшкевича в своем первоначальном выполнении была снабжена железно-бетонным бункером, в котором скапливался падающий огарок. Последний под влиянием высокой t° в печи и наличие в нем легкоплавкого FeS приобретал тенденцию к спеканию. Возможность спекания огарка усугублялась в тех случаях, когда обжигаемый флотационный концентрат содержал некоторое количество шликера, не извлеченного в процессе флотации. Выгружаемый из бункера огарок не сыпался свободно в выгрузочное отверстие, вследствие

чего его необходимо было сдвигать скребками. С целью обеспечить свободный ссып огарка, скопьяющегося в бункере, таковой в новых печах был устроен в виде ватержакета (рис. 1) с водяным охлаждением стенок. Ватержакет состоит из восьми взаимозаменяемых секций, состоящих из двойных стенок, внутри которых постоянно протекает охлаждающая вода. К холодной стенке огарок не пристает и свободно сыпается из бункера. Ввод воды сделан по кольцу с отводами в нижнюю часть каждой секции ватержакета. Отвод воды сделан из наивысшей точки каждой секции (путем загиба кверху вставленной внутрь секции трубки) по отдельной трубе, снабженной вентилем. Вентили всех восьми труб сведены к одному месту над открытой воронкой, соединенной со стоком и расположенной вне печи.

Таким образом, регулирование вентилями делает возможным распределение одинакового количества воды в каждую секцию. t° выходящей воды не должна превышать 50—60°. Изготовление секций ватержакета должно быть произведено весьма тщательно. До установки на место каждая секция должна быть проверена на взаимозаменяемость и испытана гидравлическим давлением до 4 атм., при этом не должно быть обнаружено никаких признаков течи.

Однако, эта конструкция ватержакета не оправдала себя в практике работы круглых печей (Актюбинск, Горловка) из-за недоброкачественного изготовления ватержакета и плохого обслуживания его. Частые перебои в подаче воды фактически превратили водяное пространство ватержакета в паровое. При отсутствии воды происходил перегрев внутренней стенки (t° которой при охлаждении водой близка к t° воды), частичное разрушение ватержакета в местах наружной сварки, прогар внутренней стенки и захлестывание бункера вновь пускаемой водой. Однако, из изложенного не следует делать вывода о непригодности ватержакета в принципе. На Калатинском заводе серы печи оборудованы ватержакетами несколько другой конструкции. Ватержакет состоит из внутреннего клепаного конуса, толщиной в 12 мм, с семью открытыми карманами, приваренными к наружной поверхности конуса. Карманы изготовлены таким образом, что уровень воды в одном кармане перекрывает на 50—60 мм начало следующего кармана. Самый же верхний карман перекрывает начало футерованного верхнего пояса. Охлаждающая вода поступает в верхний карман, обходит его кругом до перегородки, возле которой расположена переливная коробка для перетекания воды в ниже расположенный карман. В последнем кармане вода опять обходит весь карман кругом до перегородки и по переливу уходит через воронку в сток. Расход воды на охлаждение 3—3,5 м³ в час; t° вытекающей воды 40—50°. При хорошем охлаждении огарок свободно сыпался и имел t° не выше 400°. Понижению t° огарка содействовало также наличие фурменного дутья: раскаленный огарок опускался в бункер печи, встречая на своем пути холодный воздух, который значительно охлаждался. Для устранения возможности прекращения охлаждения секций ватержакета, на некотором уровне вблизи печи устанавливается водяной бачок (рис. 1), вмещающий часовой запас воды, потребной для охлаждения. При остановке тока воды в водопро-

воде, автоматически включается клапан, допускающий выход воды из бачка в ватержакет. При более длительном прекращении тока воды следует постепенно уменьшать нагрузку печи и затем остановить ее, открыв выхлопной клапан в атмосферу; следует отметить, что охлаждение стенок ватержакета должно также производиться при остановке печи в течение некоторого времени, так как за время работы кладка печи аккумулирует достаточное количество тепла под влиянием лучистой теплоты; охлаждающая вода также нагревается.

В проекте Калатинского завода серы был принят способ гидравлического удаления огарка по несколько видоизмененному методу Ротштейна. Этот способ заключается в транспортировании огарка 15-кратным по весу огарка количеством воды в открытых каналах, облицованных кислотоупорным бетоном. Дну канала дан уклон в $0,012^\circ$. Выгрузка огарка из бункера печи происходит непрерывно равными порциями при помощи охлаждаемого водой шлюзового питателя, приводимого во вращение от мотора. Горячий огарок падает в воду и уносится ею. Вода подается под давлением в водоструйный аппарат. Чтобы предотвратить проникновение через затвор в печь небольшого количества водяных паров, образующихся при падении огарка в воду, водоструйный аппарат окружен водяным инжектором, отсасывающим водяные пары.

На пути движения пульпы в каналах установлены водяные побудители, которые, замучивая пульпу, не дают оседать огарку на дно канала. Пульпа поступает в специальные отстойники, где происходит осветление воды.

При многократном использовании воды, последняя несколько насыщается железным купоросом и становится кислой. При однократном использовании вода почти не сохраняет кислотности, нейтрализуемой естественной щелочностью природной воды.

В дальнейшем удаление огарка гидравлическим путем было осуществлено по несколько измененному по сравнению с запроектированным вариантом проекту и заключается в следующем:

Под каждой печью установлено два инжектора, из них один рабочий, другой резервный.

Вода и инжектор подается насосом под давлением в 20 атм.

Огарок из печи поступает в инжектор через воронку с сеткой, предохраняющей инжектор от засорения более крупными кусками огарка, который может образоваться при спекании. Постоянно сыпавшийся из печи огарок инжектируется водой и в виде пульпы по трубам подается на высоту около 10 м, а затем по открытому деревянному жолобу длиной в 250 м, продолженному по востокаде, стекает за территорию завода. Расход воды составляет 5—7 м³ на 1 т огарка. Уклон жолоба — $2,75^\circ$. Гидравлический метод применим на заводах, имеющих положительный дебит воды. Кроме этого, удаление огарка возможно:

а) пневматическим способом, при котором огарок инжектируется воздухом, которым транспортируется до мокрого пылесоса. В последнем огарок будет оседать и в виде пульпы непрерывно удаляться;

б) доведением огарка до расплавленного состояния путем повышения t° в печи вводом подогретого воздуха. Выходящий жидкий огарок подвергается гранулированию на охлаждаемых колосниках и т. д.

Выбор того или иного метода удаления огарка должен производиться в зависимости от особенностей всей установки.

Очистка от пыли

Из круглой печи газ выходит по двум отверстиям (рис. 1), расположенным вблизи выходящей из форсунки пылевоздушной смеси. Расплавляемый колчедан вместо падения вниз, по направлению к бункеру, частично устремляется в газопровод, где происходит его догорание. Унос пыли из печи достигает 150 г/м^3 (Калата). Далее газ проходит по наклонным под углом в 50° газопроводам и соединяющие их штаубзаки. Эта система газопроводов вполне зарекомендовала себя на практике; количество точек выгрузки огарка, свободно осыпавшегося по наклонным газопроводам, сведено к минимуму. При наличии гидравлического удаления огарка отверстия выгрузки огарка из штаубзаков сводятся в общую систему удаления.

Содержание пыли в газе, входящем в электрофильтр, — около 13 г/м^3 . Очистка газа от пыли происходит в две ступени, в 2 последовательно включенных электрофильтрах. Содержание пыли в газе по выходе из второй ступени электрофильтра несколько больше нормального и колеблется от $1,24$ до $0,29 \text{ г/м}^3$.

Выводы

Сжигание флотколчедана во взвешенном состоянии может получить широкое распространение при условии изжития тех недостатков, которые в настоящее время присущи печи „Ю“. Очередной задачей является именно усовершенствование конструкции печи и освоение рациональных методов удаления огарка. Дальнейшее развитие процесса должно быть направлено по пути комбинирования с котлом в один агрегат,¹ в котором тепло газов использовалось бы для получения пара. В расчете на получение доступного по стоимости кислорода, печи „Ю“ при небольших конструктивных изменениях являются наиболее приемлемыми для сжигания флотколчедана в воздухе, обога-

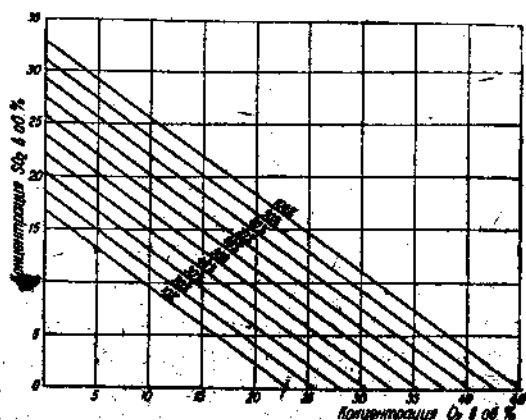


Рис. 2

ценном кислородом. В этом случае возможно получение газа с высоким содержанием SO_2 в необходимом соотношении с кислородом.

На рис. 2 дана зависимость между концентрациями SO_2 и O_2 в газе при работе на обогащенном кислородом воздухе.

Наклонные линии дают в процентах количество воздуха, обогащенного до 45% кислородом, которое необходимо добавлять к нормальному воздуху для получения газа с определенным соотношением кислорода и сернистого газа.

Необходимо в ближайшее время провести предполагающийся на Горловском сернокислотном заводе опыт сжигания флотационного колчедана в распыленном состоянии в воздухе, обогащенном кислородом. Для этой цели возможно использование кислорода (90%), получаемого на установке Линде, смешав его в необходимом соотношении с нормальным воздухом.

Получение SO_2 и цемента из гипса с добавкой угля и колчедана

В. Ф. Постников, Т. И. Кунин и А. Х. Бронников¹

(Лаборатория технологии неорганических веществ Ивановского химико-технологического института)

Получение серной кислоты из гипса, возникшее в Германии, достигло там крупных заводских размеров.

Попутно с серной кислотой из гипса вырабатывается и цемент. Этот способ осуществляется в Германии фабрикой Байер. Производительность установки достигает ежемесячно 3000 т клинкера и 2800 т серной кислоты.

В условиях СССР серная кислота (или колчедан) и цемент перевозятся на тысячи километров, между тем как в ряде районов имеются запасы гипса в колоссальных количествах¹. По данным проф. Кинд² средний пробег цемента по РСФСР, потребляющей 60—65% всего перевозимого цемента, достиг в 1932 г. приблизительно 800 км.

Вопросом термического разложения гипса занимался ряд исследователей, но большинство из них работало с природным гипсом; поэтому по результатам их работ нельзя строго судить о влиянии различных добавляемых веществ на разложение гипса.

Одним из недостатков заводского ведения процесса является слабая концентрация SO_2 в газах (после необходимого добавления воздуха 4—5% SO_2). Этот недостаток может быть в значительной степени устранен за счет добавления к гипсу колчедана.

При наличии в СССР больших залежей углистого колчедана исследование диссоциации гипса при совместной добавке угля и колчедана имеет актуальное значение, добавкой колчедана будет уничтожена разница между газами колчеданных печей и газами из печей обжига гипса.³

Как указывает Б. О. Норкин (2), „соединение реакции сжигания углистого колчедана с восстановлением гипса устраняет основное

¹ А. Х. Бронников принимал участие во второй половине работы (исследование влияния SiO_2 , Al_2O_3 , части FeS_2 и т. д.).

² Цемент № 1, 2, 1933.

³ Метод обжига гипса с углистым колчеданом был предложен Углекислотным институтом. Ранее это предложение сделано нами в апреле 1932 г., и с мая начата экспериментальная работа.

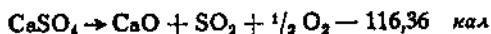
отрицательное свойство углистого колчедана и превращает его в достоинство“.

На основе высказанных положений перед нами стояла задача исследования влияния на разложение гипса добавок различных веществ, исходя из химически чистых продуктов, и задача получения более высокой концентрации SO_2 в газах.

В качестве добавок предполагалось введение FeS_2 , угля, SiO_2 и Al_2O_3 .

Обзор литературы

гипс диссоциирует по уравнению:



но разложение чистого гипса протекает довольно медленно.

Гофман и Мостович (3) установили, что гипс начинает диссоциировать при 1200° . Эта t° от прибавления SiO_2 понижается до 1000° , а от прибавления Fe_2O_3 — до 1100° . В обоих случаях диссоциация заканчивается при 1250° . Они указывают также, что чистый CaSO_4 при 1360° начинает плавиться, причем плав состоит из меняющихся количеств CaSO_4 и CaO ; полного разложения гипса при этой t° не наступает. Частично данные приведены в таблице 1.

Табл. 1

Продолж. опыта (мин.)	t° в $^\circ\text{C}$	Потери к общему содержанию SO_2 в CaSO_4 %
10	1200	0,35
10	1300	4,38
10	1400	36,45

Будников и Сыркин (4) определяли диссоциацию чистого кальбаумовского CaSO_4 и установили начало диссоциации в 800° . Полученные результаты видны из таблицы 2.

Они нагревали 1 г гипса в течение 3 час.; о степени диссоциации они судят по убыли в весе и на основании этого рассчитывают состав остатков.

Как видно из таблицы, эти данные отличны от предыдущих. Полное разложение происходит при 1375° , тогда как, по Гофману, оно не

Табл. 2

Продолж. нагрев. (в час.)	t° в $^\circ\text{C}$	Потеря в весе %	Степень диссоциац.	Состав остатков	
				Вес CaSO_4	Вес CaO
3	800	0,14	0,33	99,91	0,009
3	1000	0,30	0,51	99,79	0,21
3	1200	2,30	3,91	98,35	1,65
3	1300	4,10	6,97	97,00	3,00
3	1375	58,50	99,46	1,33	98,67

имеет места и при 1400° (правда, последний нагревал гипс в продолжение только 10 мин.).

Маршаль (5) определяла парциальное давление SO_2 над нагретым CaSO_4 и пришла к заключению, что при 960° начинается уже заметное разложение CaSO_4 . Часть данных приведена в таблице 3.

Табл. 3

$t^\circ \text{ в } ^\circ \text{C}$	Общее давл. в см Hg	Парциальное давление SO_2 в см Hg	Парциальное давление SO_2 в см Hg	Парциальное давление O_2 в см Hg
1000	0,8	0,005	0,530	0,265
1100	2,41	0,014	1,597	0,798
1200	6,77	0,039	4,487	2,243

Маршаль высчитывает далее парциальное давление при более высокой t° и получает следующие данные:

t°	1300°	1330°	1350°	1363°
Парц. давл. в см Hg	26,47	42,56	59,79	76

Лашенко и Морозова (6), изучавшие вопрос молекулярной трансформации гипса в области высоких tt° , считают началом диссоциации $t^\circ 958-984^\circ$, т. е. t° , тождественную с Маршаль.

Если учесть, что Сыркин и Будников о степени диссоциации судят только по убыли в весе, причем, в связи с способностью гипса трансформироваться при высоких tt° и трудностью отдачи воды, могут быть неточности, то нужно признать, что действительное начало диссоциации лежит около 960° . Из наших работ также вытекает, что начало диссоциации лежит выше 900° .

Приготовленный нами химически чистый гипс был предварительно прокален в течение 3 час. при 800° ; при этом содержание CaSO_4 в гипсе составляло 98,97%. После этого он был прокален при 900° в течение 3 час., содержание в нем CaSO_4 составляло 99,45%. Следующее повторное прокалывание в течение 3 часов дало тот же состав (99,46% CaSO_4).

Влияние Fe_2O_3 и FeS_2

Гофман и Мостович считают, что прибавление окиси железа понижает t° разложения CaSO_4 до 1100° , и оно заканчивается при t° приблизительно в 1300° . Данные эти можно видеть из таблицы 4. Маршаль, добавляя железо в количестве 1 мол. Fe_2O_3 на 1 мол. CaSO_4 , дает следующие общие давления:

t°	940°	1000	1100	1170	1240	1280
Давл. мм Hg		12,5	37	90	178	273

Террес (7), изучая влияние добавок различных веществ на разложение гипса, приходит к выводу, что Fe_2O_3 ускоряет разложение

гипса. Автор исследует влияние добавок Fe_2O_3 в количестве 5,10 и 25% от веса гипса. При 1100° парциальное давление составляет, соответственно процентному содержанию Fe_2O_3 , около 70—130 мм ртутного столба.

Состав смеси: $\text{CaSO}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$

Табл. 4

Продолжит. нагрева в мин.	$t^\circ \text{ в } ^\circ \text{C}$	Потери SO_2 в %	Продолжит. нагрева в мин.	$t^\circ \text{ в } ^\circ \text{C}$	Потери SO_2 %
10	1000	—	10	1200	8,27
10	1100	0,56	10	1300	95,36

И. Е. Ададуров с сотрудниками при прокаливании хим. чист. CaSO_4 с Fe_2O_3 в течение 2 час. дают следующую картину разложения CaSO_4 (табл. 5).

Табл. 5

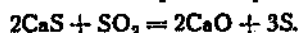
$t^\circ \text{ в } ^\circ \text{C}$	Разложилось CaSO_4 в %	
	$\text{CaSO}_4 + 3\%$ Fe_2O_3	$2\text{CaSO}_4 +$ Fe_2O_3
700	1,8	5,9
900	9,4	12,3
1100	11,4	15,3
1200	14,7	29,5

Из этих данных, так же как и из данных Терреса, следует, что степень разложения гипса увеличивается с увеличением количества добавляемого Fe_2O_3 .

Мартин и Фукс (8), изучая взаимодействие между сульфатами щелочно-земельных металлов, металлическим железом и сернистым железом, устанавливают, что реакция с CaSO_4 идет с образованием феррита, отвечающего формуле: $3\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{Ca}_3\text{Fe}_4\text{O}_{10}$); между сернистым железом и сульфатом кальция реакция, по их данным, протекает по уравнению:



При этом возможно образование серы по реакции:



Исходя из расчетных данных, предполагается также возможность образования соединения $\text{CaO} \cdot \text{FeS}$, аналогичного ферриту кальция. Реакция может протекать по уравнению:

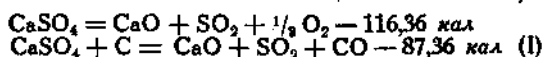


Что касается изучения условий разложения CaSO_4 в присутствии колчедана, то на этот счет имеется только патентная литература. По пат. (R. Wedekind Co. G. m. в Н. in Werdingungen, Niederrhein) 232784, смесь из 5 ч. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 2 ч. песка и 3 ч. колчедана высушивалась, масса разбивалась на куски и сжигалась на конверторе. При этом получались газы, богатые SO_2 . Патент предполагает введение такого количества колчедана, чтобы теплоты, выделяющейся при

его сгорания, хватило для разложения CaSO_4 . Хотя введение такого количества колчедана весьма ценно с точки зрения экономии тепловой энергии, но зато в этом случае не получится другого ценного продукта — цемента.

Влияние угля

При добавлении угля снижается расход энергии, необходимой для разложения CaSO_4 ; это видно из уравнений реакции:



Как увидим ниже из наших данных, процесс может идти также по уравнению:



(теплота реакции — 135,12 кал высчитана нами).

Из уравнения видно, что количество тепла на один моль CaSO_4 , необходимого для разложения, составляет в этом случае $\frac{135,12}{2} = 67,56$ кал, против 87,36 кал по реакции, идущей с образованием CO .

Мюллер (9), сообщая о работе фабрик Байера, указывает: посредством систематических опытов было установлено, что при применении половинного количества угля согласно I-й реакции, при небольшом избытке кислорода, процесс в смысле обжига клинкера, концентрации и чистоты сернистого газа протекает удовлетворительно. При уменьшении количества угля неразложившийся CaSO_4 понижает t° плавления смеси.

Введение большего количества угля приводит к сильному восстановлению и плавлению образовавшегося CaS , что очень вредно для работы печей. Таким образом, согласно этому указанию можно предполагать, что процесс идет также и по второй реакции.

Кроме этих реакций гипса с углем, идет целая серия других реакций, на которых мы здесь не останавливаемся. Укажем только, что реакция между SO_2 и CO подробно изучена проф. Н. Ф. Юшкевичем и др.

К. И. Лосев и А. Н. Никитин (10) проследили влияние различных добавок угля при 800° . Ниже показаны результаты этих исследований.

Авторы исследуют восстановление CaSO_4 до CaS . Таким образом, за процент разложения этой таблицы нужно считать процент разложения CaSO_4 до CaS

	% разлож.	t°	Время
$\frac{1}{2} \text{CaSO}_4 : 1 \text{C}$	27,58	800	1 час
1 $\text{CaSO}_4 : 1 \text{C}$	33,30	800	1 "
2 $\text{CaSO}_4 : 1 \text{C}$	35,24	800	1 "
4 $\text{CaSO}_4 : 1 \text{C}$	23,00	800	1 "

Наилучшей смесью для восстановления они считали смесь из $2\text{CaSO}_4 : 1\text{C}$, что, по их мнению, согласуется с данными завода Байера. Зависимость от t° выражена ими следующими данными:

Время (час.)	% разлож.	t°	Смесь
1	12,65	700	2CaSO ₄ :1C
1	49,42	900	2CaSO ₄ :1C
1	95,26	1000	2CaSO ₄ :1C
1	100	1200	2CaSO ₄ :1C

Лучшей t° авторы считают 1000°, при которой через 2 час. получают 100% разложения. Для освобождения от избыточного угля смесь прокаливается на воздухе до 1000° в течение 2 час. в широком тигле при помешивании. При этом они утверждают, что образовавшийся CaS не окисляется; окисление же при высоких t° идет очень туго, и полное разложение происходит в пределах 1350—1400°.

Авторы утверждают также, что CaS не плавится, в присутствии же воздуха окисляется, давая CaO и SO₂.

Относительно вопроса окисления сульфида кальция из работ Неймана и Кёстера (11) и двух опытов Гофмана, а также по данным Неймана, Мюллера, Терреса и нашей работы следует, что при 800° окисление CaS идет интенсивно. Начинается же оно при 500°. По данным Кёстера, при нагревании CaS на воздухе при 1000° в остатке содержится 16% CaS, 68% CaSO₄ и 15,8% CaO.

Важно попутно с этим указать на действие CaS на CaSO₄. В струе воздуха оно выражено данными таблицы 6 (данные Неймана).

Табл. 6

t° в °C	Взято:	Разложение серы		Состав остатков (%)		
		г	%	CaS	CaSO ₄	CaO
800	0,250	0,0006	0,9	14,0	85,1	0,9
900	0,250	0,0014	2,1	5,8	92,5	1,7
1000	0,250	0,0064	9,7	—	93,7	2,3
1100	0,250	0,012	18,65	—	94,5	5,5

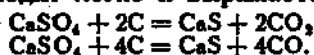
Для прокаливания бралась смесь: 82% CaSO₄, 15,63 CaS и 1,6% CaO; при этом был взят избыток CaS—1% против соотношения по реакции:



Совершенно иная картина, как подтверждается и нашими опытами, получается при действии CaS на CaSO₄ в токе азота. Действие CaS на CaSO₄ в токе азота указано в таблице 7 (по Нейману, 11)

Из приведенных данных следует, что CaS на воздухе окисляется прежде, чем он вступает в реакцию с CaSO₄; в инертном же газе CaS легко реагирует с CaSO₄ по указанной выше реакции.

Что касается введения угля в большем количестве, чем требуется по реакции (1), то в этом случае процесс разложения идет хуже в силу образования большого количества CaS. Реакция восстановления гипса углем проходит легко и выражается уравнениями:



t ° в °C	Кол-во :	Разложение серы		Состав остатков (%)		
		г	%	CaS	CaSO ₄	CaO
800	0,250	0,0014	2,1	15,3	81,0	3,7
900	0,250	0,0112	17,0	14,2	75,4	10,3
1000	0,250	0,0660	100,0	2,2	—	97,8

Влияние SiO_2

Выявлением влияния SiO_2 и Al_2O_3 в отдельности на разложение гипса занимались различные исследователи; поэтому в своей работе мы не задавались целью изучить влияние этих компонентов отдельно.

Для ясности вопроса приведем данные различных авторов. Работавшие в настоящее время заводы в Леверкузене, как сообщает Н. Ф. Юшкевич (12), исходят из гипса и глины, причем берут на 100 в. ч. гипса 18 в. ч. глинистого сланца и 8 в. ч. коксовых отбросов.

Гофман и Мостович нашли, что благодаря прибавлению кремневой кислоты увеличивается процент разложения CaSO_4 . При нагревании в течение 10 мин. они получили, что при 1250° один CaSO_4 дает лишь 1,81% разложения, $3 \text{CaSO}_4 + \text{SiO}_2 - 12,12\%$; $2 \text{CaSO}_4 + \text{SiO}_2 - 22,64\%$ и $\text{CaSO}_4 + \text{SiO}_2 - 34,99\%$. Очень низкие степени разложения гипса зависят, повидимому, от незначительной продолжительности прокаливании.

Маршаль (13) дает следующие парциальные давления газовой фазы в мм Hg для смеси 1 мол. CaSO_4 и 1 мол. SiO_2 :

t°	1000°	1100°	1170°	1250°	1280°
Давл. мм Hg	20	94	219	575	817

Она подсчитала, что парциальное давление SO_2 достигает 760 мм для данной смеси при 1273°.

Террес (7) приходит к выводу, что прибавление SiO_2 повышает степень разложения гипса, причем это зависит от количества добавляемого SiO_2 . При добавлении 35% SiO_2 полное разложение гипса наступает при t° около 1275°. В области t° около 1200° заметно проявляется излом кривых. Автор объясняет это образованием силикатов кальция в твердых фазах. Начало разложения гипса при добавлении SiO_2 от 5 до 35% падает с 950 до 757°.

Ададунов и Плигунов (14) исследовали влияние SiO_2 на разложение природного гипса Артемовского месторождения следующего состава: $\text{CaO} - 35,51\%$; $\text{SO}_3 - 52,20\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 - 8,78\%$; $\text{MgO} -$ нет; потеря при прокаливании 2,51%.

Прокаливание данного гипса без других примесей дает при 900° — 12,9% разложения, при 1000° — 20,75%. Авторы работали со смесью, где SiO_2 входит в эквимолекулярном соотношении,

соответствующем: $\text{CaSO}_4 + \text{SiO}_2$; при этом они дают следующие степени разложения гипса (табл. 8). Прокаливание производилось в токе сухого воздуха, освобожденного от CO_2 .

Табл. 8

$t^\circ\text{C}$	Выход $\text{SO}_2 + \text{SO}_3$ % от теории	$t^\circ\text{C}$	Выход $\text{SO}_2 + \text{SO}_3$ % от теории
700	12,4	1000	47,91
800	18,79	400	39,23
900	25,45		

Они установили, что прибавление различных количеств SiO_2 не влияет в сильной степени на разложение CaSO_4 и что SiO_2 действует на разложение гипса как катализатор. На основании своих опытов авторы приходят к выводу, что процент разложения CaSO_4 не зависит от количества добавляемого SiO_2 , лишь бы оно не было меньше половины того количества, которое

нужно для образования ортосиликата, согласно реакции:



Данные авторов значительно отличаются от данных других исследователей.

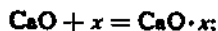
Ададуров и др. (15), работая с хим. чист. гипсом, приводят процент разложения при $t^\circ 1200^\circ$ для смеси $\text{CaSO}_4 + \text{SiO}_2$ 60,89%, а для $2\text{CaSO}_4 + \text{SiO}_2$ 49,92%.

Заслуживает внимания теоретическая сторона процесса. Ададуров в своих работах придерживается мнения, что SiO_2 (или Al_2O_3) действует как катализатор и только после разложения гипса вступает во взаимодействие с CaO , давая силикаты.

Из работ Терреса вытекает необходимость допущения образования твердых растворов.

Если принять, что с SiO_2 (также с Al_2O_3) имеют место химические реакции, то возможны три случая, которые должны были бы дать 3 типа кривых, а именно:

1) когда количество $x(\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$ и др.) меньше теоретического по реакции:



2) когда количество x больше теоретического и 3) когда количество x равно теоретическому. На самом же деле Террес получает непрерывную систему кривых, т. е. каждому $n = \frac{\text{CaSO}_4}{x}$ соответствует своя кривая. Это означает, что CaO и x дают ряд твердых растворов. Теоретический подход к разрешению задачи поэтому усложняется, так как, кроме констант равновесия реакции:



нужно иметь величины упругостей паров CaO и x над раствором CaO и x , как функцию n и t° .

Из приведенных данных все же можно вывести определенное заключение, что SiO_2 значительно ускоряет разложение гипса; это зависит, хотя и не так значительно, от количества введенного SiO_2 .

Влияние Al_2O_3

По данным Маршаль (5), влияние Al_2O_3 на разложение CaSO_4 не велико. Так, для смеси $\text{CaSO}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3$ общее давление газовой фазы составляет при 1000° — 0,9 см Hg и при 1280° — лишь 20 см Hg.

Террес (16) нашел, что разложение CaSO_4 повышается с увеличением количества Al_2O_3 . При 40% Al_2O_3 и при $t^\circ 1330^\circ$ парциальное давление составляет — 490 мм Hg, тогда как при 5% Al_2O_3 оно составляет при приблизительно той же t° лишь около 150 мм.

Автор нашел, что Al_2O_3 по его влиянию на разложение гипса занимает среднее место между Fe_2O_3 и SiO_2 .

Иную картину дают Ададуров, Гамалеева и Гернет (15). Они приходят к выводу, что ниже 1000° добавление Fe_2O_3 дает больший процент разложения, чем Al_2O_3 , что не соответствует данным Терреса.

Интересно влияние SiO_2 , Fe_2O_3 и Al_2O_3 при совместном введении их в смесь с гипсом. При добавлении колчедана из данных Маршаль можно привести следующие результаты:

t°	940°	1000°	1100°	1170°
Давл. в мм Hg . . .	75	173	589	1070

Этому вопросу уделено внимание также и Терресом. Значительные работы проведены проф. Ададуровым с сотрудниками. Проф. Ададуров возражает Терресу в том, что нужно ожидать лучших выходов с Al_2O_3 и SiO_2 , чем с Fe_2O_3 и SiO_2 ; и на самом деле он наблюдал лучшее действие Fe_2O_3 и SiO_2 , чем Al_2O_3 .

Теоретически из 100 т CaSO_4 получаются 72 т H_2SO_4 и 62 т цемента, практически серной кислоты, по указанию С. Я. Штрума (17), получается 58 т. Опыты по получению SO_2 и цемента из гипса, проведенные на заводе им. Дзержинского (Тула), дали цемент, отвечающий марке не ниже „00“, и концентрация SO_2 в газовой фазе составляла 7—9%. Для опытов применялся гипс с содержанием 97—98,5% CaSO_4 . К гипсу прибавлялась глина и коксик.

Средне-взвешенный состав отходящих газов следующий (%):

SO_2	8,4
O_2	1,5
CO_2	21,2
N_2	68,9
	100

Опыты проводились по сухому методу.

Расходные коэффициенты на 1 т клинкера составляли (т):

Гипса (с содерж. 98% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	2
Глины (влажность 20%)	0,37
Реакционного топлива	0,12

Для практики особенно важно содержание SO_2 в отходящих газах и качество получающегося цемента. Из предыдущего видно, что содержание SO_2 в отходящих из печи газах составляет 6—8,5%. Особенно

необходимо остановиться на качестве получающегося цемента. Как сообщает Мюллер, цемент, полученный из гипса, через 27 дней дает сопротивление раздавливанию не ниже 406 кг на 1 см².

Данные опытов, проведенных ВНИЦ на 7-метровой печи, характеризуют полученный цемент, как отвечающий, по ОСТ'у, марке не ниже „00“ (22). Результаты опытов, проведенных на заводе им. Дзержинского, дают следующую характеристику полученного цемента.

Удельный вес	3,1
Начало схватывания	2,05 час.
Конец схватывания	3,35 „
Остаток на сите	900 отв. (см ² —0,4%)
Прошло сито	4900 „ (см ² —92,5%)

Цемент выдержал испытание на равномерность объема.

Данные о механической прочности приведены в таблице 9. Как видно, полученный цемент — хорошего качества и отвечает марке не ниже „00“.

Табл. 9

Временное сопротивление на разрыв в кг/см ²						Времен. сопротив. сжатию кг/см ²		
1:0			1:3			1:3		
3 дня	7 дней	28 дней	3-дня	7 дней	28 дней	3 дня	7 дней	28 дней
42,4	55,2	59,4	22,9	25,5	28,0	307	354	509

Приведенные работы указывают, что вопрос получения цемента из гипса в основном разрешен, но вопрос получения сернистого газа надлежащей концентрации не может считаться разрешенным; недостаточно изучены и детали разложения гипса в присутствии многих компонентов, необходимых для образования цементного клинкера.

В своих работах при испытании образцов на механическую прочность нам придется исходить из малых образцов по Кюлю. На основании статистического материала проф. Г. Кюль считает, что образцы на раздавливание кубической формы со стороной в 2 см дают прочность на сжатие в 2 раза меньшую, чем для нормальных образцов (18).

Результаты нормальных испытаний образцов цемента, полученных на опытной установке ВНИЦ (приведенных ниже), с результатами испытаний на малых образцах по Кюлю разнятся значительно более, чем в 2 раза, поэтому цифру 2 нужно, повидимому, принять как минимальную (19).

Экспериментальная часть

Из вышеуказанной целевой установки следует, что прежде всего необходимо было выяснить влияние FeS₂ на разложение CaSO₄. В качестве восстановителя; с другой стороны, вводится также уголь; поэтому

важно установить влияние обоих компонентов как в отдельности, так и при совместном действии. Важно также отметить влияние кислорода воздуха на разложение CaSO_4 в таких смесях, поэтому эксперименты с добавкой угля и колчедана проводились как на воздухе, так и в токе азота. В силу того, что влияние SiO_2 и Al_2O_3 в отдельности исследовалось различными авторами, проводить опыты с одним Al_2O_3 и SiO_2 не встретилось необходимости. Опыты по влиянию SiO_2 и Al_2O_3 проводились с добавлением их вместе с углем и колчеданом. Таким образом порядок работы принят следующий: 1) изучение влияния угля на разложение гипса на воздухе и в токе азота; 2) то же для колчедана; 3) влияние совместных добавок угля и колчедана; 4) влияние SiO_2 , добавляемого к смеси CaSO_4 , угля и колчедана; 5) влияние Al_2O_3 , добавляемого к смеси CaSO_4 , угля и колчедана; 6) влияние совместных добавок SiO_2 и Al_2O_3 к смеси угля и колчедана; 7) влияние газовой фазы на степень разложения CaSO_4 ; 8) исследование газовой фазы; 9) исследование качества получающегося цемента.

В силу того, что даже небольшие примеси посторонних веществ, особенно SiO_2 и Al_2O_3 , которые всегда имеются в природном гипсе, влияют на процесс разложения последнего, нельзя строго судить о разложении гипса, работая с природным гипсом. Поэтому при работе мы исходили из химически чистых веществ.

Гипс был приготовлен из химически чистого CaCl_2 действием на него раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, затем он был просушен и прокален при 900° в течение 3 час. Содержание CaSO_4 в нем составляет $99,44\%$.

Колчедан готовился пропусканием H_2S через раствор железного купороса с добавкой серы и H_2SO_4 . Полученный колчедан содержал $46,05\%$ Fe и $53,52\%$ S вместо теоретических $46,56\%$ Fe и $53,46\%$ S.

Уголь приготовлен прокаливанием сахара.

SiO_2 приготовлен из кварцевого песка. Песок истирался, кипятился продолжительное время с соляной кислотой и прокаливался. Содержание SiO_2 составляет $99,9\%$. Полученный продукт содержал следы Fe_2O_3 и Al_2O_3 .

Оксид алюминия приготовлена из сернистого алюминия осаждением аммиаком, высушиванием и прокаливанием при 500° . Полученный продукт содержал $84,77\%$ Al_2O_3 и $15,23\%$ H_2O . При понижении содержания воды получается продукт крайне нереакционноспособный.

Все исходные продукты были измельчены и пропущены через сито 2500 отв./см². Для приготовления клинкера продукты пропущены через сито с 4900 отв./см².

Для суждения о разложении CaSO_4 в смеси с углем и колчеданом в присутствии кислорода воздуха, прокаливание соответствующих смесей производилось в электрической каскадной печи с платиновой обмоткой и t° нагревания максимум 1350° . t° измерялась платинородиевой термопарой. Прокаливание производилось в неглазированном фарфоровом тигле.

После прокаливания в продолжение определенного времени тигель охлаждался в эксикаторе в течение 40 мин.; по истечении этого срока тигель взвешивался, снова прокаливался, взвешивался вновь и т. д. до постоянного веса.

Табл. 10

№ п/п	Состав смеси	Состав смеси в %		t° в °С	Продолжит. прокаливания в часах	Потери в весе в %	S в остатке в %	CaS в остатке в %	Разложение CaSO ₄ ¹ %
		Гипс	Угль						
1	CaSO ₄ + 1/2 C	95,78	4,22	800	5	4,64	22,53	Следы	0
2	"	95,78	4,22	900	4	4,68	22,54	"	0
3	"	95,78	4,22	1000	4	5,83	22,95	"	3,19
4	"	95,78	4,22	1100	4	15,03	22,42	"	11,52
5	"	95,78	4,22	1200	6	31,29	16,6	"	48,9
6	"	95,78	4,22	1300	3	47,59	11,17	"	74,02
7	CaSO ₄ + C	91,90	8,10	800	4	8,36	22,58	"	—
8	"	91,90	8,10	900	3	9,49	23,1	"	2,26
9	"	91,90	8,10	1000	4	18,19	21,22	"	17,97
10	"	91,90	8,10	1100	4	25,76	13,48	"	34,4
11	"	91,90	8,10	1200	5	45,98	11,1	"	71,23
12	"	91,90	8,10	1300	3	55,30	6,13	"	87,26
13	CaSO ₄ + 1/2 C	87,68	12,32	900	—	—	—	—	—
14	"	87,68	12,32	1000	4	17,64	22,56	0,70	9,53
15	"	87,68	12,32	1100	3	31,31	19,3	0,55	36,9
16	CaSO ₄ + 1/2 C	95,78	4,22	900	2	17,02	25,86	13,74	7,8
17	"	95,78	4,22	1000	2	33,33	18,55	9,42	45,1
18	"	95,78	4,22	1100	2	54,01	5,66	1,57	88,44
19	CaSO ₄ + C	91,90	8,10	900	2	30,95	27,78	30,51	10,2
20	"	91,90	8,10	1000	2	49,8	22,06	45,16	48,56
21	"	91,90	8,10	1100	2	58,57	14,52	38,2	72,4

¹ Процент разложения CaSO₄ следует считать процент потерь серы от теоретического (в виде SO₂, SO₃ и S).

Такой метод работы давал возможность судить о том, заканчивалось ли разложение при данной t° . Для исследования CaSO_4 метод этот другими исследователями не применялся. Прокаливание в токе азота для смесей CaSO_4 , угля и колчедана производилось в платиновой печи с максимальной t° нагрева в 1200° . Для опытов со смесями CaSO_4 , SiO_2 , Al_2O_3 , угля и колчедана, а также и для приготовления клинкера прокаливание производилось в 4-стержневой силитовой печи. Интервал t° составлял $900-1200^\circ$ и для некоторых опытов $1250-1300^\circ$ в промежутке через 100° . При приготовлении клинкера t° поднималась до 1400 и 1500° .

Прокаливание в токе азота или другого смешанного газа производилось в фарфоровой трубке диаметром в 16 мм; навеска смеси бралась в фарфоровую лодочку (для клинкера в платиновую); после этого трубка продувалась 1 л газа соответствующего состава, и печь разогревалась до требуемой t° . Скорость тока газа составляла $11\frac{1}{2}$ см³/м и в отдельных случаях в 10 раз больше, т. е. 115 см³/м.

Навеска бралась точно в пределах 3,000—3,050 г.

В полученном после прокаливания остатке определялось общее содержание серы, CaS и для смесей с колчеданом — FeS . Общее определение серы производилось обычным весовым методом. Определение в остатке от прокаливания CaS производилось разложением его в токе H_2 в присутствии SnCl_2 , пропусканием выделяющегося газа в раствор I_2 и титрованием оставшегося иода гипосульфитом.

При совместном присутствии с FeS , CaS определялся пропусканием в раствор CO_2 . После этого приливалась HCl , которая разлагает FeS также с выделением H_2S . Навеска бралась в оловянную фольгу. Методика определения общей серы принята следующая: прокаленная масса сплавлялась с содой и KClO_3 ; после выщелачивания и отделения железа, кальция и SiO_2 в фильтрате определялась сера.

Для удаления из газа, входящего в печь, паров воды, ставились склянки с серной кислотой и хлористым кальцием; в отдельных случаях для удаления следов кислорода и уголекислоты ставились растворы щелочи и щелочного раствора пирогаллола.

Исследование газовой фазы производилось для оптимальных условий разложения гипса. Можно было весь газ собрать в газометр над ртутью и произвести анализ, но мы не располагали нужным для этого количеством ртути (около 200 кг ртути). Если учесть, что количество COS и CS_2 могут быть весьма незначительны и определение их может быть опущено, то анализ остальных газов можно произвести методом поглощения одной части газа и газовым анализом другой части, собранной в газометр над водой (CO и O_2). Укажем попутно, что качественные пробы на COS и CS_2 в газах при опытах на Косогорском заводе показали отсутствие этих газов.

Определение кислорода и окиси углерода производилось аппаратом Орса и в некоторых случаях бюреткой Бунте.

Определение SO_2 производилось поглощением раствором иода и обратным титрованием свободного иода гипосульфитом. H_2S в присутствии SO_2 определялся окислением иодом до элементарной серы,

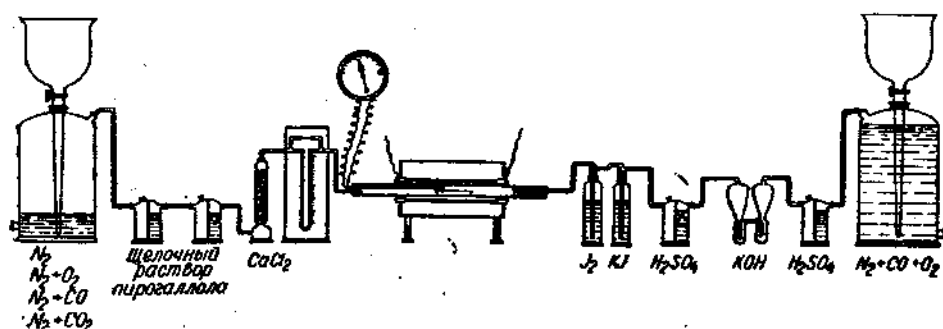


Рис. 1 — Схема установки

обратным титрованием гипосульфитом определялась сумма H_2S и SO_2 , затем раствор фильтровался, и в нем определялось весовым методом содержание H_2SO_4 (SO_2). SO_3 определялось поглощением гигроскопической ватой. Углекислота поглощалась по ходу газа кали-аппаратами и определялась весовым методом. Окись углерода определялась в газе приемного газометра аппаратом Орса и в некоторых случаях бюреткой Бунте. Для определения элементарной серы в холодную часть фарфоровой трубки набивались тампоны стеклянной ваты, которыми задерживались частички серы, летящей с газом. Большая же часть серы конденсировалась на стенках фарфоровой трубки. По окончании опыта и после изъятия лодочки печь вновь разогревалась, и со стороны, противоположной току газа, пропусклся кислород, сера сгорала до SO_2 , который поглощался раствором иода. Исходящие газы содержали всегда больший процент кислорода, нежели входящий газ. Причиной этого является проницаемость фарфоровых трубок при высокой t° и выделение кислорода из воды приемного газометра. Схема установки показана на рис. 1.

Влияние угля на степень разложения CaSO_4

Для определения количества угля, добавляемого к гипсу, мы исходили из уравнения:



Кроме того, проведены опыты с половинным количеством угля, необходимого согласно указанной реакции, и для некоторых tt° — с полуторным количеством.

Данные о степени разложения CaSO_4 при прокаливании с углем на воздухе представлены в таблице 10. Для большей ясности данные о степени разложения нанесены на диаграмму рис. 2.

Как видно из диаграммы, при прокаливании на воздухе заметное разложение CaSO_4 начинается выше 900° .

Иные результаты получаются при прокаливании в токе азота. Разложение CaSO_4 становится уже заметным при 900° и достигает в случае одинарного количества угля $10,2\%$. Следовательно, в токе инертного

газа при незначительном содержании кислорода присутствие угля понижает t° разложения CaSO_4 . При t° в 1000° и выше при прокаливании на воздухе уголь значительно повышает степень разложения гипса. Если для чистого гипса, как мы видели из обзора работ других авторов, она измеряется десятными долями процента, то в наших условиях она достигает 18% , а в токе азота $48,6\%$.

Считаем необходимым особенно подчеркнуть, что, повидимому, встречающееся расхождение в наших результатах по сравнению с работами других авторов (в особенности Лосева и Никитина) обуславливается тем, что мы имели дело почти с хим. чистыми материалами, другие же обычно работали с природным гипсом.

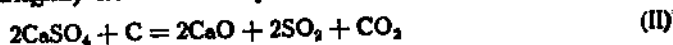
Степень разложения зависит от количества взятого угля; при постоянном количестве угля степень разложения пропорциональна t° . Это ясно видно из характера кривых. При 1300° на воздухе степень разложения достигала $87,26\%$, а в токе азота при 1100° — $88,44\%$, в то время как диссоциация даже природного гипса, по данным Лосева и Никитина, составляет $81,6\%$ (через 5 час. при $t^\circ 1300^\circ$) при другом соотношении компонентов. При 1000° на воздухе лучшие результаты получаются для одинарного количества угля ($17,97\%$ разложения).

В токе азота мы видим другое явление, — при $t^\circ 900$ и 1000° степень разложения при добавках угля в одинарном количестве выше, чем при половинном количестве угля. Разница в проценте разложения при $t^\circ 900$ и 1000° незначительна и составляет $2,4$ и $3,4\%$; при $t^\circ 1100^\circ$ она довольно значительна и составляет 16% .

Хотя результаты не вполне отчетливы, но позволяют прийти к выводу, что, повидимому, при прокаливании на воздухе за оптимальное количество добавляемого к гипсу угля нужно считать одинарное количество по реакции:



При прокаливании в токе азота оптимальным является половинное (по приведенной реакции) количество угля:



В присутствии угля могут идти разнообразные реакции, и газовая фаза может состоять, строго говоря, из весьма разнообразных компонентов. Сюда могут входить: CO_2 , CO , SO_2 , SO_3 , COS , CS_2 , O_2 , H_2S и N_2 . Главной же составной частью газовой фазы являются: SO_2 , CO_2 , CO , O_2 и N_2 ; остальные газы составляют очень незначительные количества. В таблице 11 дано количество CO_2 и O_2 , выделявшееся при прокаливании смеси; в этой же таблице приводится баланс серы.

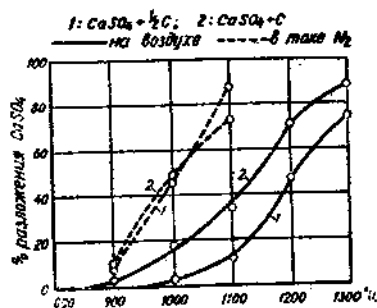


Рис. 2 — Диаграмма степени разложения CaSO_4 при прокаливании с углем на воздухе

Табл. 11

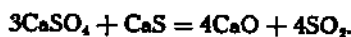
№ п/п	Состав смеси	t, °C	Баланс серы в %						Выделено CaSO ₄ в %		
			Выделено CO ₂ по объему в л на 1 л смеси (при 0° 760 мм)	Прореагировало углерод в виде CO ₂ в % к объему исход. угля в смеси	Выделено SO ₂ по объему в л на 1 л смеси (при 0° 760 мм)	Выделено в виде SO ₂ де SO ₂	Выделено в виде CaS де CaSO ₄	Осталось в виде CaSO ₄		Осталось в виде CaS	Итого
1	CaSO ₄ + 1/2 C	900	0,0575	72,5	0,00537	6,8	Следы	22,51	70,66	99,97	7,8
2	"	1000	0,0639	81,0	0,0346	43,89	"	2,80	52,1	98,89	45,1
3	"	1100	0,0503	63,9	0,0667	84,93	"	1,43	10,13	96,49	88,44
4	CaSO ₄ + C	900	0,123	81,3	0,00664	8,8	"	43,7	46,1	98,6	10,2
5	"	1000	0,1285	87,2	0,0371	47,5	"	46,7	4,74	98,94	48,56
6	"	1100	0,112	74,5	0,0535	71,27	"	25,82	1,78	98,87	72,4

Примечание: Количество S в виде CaSO₄ получено по разности между общей S, определенной анализом и количеством S в виде CaS, также найденным анализом.

Рассматривая количества выделившегося CO₂, нужно прийти к выводу, что большая часть угля реагирует с CaSO₄ с образованием CO₂. Для половинного количества угля количество CO₂ составляло 18% (при 1100°) и для одинарного количества угля 87,2% (при 1100°).

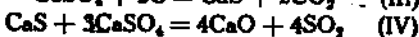
Интерес представляют цифры, относящиеся к количеству CaS в остатке. Уже при 900° содержание S в виде CaS составляет при половинном количестве угля 22,51% и одинарном количестве угля — 43,7%. Это указывает на весьма легкую способность CaSO₄ к восстановлению до CaS и согласуется с данными Неймана.

При половинном количестве угля содержание в остатке серы в виде CaS сильно падает с повышением t° (22,51% при 900°, 2,8% при 1000° и 1,43% при 1100°). Это указывает на то, что образовавшийся CaS при t° 1000 и 1100° энергично реагирует с CaSO₄ по реакции:



Это вполне согласуется с данными Неймана, получающего при действии CaS на CaSO₄ в токе азота при 900° — 17% и при 1000° — 100% проореагировавшей серы.

Таким образом можно сделать вывод, что реакция между CaSO₄ и C протекает по уравнениям:



и, повидимому, в меньшей степени по уравнениям:

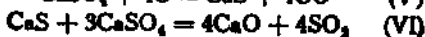


Табл. 12

№№ п/п	Состав смеси	Состав смеси в %		t, °C	Продолжительность прокаливания час.	Потери в весе в %	% S в остатке	% FeS в остатке ¹	% CaS в остатке	Разложение CaSO_4 в % ²
		Гипса	Колчедана							
1	На воздухе $11\text{CaSO}_4 + 2\text{FeS}_2$	86,18	13,82	800	2	4,95	20,58	Следы	Следы	3,07
2	"	86,18	13,82	900	2	7,01	20,73	"	"	4,48
3	"	86,18	13,82	1000	2	11,92	20,07	"	"	12,40
4	"	86,18	13,82	1100	2	21,83	17,2	"	"	33,24
5	"	86,18	13,82	1200	3	40,13	10,4	"	"	69,16
6	"	86,18	13,82	1300	2	41,49	10,79	"	"	68,72
7	"	80	20	1100	3	24,92	16,12	0,48	"	35,45
8	"	70	30	1000	3	26,77	14,4	Следы	"	35,68
9	"	70	30	1100	2	35,72	10,8	"	"	57,62
10	В токе азота $11\text{CaSO}_4 + 2\text{FeS}_2$	86,18	13,82	900	2	18,74	16,93	4,54	1,65	40,25
11	"	86,18	13,82	1000	2	33,45	13,90	2,04	1,09	56,62
12	"	86,18	13,82	1100	2	35,31	13,96	1,60	0,54	57,1

¹ Анализ на FeS производился не для всех опытов, так как полагали, что при прокаливании на воздухе сера от FeS_2 выгорит полностью. Это подтвердилось анализом части опытов.

² Данные относятся только к CaSO_4 . Сера от FeS_2 в расчет не вошла.

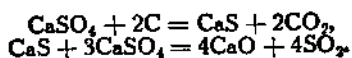
По первым двум реакциям для полной диссоциации требуется на $4\text{CaSO}_4 - 2\text{C}$, т. е. половинное количество, по вторым же реакциям на $4\text{CaSO}_4 - 4\text{C}$, т. е. одинарное количество угля. Расчеты показывают, что реакция взаимодействия между гипсом и углем проходит по реакциям (III), а не по реакции (II). В самом деле при 900° и количестве угля, взятом в соотношении согласно реакции (II), в остатке получилось 22,51% серы в виде CaS; если предположить, что при этих условиях проходит только реакция (III), то количество серы в виде CaS должно составлять 25%, на самом же деле оно составляет 22,51%. Разница в 2,49% относится, повидимому, за счет прохождения реакции IV.

Подводя итоги экспериментов с углем, необходимо отметить следующее:

1) Введение угля способствует разложению CaSO_4 , которое при 1100° в токе инертного газа достигает 88,44%.

2) Количество угля, способствующее лучшему разложению CaSO_4 , зависит от количества кислорода, содержащегося в окружающей атмосфере.

3) Взаимодействие между углем и гипсом проходит по реакциям:



4) В токе инертного газа при незначительном количестве в нем кислорода оптимальное количество угля соответствует реакции:



5) Добавление угля понижает начало заметного разложения CaSO_4 до 900° .

6) Большая часть угля реагирует с CaSO_4 (в токе азота) с образованием CO_2 (до 87% при одинарном количестве угля).

Влияние прибавки колчедана на степень разложения CaSO_4

Условия работы в опытах со смесями гипса и колчедана были такие же, как со смесью гипса с углем.

При этом потеря в весе прекращалась обычно после первого часа прокаливании.

Для определения количества FeS_2 , которое необходимо прибавить к гипсу, мы исходили из такого соотношения компонентов, при котором количество кислорода, выделившееся при термическом разложении CaSO_4 , окислило бы FeS_2 до Fe_2O_3 и SO_2 , что соответствует реакции:



Согласно этому уравнению, смесь состояла из $86,18\%$ CaSO_4 и $13,82\%$ FeS_2 . Для выявления оптимального количества FeS_2 были проведены опыты со смесью: 80% CaSO_4 , 20% FeS_2 и 70% CaSO_4 и 30% FeS_2 .

Данные по влиянию колчедана на разложение CaSO_4 представлены в табл. 12 и на рис. 3.

Табл. 13

№№ п/п	Состав смеси $11\text{CaSO}_4 + 2\text{FeS}_2$ t° в °C	Состав смеси в %		Баланс серы в %							
		CaSO_4	FeS_2	Выделилось в виде SO_2	Выделилось в виде SO_2	Выделилось в виде эл. серы ¹	Осталось в виде CaS	Осталось в виде FeS	Осталось в виде CaSO_4	Итого	Разлож. CaSO_4 в %
1	900	86,18	13,82	34,72	—	16,81	2,10	4,80	41,57	100	40,25
2	1000	86,18	13,82	56,2	—	8,68	1,14	1,82	32,16	100	56,62
3	1100	86,18	13,82	58,49	—	8,8	0,56	1,36	30,79	100	57,1

¹ Рассчитано по равновесию.

При 1200° смеси начинают спекаться и приплавляться к тиглю; поэтому для анализа отбиралась середина остатка. При 1300° смеси плавятся, образуя сплав с массой тигля; для анализа отбиралась проба из середины, но все же результаты получались не вполне точные, так как по всей вероятности часть смеси, вступившая в сплавление с массой тигля, теряла серы больше, нежели остальная масса. С другой стороны, может произойти плавление неразложившихся FeS и CaS ; в силу этого потеря серы будет меньше.

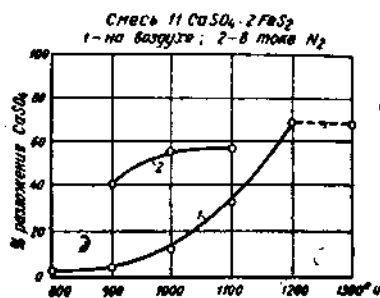


Рис. 3 — Диаграмма влияния колчедана на разложение CaSO_4 .

Рассматривая полученные данные, видим, что при прибавлении колчедана к гипсу разложение гипса начинается уже при 800° , чего мы не имели ни для смеси гипса с углем, ни для чистого гипса.

Разложение CaSO_4 достигало в наших условиях при 1200° 69,19%.

Как и в предыдущих исследованиях, при прокаливании в токе азота получаются данные, отличные от прокалывания на воздухе; отсюда можно установить, что для данной смеси гипса с колчеданом большее значение имеет присутствие кислорода и что сера колчедана восстанавливает часть гипса до CaS , который и реагирует с CaSO_4 с образованием SO_2 .

Касаясь вопроса зависимости разложения от t° , нужно указать, что при прокаливании на воздухе степень разложения растет до $t^\circ 1200^\circ$. При 1300° она падает, но, как уже мы указывали, цифра эта не вполне точна в силу сплавления смеси с массой тигля.

Совершенно иной характер кривой разложения мы имеем при проведении опытов в токе азота. Из характера кривой можно усмотреть, что она стремится к максимуму в пределе $1100^\circ - 1300^\circ$.

Аналогичную картину видим также при прокаливании такой же смеси на воздухе в интервале $t^\circ 1200 - 1300^\circ$. Можно предположить таким образом, что разложение гипса в этих условиях имеет какой-то предел. Замечательным является то, что при прокаливании смеси CaSO_4 с FeS_2 в токе азота степень разложения первого уже при 900° достигает 40,25%, тогда как на воздухе она составляет, при той же t° , всего 4,48%. При 1000 и 1100° данные не отличаются друг от друга, но они выше в токе азота, чем при соответствующих t° на воздухе.

Баланс серы указан в таблице 13 (см. стр. 244) и относится к опытам, проведенным в токе азота.

Содержание серы в остатке в виде CaS и общей серы определялось анализом, как указывалось выше. Содержание в остатке CaSO_4 рассчитано по разности между общей серой в остатке и серой в виде $\text{CaS} + \text{FeS}$. Количество элементарной серы рассчитано по разности между всей серой, содержащейся в смеси до прокалывания, и общей серой в остатке плюс выделившаяся в виде SO_2 . Таким образом, в графу элементарной

Табл. 14

№ п/п	Состав смеси в %			t° в С	Продолж. про- кал. в час.	Потери в весе в %	Содержание S в остатке в %	CaS в остатке в %	FeS в остатке в %	Разлож. CaSO ₄ в %	
	CaSO ₄	FeS ₂	Уголь								
1	80,10	12,85	7,05	800	2	—	—	—	—	—	
2	80,10	12,85	7,05	900	2	18,32	20,9	1,07	2,04	14,22	
3	80,10	12,85	7,05	1000	2	31,00	16,05	1,03	1,05	40,98	В тигле на воз- духе
4	80,10	12,85	7,05	1100	2	40,32	12,46	с.л.	с.л.	60,41	
5	80,10	12,85	7,05	1200	2	51,54	6,16	с.л.	с.л.	84,10	
6	80,10	12,85	7,05	1300	5	54,67	5,97	с.л.	с.л.	85,56	
7	88,85	7,24	3,91	1100	2	31,07	17,98	с.л.	с.л.	49,15	В токе воздуха В токе N ₂
8	88,85	7,24	3,91	1100	2	58,8	8,08	1,95	3,30	86,33	

серы входит и возможное незначительное количество S в виде SO₂ (для данного случая сделано отступление от принятого анализа газовой фазы). Выделение элементарной серы при t° 900° более значительно, чем при 1000 и 1100°, и достигает 16% всей серы против приблизительно 9% при 1000 и при 1100°.

Количество серы в виде CaS в остатке незначительно.

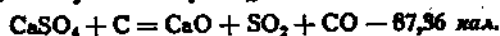
Количество серы в виде FeS точно также незначительно, причем содержание ее убывает с повышением t° (4,8% при 900°; 1,36% при 1100°). По влиянию на разложение CaSO₄ различных количеств прибавляемого FeS₂ можно вывести заключение, что при количестве в смеси FeS₂ от 13,82% до 20%, увеличение количества FeS₂ не имеет существенного значения.

Наконец, укажем, что прибавление к гипсу колчедана снижает расход тепловой энергии. Приведенное нами уравнение имеет следующий тепловой эффект:



Тепловой эффект на 1 мол. CaSO₄ будет составлять $\frac{871}{11} = -79,2 \text{ кал.}$

Таким образом, затрата тепла при добавлении к гипсу колчедана, согласно указанной реакции, будет меньше (-79,2 против -87,36 кал), нежели при введении угля по реакции:



Из опытов по изучению влияния колчедана на разложение CaSO₄ можно сделать следующие выводы:

1) Прибавление к гипсу колчедана согласно уравнения:



понижает начало разложения его, которое идет уже приблизительно при 800°.

¹ Здесь не учитывается тепловой эффект образования феррита кальция.

2) На разложение гипса в смеси с колчеданом оказывает влияние кислород окружающей атмосферы. Значительное количество последнего сильно снижает процент разложения при $t^\circ 900, 1000$ и 1100° .

3) Разложение гипса в смеси с колчеданом по указанной реакции достигает при прокаливании на воздухе $69,16\%$ при $t^\circ 1200^\circ$ и в токе инертного газа $56,6\%$ при 1000° и $57,1\%$ при 1100° .

4) При прокаливании смеси CaSO_4 и FeS_2 в токе инертного газа выделяется значительное количество элементарной серы ($8-16\%$ от общего содержания серы).

5) Увеличение количества добавляемого колчедана увеличивает степень разложения гипса.

6) Добавление колчедана к гипсу в соотношении, требующемся по реакции:



снижает расход затрачиваемой на разложение CaSO_4 энергии до $79,2$ кал вместо $116,32$ кал, требующихся для разложения 1 мол. CaSO_4 .

Влияние совместной добавки угля и колчедана на разложение CaSO_4

Мы исходили из оптимальных количеств FeS_2 и угля, определенных ранее.

Увеличение количества колчедана мы сочли нерациональным, так как незначительное его увеличение (как выяснено в предыдущем) не оказывает значительного влияния на степень разложения, увеличение же в значительных пределах даст состав остатка, непригодный для цемента. Таким образом, в состав смеси входило: CaSO_4 $80,1\%$; FeS_2 $12,85\%$ и угля $7,05\%$.

Потеря в весе обычно прекращалась уже после часа прокаливании, и после второго прокаливании получался тот же вес. Таким образом, время прокаливании составляло в большинстве случаев 2 часа. Данные о степени разложения приведены в таблице 14. Кроме этой смеси, проделано еще 2 опыта со смесью, соответствующей уравнению:



В этом случае цемент будет содержать около 8% Fe_2O_3 , что является средней величиной для рудного цемента. Таким образом, при количествах FeS_2 , взятых согласно указанному уравнению, получается рудный цемент среднего состава.

В отличие от предыдущих опытов, при $t^\circ 1200^\circ$ спекания массы не наблюдалось, но оно замечалось при 1300° .

Из таблицы видно, что максимальная степень разложения для первой смеси наблюдается при 1300° , при этом оно мало разнится от степени разложения при 1200° ; из этого видно, что при данных смесях на воздухе разложение почти заканчивается при 1200° , и дальнейшее увеличение t° влияет незначительно.

Повышение степени разложения с увеличением t° при первой смеси происходит равномерно и, если нанесем данные на кривую, то получим почти прямую линию (рис. 4).

Табл. 15

№ п/п	Состав смеси в %		t° в °C	Выдел. CO ₂ по объему в 1 на	Прореаг. угл. в % к общ. содерж. угл. в смеси	Выделенность SO ₂ в 1 на 1	Выделенность SO ₂ в смеси	Выделенность SO ₂	Выделенность в виде SO ₂	Выделенность в виде осад.	Остаток в виде CaS	Остаток в виде FeS	Остаток в виде CaSO ₄	Итого	Разложение CaSO ₄ в %
	CaSO ₄	FeS ₂ Уголь													
1 ¹	88,85	7,24	3,91	0,043	58,8	0,0423	56,93	—	—	0,48	Ca.	2,14	40,45	100	49,15
2 ²	88,85	7,24	3,91	0,170	90,5	0,0841	86,45	—	—	0,02	3,27	5,53	4,73	100	86,34

¹ В tone воздуха.
² В tone воды.

Табл. 16

№ п/п	Состав смеси	Состав смеси в %			Степень выделенности		t° в °C	Прокан. про- кальн. в час	Потеря в весе в %	S в остатке %	CaS в остатке %	FeS в остатке %	Разложение CaSO ₄ в %	Разложение для смеси про- кальн. сито	2500 отв./см ²
		CaSO ₄	FeS ₂	Уголь	Прореаг. через сито	Не прореаг. сито									
1	CaSO ₄ + C	91,90	—	8,1	250 отв. на см ²	900 отв. на см ²	1100	3	25,19	19,11	0,75	—	—	—	—
2	CaSO ₄ + C	91,90	—	8,1	250	900	1200	3	49,03	9,89	0,22	—	34,08	34,4	2500
3	CaSO ₄ + C	91,90	—	8,1	250	900	1000	3	12,16	22,62	0,50	—	76,58	71,23	—
4	CaSO ₄ + C	91,90	—	8,1	60	250	1100	3	38,80	17,50	0,55	—	5,36	2,26	—
5	CaSO ₄ + C	91,90	—	8,1	60	250	1200	3	47,63	10,65	0,62	—	38,60	34,4	—
6	CaSO ₄ + C	91,90	—	8,1	60	250	1000	3	22,23	20,96	1,23	—	74,02	71,23	—
7	CaSO ₄ + FeS ₂ + C	80,10	12,85	7,05	250 ¹	900 ¹	1100	3	32,23	17,55	с.а.	1,78	14,87	40,98	—
8	CaSO ₄ + FeS ₂ + C	80,10	12,85	7,05	250	900	1100	3	45,47	9,1	с.а.	1,27	43,4	60,41	—
	CaSO ₄ + FeS ₂ + C	80,10	12,85	7,05	250	900	1200	3	—	—	—	1,29	75,85	84,10	—

¹ Цифры даны для CaSO₄ и угл., для количества соответствующего 900—900

Что касается второй смеси (88,85% CaSO_4 , 7,24% FeS_2 и 3,91% С), то, как видно, при снижении количества прибавляемого колчедана и угля, при прокаливании в токе воздуха получается снижение процента разложения (опыт произведен не в тигле, как для других опытов, а в токе воздуха аналогично предыдущим опытам с анализом SO_2 и CO_2). В токе азота, как и в предыдущих случаях, имеем значительное увеличение степени разложения. При 1100° она превышает данные для смесей с углем и с одним колчеданом и мало отличается от максимальной степени разложения при 1100°, полученной для смеси гипса с половинным количеством угля (88,44%). Опыты, проводившиеся с определением выделившихся CO_2 и SO_2 , дали результаты, приведенные в табл. 15.

Необходимо отметить, что в данных условиях количество выделившейся элементарной серы очень незначительно. Увеличение количества элементарной серы в первом случае нужно отнести, повидимому, скорее собственно за счет SO_2 , входящего в учет в общую графу для серы и SO_2 . В общем же справедливо считать, что в данных условиях сера в виде элементарной не выделяется.

Из всех результатов не трудно видеть, что лучшей смесью при прокаливании на воздухе будет смесь состава: 80,10% CaSO_4 , 12,85% FeS_2 и 7,05% угля. Оптимальной t° можно считать t° не ниже 1200°, при которой диссоциация достигает 84,10%.

При прокаливании в токе азота смесь состава 88,85% CaSO_4 , 7,24% FeS_2 и 3,91% угля при t° 1100° дает разложение CaSO_4 86,33%.

При составе смеси 95,78% CaSO_4 и 4,22% угля при 1100° разложение достигает 88,44%, и данную смесь нужно было бы считать оптимальной, но укажем, что при этом количестве SO_2 , выделившейся из 1 г смеси, будет значительно меньше, чем в первом случае (0,0667 л против 0,0841 л в первом случае). Это обстоятельство весьма существенно.

Наконец, остановимся на влиянии степени измельчения компонентов на разложение CaSO_4 .

Все предыдущие опыты были проведены с веществами, пропущенными через сита с 2500 отв./см². Для выяснения влияния измельчения были проделаны опыты со следующими измельчением: с составными частями, прошедшими сито с 250 отв. на 1 см² и не прошедшими сита 900 отв. на 1 см², прошедшими сито с 60 отв. на 1 см² и не прошедшими сита с 250 отв. на 1 см². Данные о разложении сведены в табл. 16. Как видно из таблицы, степень измельчения угля и гипса в указанных пределах не имеет значения. Степень же измельчения при смесях гипса, угля и колчедана имеет существенное значение. Разложение CaSO_4 в этом случае зависит от степени

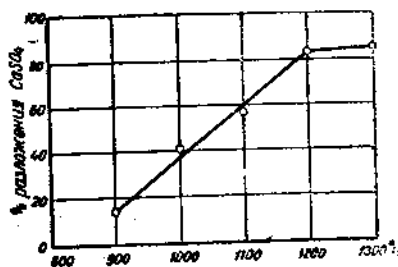


Рис. 4 — Диаграмма повышения степени разложения CaSO_4 с увеличением t°

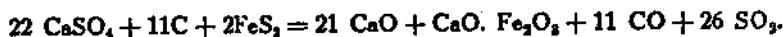
измельчения. Из проведенных исследований о влиянии угля и колчедана на разложение гипса можно сделать следующие выводы:

1. На разложение гипса в смеси с углем и колчеданом существенное влияние оказывает количество кислорода в окружающей атмосфере.

2. При введении в смесь одновременно угля и колчедана, степень разложения CaSO_4 в токе инертного газа, применительно к заводским условиям, при t° выше 1000° не отличается от степени разложения с одним углем, но значительно выше, чем с одним колчеданом.

3. Прибавление к гипсу колчедана значительно повышает концентрацию SO_2 в газовой фазе. Для состава: 95,78% CaSO_4 и 4,22% С из 1 г смеси выделяется 0,0667 л SO_2 , для смеси же состава: 88,25% CaSO_4 , 3,91% С и 7,24% FeS_2 при тех же условиях получается 0,0841 л SO_2 (при разложении CaSO_4 в первом случае до 88,44%, во втором случае до 86,33%).

4. Оптимальной смесью является смесь, в которую компоненты входят согласно следующему соотношению:



Влияние SiO_2 на разложение CaSO_4 в присутствии угля и колчедана

В данном разделе работы основной состав смеси был нами принят в соответствии с реакцией:



и к нему произносились добавки различных количеств SiO_2 .

Последние ограничены гидравлическим модулем цемента, где соотношение $\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2 + \text{R}_2\text{O}_3} = 2$. Для изучения влияния меньших и больших количеств были взяты такие количества, которые соответствовали гидромодулям 1,6 и 2,4.

Табл. 17

№ п/п	Состав смеси в %				Гидравл. модуль	t° в $^\circ\text{C}$	Разлож. лось CaSO_4 в %	Состав остатка			
	CaSO_4	FeS_2	C	SiO_2				Общ. содерж. серы	CaSO_4	CaS	FeS
1	80,48	6,56	3,54	9,42	1,6	1000	50,90	—	—	—	—
2	80,48	6,56	3,54	9,42	1,6	1100	94,32	—	—	—	—
3	80,48	6,56	3,54	9,42	1,6	1200	95,27	—	—	—	—
4	79,16	6,43	3,47	10,94	2	900	48,35	18,95	11,69	5,56	1,7
5	79,16	6,43	3,47	10,94	2	1000	55,03	13,86	7,75	4,97	1,14
6	79,16	6,43	3,47	10,94	2	1100	93,90	3,15	1,40	0,96	0,79
7	79,16	6,43	3,47	10,94	2	1200	97,44	1,84	0,58	0,42	0,84
8	77,1	6,28	3,39	13,24	2,4	1000	64,80	—	—	—	—
9	77,1	6,28	3,39	13,24	2,4	1100	95,20	—	—	—	—
10	77,1	6,28	3,39	13,24	2,4	1200	95,93	—	—	—	—

Ранее было выяснено, что при добавлении угля и колчедана к гипсу при 1100° разложение достигает 86,4%. Прибавление же к этой смеси SiO_2 в вышеуказанных количествах значительно повышает разложение CaSO_4 , и практически при 1100° оно достигает 97,44%. Прокаливание смесей производилось в течение 2 часов. Влияние различных количеств SiO_2 на разложение гипса видно из таблицы 17.

При $t^\circ 1000^\circ$ количество прибавляемого SiO_2 (в присутствии угля и колчедана) оказывает заметное влияние на степень разложения CaSO_4 ; при t° же 1100° и выше различные количества SiO_2 не дают заметной разницы в степени разложения гипса. Этот важный результат позволяет прийти к выводу, что для выделения из CaSO_4 всей серы, при расчете количества добавляемого SiO_2 можно считаться только с тем, чтобы получить цемент соответствующего качества и не принимать во внимание влияния количества добавляемого SiO_2 на степень разложения гипса. За оптимальную смесь нужно принять ту, которая отвечает требованиям среднего гидравлического модуля, т. е. 2, что соответствует 10,94% SiO_2 в смеси. Опыты производились в токе азота.

Резкое увеличение степени разложения CaSO_4 наступает в интервале $1000-1100^\circ$, и при 1100° разложение практически близко подходит к 100%. $t^\circ 1100-1200^\circ$ нужно считать оптимальной.

Для строгого суждения о влиянии времени прокаливания на разложение гипса необходимо учесть не только продолжительность прокаливания при данной t° , но и время разогревания печи. Повторно разогревание печи производилось обычно одно и то же время (30 мин.). Влияние времени прокаливания видно из рис. 5 (состав смеси: $\text{CaSO}_4 - 79,16\%$, $\text{FeS}_2 - 6,43\%$, $\text{C} - 3,47\%$, $\text{SiO}_2 - 10,94\%$, гидравлический модуль—2). Как видно, при 1200° реакция разложения смеси идет интенсивно, и основная масса шихты разлагается в первые полчаса. При 1100° разложение идет более медленно и достигает 93% только через $2\frac{1}{2}$ часа. Был проведен опыт с увеличением скорости пропускания азота в 10 раз, т. е. при 115 см^3 в 1 мин. При этом разложение гипса достигало 97,73% против 97,44% с меньшей (в 10 раз) скоростью. Опыт производился при $t^\circ 1200^\circ$. Из вышеуказанных данных можно сделать следующие выводы:

1. SiO_2 , добавляемый к смеси гипса, угля и колчедана, значительно повышает степень разложения гипса. Изменение количеств его в пределах соблюдения гидравлического модуля от 1,6 до 2,4 (при t° выше 1000°) не оказывает существенного влияния на степень разложения CaSO_4 .

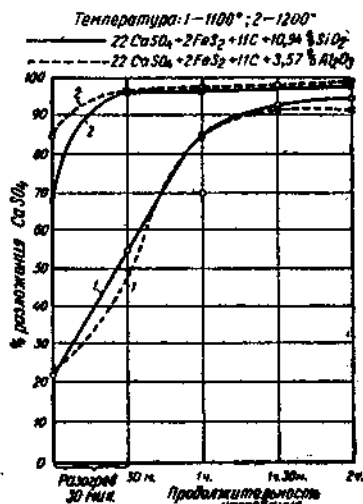


Рис. 5.— Влияние времени прокаливания на разложение гипса

2. Разложение гипса при $t^{\circ} 1100^{\circ}$ и выше происходит интенсивно, и основная масса гипса разлагается в течение первых 30 мин. Дальнейшее увеличение времени прокаливания медленно повышает разложение.

3. Потеря в весе при прокаливании составляет 52—53%.

Влияние Al_2O_3

Как и в предыдущем разделе, мы не задавались целью выявить влияние одного Al_2O_3 на разложение гипса, а изучали влияние добавок его к смеси угля, гипса и колчедана. Количество Al_2O_3 , добавляемое к смеси гипса, угля и колчедана, ограничивается гидравлическим и силикатным модулем; последний изменяется в цементах в довольно широком интервале, а именно—от 1,3 до 6; обычно же за среднюю величину силикатного модуля считают величину, равную 2. В виду того, что нами было установлено предельное содержание FeS_2 в смеси, а, следовательно, и количество Fe_2O_3 в остатке, т. е. в цементе, прибавление Al_2O_3 ограничивалось довольно малыми интервалами.

При силикатном модуле $\frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3} = 2$, количество нашего Al_2O_3 с 15,25% H_2O в смеси составит всего лишь 1,48%.

Увеличение силикатного модуля не представилось поэтому возможным. В качестве меньшего силикатного модуля мы взяли его нижний предел, а именно—1,3; при этом количество Al_2O_3 в смеси составляет 3,57%. Влияние на разложение гипса различных количеств добавляемого к нему Al_2O_3 можно видеть из рис. 6. Кривая 1 дана для смеси: $CaSO_4$ —87,53%, FeS_2 —7,13%, C —3,85%, Al_2O_3 —1,48%, силикатный модуль 2; кривая 2: $CaSO_4$ —85,68%, FeS_2 —6,98%, C —3,77%, Al_2O_3 —3,57%, силикатный модуль 1,3; увеличение количества Al_2O_3 с 1,48% до 3,57% значительно повышает разложение гипса при $t^{\circ} 1000^{\circ}$ и 1100° . Из этого же рисунка следует, что при 1200° разложение гипса приближается к 100% и проходит интенсивно при 1100° (т. е. наблюдается аналогичное явление, как и при добавлении SiO_2).

Различное количество добавляемого Al_2O_3 при $t^{\circ} 1200^{\circ}$ не оказывает значительного влияния на разложение гипса; это весьма существенно, так как позволяет выбирать по усмотрению, т. е. лишь в связи с качеством цемента, отношение $\frac{SiO_2}{R_2O_3}$, т. е. силикатный модуль. Степень разложения $CaSO_4$ в зависимости от времени прокаливания указана на рис. 5. Состав смеси следующий: $CaSO_4$ —85,68%, FeS_2 —6,98%, C —3,77%, Al_2O_3 —3,57%, силикатный модуль 1,3. Из рассмотре-

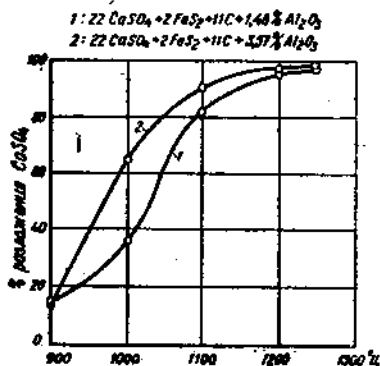


Рис. 6—Степень разложения $CaSO_4$ в зависимости от количества добавляемого к нему Al_2O_3 .

ния этих кривых следует, что при 1200° разложение идет значительно интенсивнее, чем при 1100° , и практически весь CaSO_4 разлагается в течение первого часа. О влиянии Al_2O_3 (совместно с C и FeS_2) на степень разложения CaSO_4 можно сделать выводы:

1. Количество Al_2O_3 , добавляемого к смеси гипса, угля и колчедана, влияет на разложение гипса, причем последнее увеличивается с увеличением количества Al_2O_3 . При более высоких t° (1200° и выше) это влияет не весьма существенно и позволяет изменять силикатный модуль в интервале 1,3—2.

2. При $t^\circ 1100^\circ$ основная масса гипса разлагается (до 91,54%) в течение 1 час. 30 мин. При 1200° основная масса гипса (до 96,66%) разлагается в первый час прокаливания.

3. При $t^\circ 900$ и 1000° разложение гипса происходит медленно и в лучшем случае (при 3,57% Al_2O_3 и времени прокаливания 2 часа) достигает только 62%.

Влияние совместных добавок SiO_2 и Al_2O_3 к смеси гипса, угля и колчедана

В связи с тем, что указанные выше опыты с SiO_2 и Al_2O_3 выяснили, что при более высоких t° изменение количеств добавляемых SiO_2 и Al_2O_3 не оказывает существенного влияния на степень разложения CaSO_4 , в опытах при добавках совместно SiO_2 и Al_2O_3 мы ограничились смесями, в которых гидравлический модуль был равен 2, а изменялся лишь силикатный модуль от 1,3 до 2.

В остатке после прокаливания сера содержится преимущественно в виде CaS и FeS , т. е. в виде сернистых соединений; поэтому встретилась необходимость проведения кроме основных опытов так же и опытов с уменьшенным количеством угля, с тем, чтобы к концу разложения гипса соотношение CaSO_4 и CaS могло соответствовать реакции:



Опыты были проведены с количеством угля, уменьшенным на 10%. На рис. 7 для кривой 1 состав смеси: CaSO_4 — 78,14%, FeS_2 — 6,36%, C — 3,43%, SiO_2 — 10,74%, Al_2O_3 — 1,33%, гидравлический и силикатный модули 2. Для кривой 2 состав смеси: CaSO_4 — 76,66%, FeS_2 — 6,24%, C — 3,37%, SiO_2 — 10,53%, Al_2O_3 — 3,19%, гидравлический модуль 2, силикатный модуль 1,3.

Из рис. 7 видно, что при $t^\circ 900$ — 1000° лучшее разложение гипса происходит с меньшим количеством Al_2O_3 (кривая 1).

В интервале 1100 — 1200° происходит почти одинаковое разложение гипса при различном содержании Al_2O_3 ; обе кривые почти сливаются. Для сравнения влияния SiO_2 и Al_2O_3 при одновременном

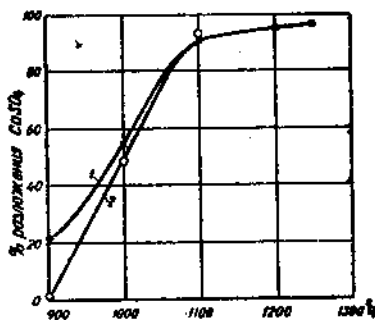


Рис. 7 — Степень разложения CaSO_4 в зависимости от t° прокаливания

введении их в смесь с влиянием каждого из них в отдельности приведена таблица 18. Из сравнения данных таблицы следует, что влияние SiO_2 и Al_2O_3 , вводимых в смесь одновременно, не аддитивно, что подтверждает выводы Ададунова, Рояка и др.

Табл. 18

Состав смеси	Степень разлож. CaSO_4 при $t^\circ\text{C}$				
	900°	1000°	1100°	1200°	1250°
$22\text{CaSO}_4 + 2\text{FeS}_2 + 11\text{C} + 9,42\% \text{SiO}_2$. . .	14,53	50,9	94,32	95,27	—
$22\text{CaSO}_4 + 2\text{FeS}_2 + 11\text{C} + 10,94\% \text{SiO}_2$. . .	19,22	55,03	93,20	97,44	—
$22\text{CaSO}_4 + 2\text{FeS}_2 + 11\text{C} + 13,24\% \text{SiO}_2$. . .	25,88	64,80	95,20	95,93	—
$22\text{CaSO}_4 + 2\text{FeS}_2 + 11\text{C} + 1,48\% \text{Al}_2\text{O}_3$. . .	14,88	35,68	82,98	96,13	97,19
$22\text{CaSO}_4 + 2\text{FeS}_2 + 11\text{C} + 3,57\% \text{Al}_2\text{O}_3$. . .	14,58	62,00	91,07	96,96	98,10
$22\text{CaSO}_4 + 2\text{FeS}_2 + 11\text{C} + 10,74\% \text{SiO}_2 +$ $+ 1,33\% \text{Al}_2\text{O}_3$	20,95	53,14	92,50	94,82	95,36
$22\text{CaSO}_4 + 2\text{FeS}_2 + 11\text{C} + 10,53\% \text{SiO}_2 +$ $+ 3,19\% \text{Al}_2\text{O}_3$	12,51	48,36	93,82	94,43	96,9

Особенно следует отметить, что совместная добавка SiO_2 и Al_2O_3 не увеличивает, а, наоборот, уменьшает (хотя и незначительно) степень разложения гипса по сравнению с влиянием каждого компонента в отдельности. Лучшие результаты получаются при введении в смесь гипса, угля и колчедана одного SiO_2 .

Для изучения влияния продолжительности прокаливания проводились опыты при $t^\circ 1200^\circ$; смесь была взята следующего состава: CaSO_4 —78,14%, FeS_2 —6,36%, C —3,43%, SiO_2 —10,74%, Al_2O_3 —1,33%. Кривая совершенно сливается с кривой для SiO_2 , приведенной на рис. 5 (1200°); из рис. 5 ясно следует, что разложение гипса при $t^\circ 1200^\circ$ заканчивается в течение 1 часа. При проведении опытов с уменьшенным количеством угля (на 10%) было установлено, что при высших t° (1200 — 1250°) степень разложения гипса увеличивается очень незначительно. Однако, здесь мы обнаружили, в отличие от других опытов, что при 1200 — 1250° содержание серы в остатке изменяется в сторону увеличения CaSO_4 . При 1250° остаток имел такой состав: CaSO_4 —0,67%, CaS —0,32% и FeS —0,23%; отсюда следует, что при уменьшении содержания в шихте угля уменьшается содержание в остатке сульфидной серы. О влиянии совместной добавки SiO_2 и Al_2O_3 к смеси гипса, угля и колчедана необходимо сделать следующие выводы:

1. Совместная добавка SiO_2 и Al_2O_3 к смеси гипса, угля и колчедана не оказывает заметного изменения на степень разложения гипса сравнительно с добавкой одного SiO_2 (к той же смеси) и при высоких t° (1200° и выше) не отличается также от результатов с одним Al_2O_3 .

2. При 1200° , как и в предыдущих случаях, разложение основной массы гипса происходит в первые полчаса-час.

Влияние газовой фазы на разложение гипса

При разложении гипса весьма существенную роль должен играть не только химический состав газа, находящегося над шихтой, но и количество его, приходящее в соприкосновение со смесью. Для этого все опыты, как уже указывалось выше, проводились с двумя разными скоростями газа: $11,5 \text{ см}^3$ в 1 мин. и 115 см^3 в 1 мин. (т. е. в 10 раз большей).

Если принять во внимание, что разложение CaSO_4 идет интенсивно в период разогревания (30 мин.) и первые 30 мин. прокаливании, то при скорости 115 см^3 в 1 мин. в течение 1 часа количество газа составит $12,6 \text{ л}$ на 1 г серы, содержащейся в CaSO_4 , — величину, приближающуюся к заводским данным.

Влияние кислорода

Из литературных данных, а также и из опытных данных установки на Косогорском заводе известно, что при ведении процесса разложения CaSO_4 необходим небольшой избыток кислорода, а именно, около 1% . Нами были проведены опыты с газами, содержащими азот и следующие количества O_2 : 1% , 5% , 10% и с воздухом. Смесь была взята следующего состава: CaSO_4 — $78,14\%$, FeS_2 — $6,36\%$, C — $3,43\%$, SiO_2 — $10,74\%$, Al_2O_3 — $1,33\%$, силикатный и гидравлический модуль 2. Эта смесь употреблялась нами для всех опытов, в которых была исследована степень разложения гипса в зависимости от газовой фазы.

Табл. 19

№ п/п	$t^\circ \text{ в } ^\circ\text{C}$	Время разогрева в мин.	Продолжительность прокалывания в час.	Состав газа в %		Потери в весе при прокалывании %	Разложение CaSO_4 в %	Кол-во газа в мин. в см^3	Сера в остатке в % в виде		
				O_2	N_2				CaSO_4	CaS	FeS
1	1200	30	2	1	99	52,15	98,96	11,5	—	0,40	0,07
2	1200	30	2	5	95	49,4	91,93	11,5	2,61	0,31	0,05
3	1200	30	2	10	90	47,7	84,23	11,5	5,18	0,14	0,05
4	1200	30	2	21	79	41,6	62,71	11,5	11,22	0,47	0,05
5	1200	30	2	1	99	52,18	99,02	115	—	0,40	0,13
6	1200	30	2	5	95	36,5	66,36	115	9,38	0,33	0,05
7	1200	30	2	21	79	33,7	62,71	115	11,22	0,47	0,05

Из таблицы 19 следует, что при пропускании газа с 1% кислорода степень разложения гипса очень близка к 100% , при 5% кислорода степень разложения снижается, но более резкое снижение наблюдается при содержании кислорода в 10% и выше. При больших скоростях газа резкое снижение степени разложения гипса наблюдается уже при 5% ном содержании кислорода.

Влияние углекислоты

Опыты проводились со смесью такого же состава, как и для кислорода. Из таблицы 20 следует, что различные количества углекис-

Табл. 20

№ п/п	t, °C	Время разогрева	Продолж. прог. в час.	Состав газа в %			Колич. газа см ³ /мин.	Потери в весе при прог. в %	Содерж. S в остатке в %	Разлож. CaSO ₄ в %	Сера в остатке в % в виде		
				CO ₂	O ₂	N ₂					CaSO ₄	CaS	FeS
1	1200	45	2	5,4	0,8	94,8	115	48,85	0,86	98,58	0,12	0,41	0,33
2	1200	40	2	9,5	0,5	90,0	115	49,5	1,29	97,96	0,45	0,53	0,31
3	1200	35	2	16,2	0,2	83,6	115	51,5	1,85	96,24	0,46	0,79	0,60

лоты не оказывают влияния на разложение гипса. Степень разложения гипса при этом аналогична его разложению в токе азота.

Влияние окиси углерода

Из таблицы 21 следует, что присутствие CO от 1 до 2% не оказывает существенного влияния на степень разложения CaSO₄; с увеличением количества CO степень разложения гипса значительно уменьшается. Следует обратить внимание на тот факт, что в этих случаях

Табл. 21

№ п/п	t, °C	Время разогрева в час. и мин.	Продолж. прокаливания в час.	Состав газа в %		Потери в весе в %	Колич. газа в см ³ /мин.	Содерж. серы в остатке	Разложение CaSO ₄ в %	Сера в остатке в % в виде		
				CO	N ₂					CaSO ₄	CaS	FeS
1	1200	1 час	2	1	99	52,7	11,5	2,05	96,47	0,40	1,0	0,65
2	1200	45 мин.	2	4,5	95,5	53,5	11,5	4,14	92,54	0,74	2,2	1,2
3	1200	1 час	2	9,0	91	52,1	11,5	4,65	91,69	0,22	2,98	1,45

количество серы в остатке в виде CaS значительно больше, чем при работе с CO₂ и O₂. Это имеет значение для качества цемента.

О влиянии газовой фазы можно сделать следующие выводы:

- 1) лучшее разложение CaSO₄ происходит при наличии в газе 1% избыточного кислорода (при малых скоростях газа — до 5%);
- 2) углекислота в данных условиях ведет себя как инертный газ;
- 3) значительные количества CO понижают степень разложения гипса, причем в остатке значительно увеличивается содержание сульфидной серы.

Исследование газовой фазы при реакции

Исследование газовой фазы мы производили для оптимальных условий разложения гипса. H_2S определялся только в некоторых опытах, так как количество его оказалось незначительным.

Все опыты при исследовании газовой фазы проведены при $t^\circ 1200^\circ$ и при прокаливании в течение 2 часов в токе азота с содержанием O_2 во входящем газе 1—2%. Такое незначительное колебание в содержании кислорода не оказывает влияния на разложение гипса. Для характеристики газовой фазы приведена таблица 22, в которой на

Табл. 22

№№ п/п.	Баланс серы в % к общему содерж. серы в навеске					Итого
	Осталось в остатке	Выделялось в виде $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{S}$	Выделялось в виде H_2S (из числа графы 3)	В виде SO_2	В виде элемент. серы	
1	2	3	4	5	6	7
1	3,16	86,98	0,87	0,16	4,30	94,47
2	2,20	94,08	0,93	0,15	3,68	101,04
3	2,62	92,29	—	0,15	2,65	97,71
4	3,94	86,50	—	0,15	4,23	94,82
5	2,86	87,56	—	0,15	3,67	94,24

основании аналитических данных подсчитан баланс серы; состав смеси: CaSO_4 —78,14%, FeS_2 —6,36%, C —3,43%, SiO_2 —10,74%, Al_2O_3 —1,33%. Расхождение между собой данных относится, повидимому, за счет образования CS_2 , COS и неизбежных аналитических ошибок. Как видно из таблицы 22, большая часть серы выделяется в виде SO_2 , количество образующегося H_2S незначительно и какой-либо роли в производственном процессе играть не будет; более значительно количество элементарной серы. На основании лабораторных исследований трудно предвидеть поведение элементарной серы в производственных условиях. Возможно, что она будет улетать с газом и осаждаться в очистных аппаратах; возможно, что в условиях интенсивного смешения с газами и непрерывного ведения процесса она будет сгорать до SO_2 . Конечно, факт образования элементарной серы не может явиться каким-либо препятствием для заводской работы.

Табл. 23

Баланс углерода в % к общему количеству C в навеске

№№ п/п.	Выделялось в виде CO_2	Выделялось в виде CO	Итого
1	92,64	5,42	98,06
2	89,55	6,25	95,80
3	98,12	—	98,12

Табл. 24

$t^{\circ} \text{ в } ^{\circ} \text{C}$	1030	1160	1200	1200	1200
Время от начала разогрева	25 мин.	50 мин.	1 ч. 10 мин.	1 ч. 50 мин.	2 ч. 10 мин.
% O_2 в газе ¹	0,6	1,05	1,35	2,2	2,5

¹ Входящий газ содержал 1,05% O_2 .

Табл. 25

$t^{\circ} \text{ в } ^{\circ} \text{C}$	730	890	1100	1160	1200	1200
Время от начала разогрева	24 мин.	36 мин.	50 мин.	1 час 04 м.	1 ч. 38 м.	3 ч. 03 м.
Время между замерениями	24 мин.	12 мин.	14 мин.	14 мин.	34 мин.	1 ч. 25 м.
Выделилось S в виде SO_2 в % к общему количеству серы	4,61	10,31	46,75	20,4	3,13	3,13
Выделилось CO_2 в % к общему количеству угля	—	27,8	29,54	38,42	2,94	—

Из таблицы 23 следует, что почти весь углерод сгорает с образованием CO_2 . В смеси после прокаливания по данным анализа углерода не оказалось. Как уже было указано, количество кислорода в газометре, в котором собирался исходящий газ, всегда больше того количества, которое поступало в печь. В исходящем газе содержание O_2 изменялось от 3 до 6%, содержание его во входящем газе 1—2%. Выше уже было указано, что содержание O_2 в газе, пропускаемом над шихтой, может быть до 5%, так что указанные количества не должны существенно отразиться на степени разложения гипса. Исходящий газ содержал CO в количестве от следов до 0,4%. При определении количества кислорода в различные стадии прокаливания мы получили результаты, показанные в табл. 24.

Отсюда видно, что в начале процесса идет интенсивное потребление O_2 ; избыток O_2 в конце процесса необходимо отнести за счет проидаемости фарфоровых и каучуковых трубок.

Таблица 25 характеризует состав газовой фазы по стадиям, в зависимости от продолжительности прокаливания. При разогревании смеси до 1160° в течение 1 часа большая часть серы из гипса и колчедана выделяется в виде SO_2 ; это важно для получения клинкера, так как смесь в зону спекания будет приходить уже после потери почти всей серы.

Исследование качества цемента

При установленном выше составе шихты мы должны были получить клинкер состава: CaO —66,65%, SiO_2 —22,28%, Al_2O_3 —2,33%, Fe_2O_3 —8,72;

Сланкатный модуль	2,0	Железный модуль	0,27
Гидравлический модуль	2,0	Коэффициент насыщения	93,74

Полученный клинкер содержал серы сульфатной—0,062%, серы сульфидной—0,32%.

Шихта вводилась в печь в платиновой лодочке, печь разогревалась до максимальной t° в течение 30—50 мин., при этой t° шихта прокаливалась в течение часа. Прокаливание производилось при t° 1380—1450° в токе азота с содержанием 1—2% кислорода. Получившийся клинкер при рассмотрении его излома под микроскопом дал в достаточной степени спекшуюся массу. До испытания цементная смесь выдерживалась в течение 7 суток на воздухе тонко рассыпанным слоем. Проведенные испытания полученного цемента дали следующие результаты:

Удельный вес	3,35	Нормальная густота теста	22%
Начало схватывания	15 мин.	Нормальная густота раствора	9%
Конец схватывания	35 мин.		

Цемент выдержал испытание на равномерность изменения объема в воде, в воздухе и при нагревании до 120° . Временное сопротивление сжатию раствора цемента 1:3 через 7 дней водного хранения составляет:

80,0	кг/см ²	} Среднее из 4-х — 97,4 кг/см ²
91,0	"	
115,0	"	
103,5	"	
		} Среднее из 2-х наибольших по ОСТ — 109,25 кг/см ²

Для испытания цемента были приготовлены образцы цилиндрической формы с площадью сечения в 1 см². Процесс трамбования был заменен прессованием под давлением в 100 кг/см² (по Кюлю).

По величине временного сопротивления на сжатие полученный цемент отвечает по стандарту марке „О“. Если же, согласно указанию проф. Кюля, величины временных сопротивлений увеличить в два раза, то получим цемент, отвечающий марке „ОО“; однако, это не будет отвечать действительности, так как, как уже было сообщено, при исследовании клинкера, полученного в лаборатории В.Н.И.Ц., поправочный коэффициент был 3; кроме того, Кюль prepares кубики со стороной в 2 см, т. е. площадью в 4 см², тогда как наши образцы имели площадь сечения в 1 см². Все эти замечания необходимо учесть при оценке качества цемента.

На основании данных испытания можно считать, что:

1. Удельный вес цемента, как величина, характеризующая его, несколько больше нормального (от 3,05 до 3,2), что вполне допустимо для цемента с повышенным содержанием окиси железа (рудный цемент).

2. Полученный образец цемента имеет укороченные сроки начала и конца схватывания. Введение гипса, как регулятора, может устранить этот недостаток.

3. Нормальная густота теста и раствора лежит в пределах, предусмотренных ОСТом.

4. Механическая прочность исследованного образца цемента определяет этот цемент как нормальный портланд-цемент марки „О“.

5. Достижение в лабораторной обстановке условий клинкерования шихты, близких к производственным, затруднительно, а поэтому при более благоприятных условиях обжига, т. е. при создании более тесного перемешивания в момент спекания шихты (вращение), более длительного процесса обжига, согласованного во времени с периодом диссоциации и спекания, заменой хим. чистых компонентов шихты натуральным сырьем (глина, вместо SiO₂ и Al₂O₃), несомненно можно в производственных условиях получить клинкер с более высокими показателями.

В качестве обобщающих выводов во всей работе необходимо сделать следующие:

1. Диссоциация CaSO₄ наступает при t° выше 900°, и начальную t° его разложения в 960°, указываемую Маршалль, необходимо признать правильной.

2. Механизм разложения CaSO₄ в присутствии угля заключается в том, что уголь (независимо от его количества) реагирует с CaSO₄ с образованием CaS, который затем уже реагирует с CaSO₄ с образованием CaO и сернистого газа.

3. Влияние FeS₂ на разложение CaSO₄ более значительно, чем влияние C, и сильно увеличивает степень разложения CaSO₄ при

низких t° , которая при определенном соотношении FeS_2 к CaSO_4 при 900° достигает (в токе азота) 40% .

4. Одновременное добавление угля и колчедана к гипсу значительно увеличивает разложение гипса по сравнению с добавлением каждого в отдельности при низких t° (900 , 1000°). При более высоких t° не наблюдается увеличения степени разложения CaSO_4 по сравнению с влиянием каждого компонента в отдельности.

5. Добавка SiO_2 к смеси CaSO_4 , угля и FeS_2 весьма значительно увеличивает степень разложения CaSO_4 , которая уже при 1100° достигает $95,93\%$, и превышает значительно степень разложения CaSO_4 (по данным различных авторов) в присутствии одного SiO_2 , SiO_2 и Fe_2O_3 и SiO_2 и Al_2O_3 .

6. Добавление Al_2O_3 к смеси CaSO_4 , угля и FeS_2 также весьма значительно увеличивает степень разложения CaSO_4 , причем для t° 1100° и ниже она немного меньше, чем при добавлении SiO_2 .

7. Одновременное добавление SiO_2 и Al_2O_3 к смеси CaSO_4 , угля и колчедана уменьшает незначительно степень разложения гипса, по сравнению с добавлением каждого из них в отдельности.

8. На разложение CaSO_4 вместе с указанными компонентами влияют кислород и окись углерода. При значительных количествах первого (5% и больше) снижается степень разложения CaSO_4 , при значительных количествах второго происходит восстановление CaSO_4 . Углекислота ведет себя в данном случае как инертный газ.

9. При переработке гипса на цемент и сернистый газ, с целью повышения концентрации сернистого газа в газовой фазе, в смесь гипса с другими компонентами, необходимыми для получения цемента, может быть введен колчедан. Для этой цели особенно пригоден углестый колчедан, а также и флотационный.

10. Количество колчедана, вводимого в смесь, обуславливается составом цемента, и при содержании колчедана в $6-8\%$ от веса сырой смеси разложение гипса и колчедана происходит почти полностью, и получающийся цемент будет содержать около 8% окиси железа.

11. Почти полное разложение гипса и колчедана происходит в интервале t° $1100-1200^\circ$ и достигается при непрерывном нагревании от комнатной t° до 1200° в течение 1 часа; таким образом, на практике в зону спекания поступит уже смесь, содержащая серу в очень незначительном количестве (приблизительно 1%).

12. При введении колчедана в количестве, указанном выше, концентрация SO_2 в газовой фазе может повыситься на $15-18\%$ по сравнению с работой без колчедана.

13. При добавлении колчедана к гипсу в соотношении 2FeS_2 к 22CaSO_4 расход энергии (угля), необходимой для разложения CaSO_4 , снижается на $15,8\%$.

14. Большая часть гипса и колчедана разлагается с образованием SO_2 , и лишь незначительная часть (около $2-3\%$ всей серы) выделяется в виде элементарной серы, которая, при улавливании на практике пыли, может быть возвращена в печь и в дальнейшем должна образовывать SO_2 . Другие соединения серы (SO_3 , H_2S , CS_2 , COS) находятся

в крайне незначительном количестве и практического значения иметь не должны.

15. Газы, обогревающие печь, должны иметь окислительный характер и содержать по выходе из печи 1—2% кислорода; при больших количествах кислорода увеличивается содержание в клинкере серы в виде SO_2 . Углекислый газ не оказывает влияния на разложение гипса и колчедана и ведет себя как инертный газ. Незначительное количество окиси углерода (1—2%) не оказывает существенного значения на разложение гипса и колчедана. Значительное же количество ее увеличивает содержание серы в клинкере (в виде сульфидов).

16. Спекание клинкера наступает при 1380—1430° и зависит от характера пламени, а также от степени омывания и пронизывания газа клинкерной смеси. В лабораторных условиях при плотно утрамбованной в лодочке смеси начало спекания шикты зависит также от скорости разогревания печи.

17. Цемент, приготовленный в лабораторных условиях и испытанный в малых образцах по Кюлю, дал временное сопротивление на раздавливание 97,4—109,25 кг/см² и выдержал все остальные испытания по ОСТу (кроме временного сопротивления разрыву, каковое не производилось).

18. Согласно приведенным исследованиям и выводам, является необходимым проведение соответствующих опытов в заводском масштабе.

Литература

1. 15 лет Советской химии, стр. 109, 1932.
2. Б. О. Норкин. 15 лет Советской химии, стр. 289, 1932.
3. Гофман и Мостович. Trans. of the Amer. Inst. of Min. Eng. 39, 636, 1909.
4. Будников и Сыркин. Известия Ивановского политехнич. ин-та VII, 84.
5. Маршалль. J. de Chim. Phys. 23, 28, 1926.
6. Лащенко и Морозова. Ж.Х.П. № 1, 169, 1931.
7. Terres. Z. f. ang. Chem. № 20, 356, 1931.
8. Martin & Fuchs. Z. f. anorg. u. allg. Chem.
9. Müller. J. Prakt. Chem. 104, 207—240, 1922.
10. Лосев и Никитин. Ж.Х.П. № 3—4, стр. 169, 1929.
11. Neumann u. Köster. Z. f. ang. Chem. 39, 1537.
12. Н. Ф. Юшкевич. Ж.Х.П. стр. 812, 1926.
13. Маршалль. J. de Chim. Phys. 22, 495 1925.
14. Ададуров и Пангунов. Ж.Х.П. № 2, стр. 1, 1932.
15. Ададуров, Гамалеева, Гернет. Ж. Прикл. Х. V вып. VII, 1, 897; 1932.
16. Теггес. Z. ang. Chem. № 20, 358, 1931.
17. Штрум. Химия и сод. хоз. № 7, стр. 17, 1932.
18. Кюль. Химия цемента. НКТМ 2-е изд. стр. 19, 1931.
19. Журн. „Цемент.“ № 4, 1933.
20. С. Рояк и др. „Цемент“ № 4, 18, 1933.

Абсорбция сернистого ангидрида водой

F. W. Adams¹

Изучен механизм абсорбции сернистого ангидрида водой в башне со спиральной керамиковой насадкой в зависимости от t° и скоростей движения газа и жидкости. На основе опытов с разными переменными получены данные для проектирования абсорбционной аппаратуры. Полное сопротивление абсорбции составляется из сопротивлений газовой и жидкой пленок, причем сопротивление жидкой пленки имеет преимущественное значение. Абсорбционное сопротивление пленок может быть понижено увеличением скорости движения жидкости, повышением t° и увеличением скорости движения газа, причем степень влияния каждого из мероприятий соответствует указанной последовательности. Полное сопротивление (R) обратно пропорционально скорости движения жидкости в степени 0,89. Влияние t° на полное сопротивление при низких скоростях газа и жидкости аналогично ее влиянию в случае неподвижной жидкости; при большой скорости жидкости влияние t° гораздо значительнее. Скорость газа влияет на сопротивление абсорбции при большой скорости жидкости, и не имеет значения при малой скорости жидкости.

Lewis и Whitman (2) показали, что скорость абсорбции водой слабо растворимого газа определяется сопротивлением жидкой пленки на границе газ—жидкость. В случае хорошо растворимого газа, оказывает влияние сопротивление газовой пленки на этой границе. Система сернистый ангидрид—вода представляет собою промежуточный случай, который не подходит ни под одну из этих классификаций. Здесь тип абсорбционной аппаратуры может оказывать влияние на механизм абсорбции. В настоящем исследовании изложено влияние скорости движения газа, скорости движения жидкости и t° на скорость абсорбции водой в башне со спиральной керамиковой насадкой сернистого ангидрида, полученного сжиганием серы.

Постановка опытов

Опытная башня состояла из 18' керамиковой трубы, наполненной 3' керамиковой кислотоупорной спиральной насадкой, и была оборудована приспособлениями для определения скорости газа и жидкости, а также для измерения t° . Газ для абсорбции отбирался из главного газопровода

¹ Ind. & Eng. Chem. № 4, 424, 1933.

через отверстие, размер которого позволял сделать грубое определение количества пропускаемого газа. Инертный газ с остатками сернистого ангидрида после прохождения через башню отсасывался вакуум-насосом. Вода в башню поступала из резервуара с постоянным уровнем, в который для облегчения регулирования t° был погружен паровой змеевик. Изменение скорости жидкости достигалось при помощи крана, регулируемого от руки и расположенного между напорным резервуаром и распределительным устройством наверху башни. Уровень жидкости на дне башни поддерживался на постоянной высоте, и удаление ее происходило через гидравлический затвор во избежание утечки газа. Полученный раствор сернистой кислоты измерялся в мернике. Проба для анализа отбиралась у выводной трубы из башни. Содержание сернистого ангидрида в газе определялось аппаратом Орса при входе и выходе из башни; t° входящего и выходящего газа и жидкости определялась термометром. Условия опыта поддерживались постоянными на протяжении достаточного периода времени до и после опыта, чем обеспечивался постоянный режим во время самого опыта. В промежутках между опытами башня пересаживалась, и в некоторых случаях изменялось распределительное устройство для жидкости.

Рассмотрение результатов

Основное уравнение абсорбции:

$$\frac{dW}{d\theta} = ka d V \Delta c \quad (1)$$

устанавливает, что скорость абсорбции $\left(\frac{dW}{d\theta}\right)$ равна произведению удельной скорости абсорбции (ka) на объем абсорбционного аппарата (dV) и на движущую силу абсорбции (Δc), которая в этом уравнении взята как разность концентраций растворяемого вещества в газе и в жидкости. Уравнение может быть написано при помощи других обозначений: диффузионного сопротивления (r_L), площади поперечного сечения (A) и высоты башни (dl).

$$\frac{dW}{d\theta} = \frac{A d l \Delta c}{r_L} \quad (2)$$

Это уравнение пригодно не только в том случае, когда имеется диффузия через жидкую пленку, но и тогда, когда главное сопротивление абсорбции и есть сопротивление жидкой пленки. Аналогичное уравнение:

$$\frac{dW}{d\theta} = \frac{A d l \Delta p}{r_g} \quad (3)$$

применимо к случаю диффузии через газовую пленку или когда главное сопротивление абсорбции зависит от газовой пленки. В промежуточных случаях, когда и газовая и жидкая пленки представляют существенное сопротивление диффузии, сопротивление одной из них не может быть определено непосредственно. Если система подчиняется

закону Генри, то уравнение легко интегрируется, в результате чего определяется полное сопротивление абсорбции (R). Следовательно:

$$\frac{W}{\theta} = \frac{V(\Delta c)_{av}}{R_L} \quad (4) \quad \text{и} \quad \frac{W}{\theta} = \frac{V(\Delta p)_{av}}{R_G} \quad (5)$$

где $(\Delta c)_{av}$ и $(\Delta p)_{av}$ представляют собою средние логарифмические движущие силы абсорбции, выраженные соответственно или в виде разности концентраций, или в виде разности давлений. При абсорбции сернистого ангидрида закон Генри не применим, и потому значения R_L и R_G были определены при помощи графического интегрирования уравнений (2) и (3), в результате чего определялись полные сопротивления. Сопротивление диффузии R_L состоит из двух сопротивлений, а именно, — из сопротивления газовой пленки и сопротивления жидкой пленки, сквозь которые диффундирует газ:

$$R_L = Hr_G + r_L \quad (6)$$

где Hr_G — сопротивление газовой пленки, r_L — сопротивление жидкой пленки, выраженное в единицах концентрации в жидкости, а H представляет собою коэффициент растворимости SO_2 в воде и позволяет перейти от единиц давления к единицам концентрации в жидкости.

Аналогично имеем в единицах давления:

$$R_G = r_G + \frac{r_L}{H} \quad (7)$$

Влияние скорости жидкости на полное сопротивление можно видеть из данных табл. 1, в которой скорость жидкости колеблется в пределах от 2,5 до 56,2 фунтов в минуту на кв. фут поперечного сечения башни. Скорость газа поддерживалась приблизительно постоянной на уровне 1,58 фунтов в мин. на кв. фут, т. жидкости была также постоянной, — около $24,5^\circ C$ ($76^\circ F$).

Рассмотрение табл. 1 показывает, что значение R_L значительно колеблется, причем изменение R_L не вполне строго обратно пропорционально изменению скорости жидкости. Уменьшение сопротивления при увеличении скорости жидкости может быть причиной или увеличения поверхности абсорбции, или увеличения турбулентности, что ведет к образованию более тонкой жидкой пленки, через которую и происходит диффузия. Но так как жидкость сверху башни распределялась равномерно, то несомненно, что изменение сопротивления в малой степени зависело от изменения поверхности раздела фаз. Значительное влияние скорости жидкости указывает, что жидкая пленка представляет наибольшее сопротивление, и увеличение скорости жидкости уменьшает толщину пленок жидкости и газа, но последнее допущение мало вероятно.

Табл. 1

Влияние скорости жидкости на диффузионное сопротивление

№№ опытов	Скорость		t° жидкости °F	R _L ^a	R _G ^b
	Жидкости	Газа			
	фунт./мин./кв. фут.				
A1	2,50	2,34	74	89,0	11 580
A2	5,18	0,82	74	47,0	5 980
A3	6,85	1,89	77	19,9	2 400
A4	7,71	1,28	75	34,1	4 380
A5	9,09	1,19	78	23,6	3 040
A6	14,08	1,62	81	17,0	2 320
A7	25,6	1,79	75	8,25	996
A8	28,1	1,52	77	9,72	1 175
A9	56,2	1,75	72	5,94	624

Данные табл. 1 нанесены на логарифмическую шкалу рис. 1,

$$a R_L = \frac{1}{\text{фунт./мин./кв. фут. (фн./кв. ф.)}}$$

$$b R_G = \frac{1}{\text{фунт./мин./кв. фут./мм Нг}}$$

показывающую зависимость между сопротивлением абсорбции (R_L) и скоростью жидкости (L), причем соответствующие точки расположились на прямой линии.

Кроме того, на чертеже усматривается относительно небольшое сопротивление газовой пленки, на котором черные точки представляют результаты опытов при средних скоростях газа, а кружками обозначены результаты опытов с низкими скоростями газа. Если бы сопротивление газовой пленки было значительно, то черные точки расположились бы значительно ниже прямой, а кружки — значительно выше, но этого нет на чертеже.

Уклон линии составляет 0,89, откуда вытекает уравнение:

$$R_L = \frac{200}{L} \quad (8)$$

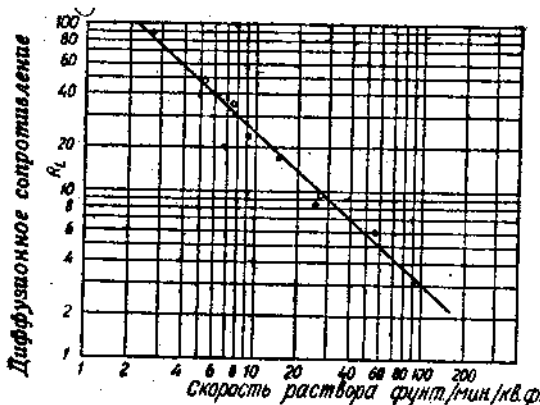


Рис. 1—Влияние скорости жидкости на диффузионное сопротивление

В целях изучения газовой пленки было желательно произвести опыты с большой скоростью жидкости, чтобы сопротивление жидкой пленки

ки было понижено. Табл. 2 показывает результаты ряда опытов при средней скорости жидкости 41,6 фунтов в минуту на кв. фут и при

Табл. 2

Влияние скорости газа на диффузионное сопротивление

№№ опы- тов	Скорость		t° жидкости в $^\circ\text{F}$	R_L	R_L скоррек- тиров. для $L = 41,6$	R_G	$\frac{1^\alpha}{G^{0,8}}$
	Газа	Жидкости					
	фунт./мин./кв. фут.	фунт./мин./кв. фут.					
B1	0,98	42,3	62	7,87	7,99	620	1,016
B2	0,99	47,0	61	6,65	7,40	465	1,018
B3	1,33	42,0	62	6,76	6,81	595	0,797
B4	1,37	38,8	61	6,70	6,30	570	0,778
B5	1,84	38,8	54	6,02	5,66	460	0,615
B6	1,94	39,4	54	5,91	5,64	455	0,589
B7	2,03	43,0	62	4,36	4,49	395	0,568
B8	2,19	40,9	55	4,71	4,64	370	0,534
B9	2,90	41,8	55	4,87	4,89	385	0,513

αG = скорость газа фунт./мин./кв. фут.

L = скорость жидкости фунт./мин./кв. фут.

средней $t^\circ 58^\circ \text{F}$. На основании того, что R_L изменяется обратно пропорционально изменению скорости жидкости в степени 0,89, значения R_L были приведены к средней скорости жидкости и даны в шестой колонке табл. 2.

Нанеся скорректированные сопротивления соответственно скоростям газа на логарифмическую сетку, находим уклон прямой, равный — 0,57 (рис. 2). Тот факт, что уклон этот значительно меньше того, который можно было бы ожидать, если бы сопротивление газовой пленки

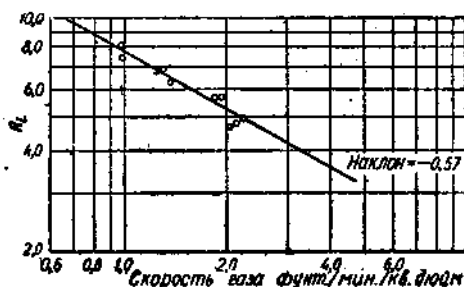


Рис. 2 — Влияние скорости газа на диффузионное сопротивление R

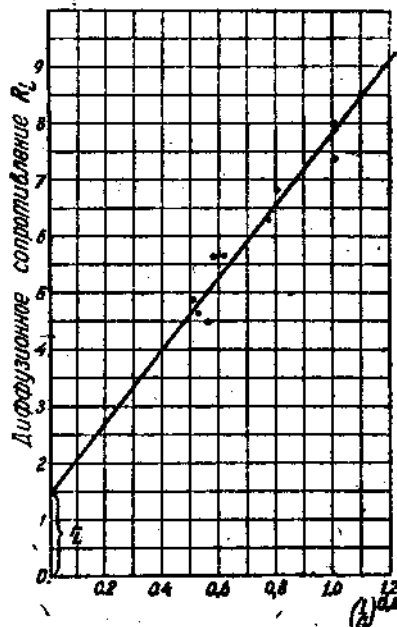


Рис. 3 — Кажущееся диффузионное сопротивление R_L , выраженное через концентрацию

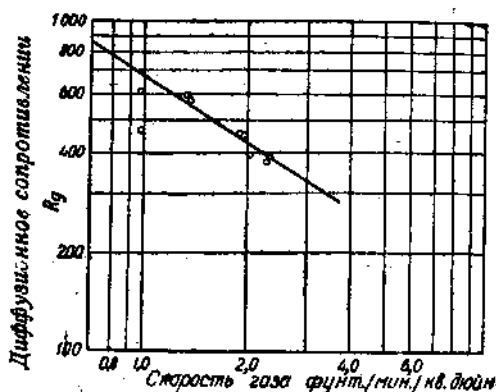


Рис. 4—Влияние скорости газа на диффузионное сопротивление

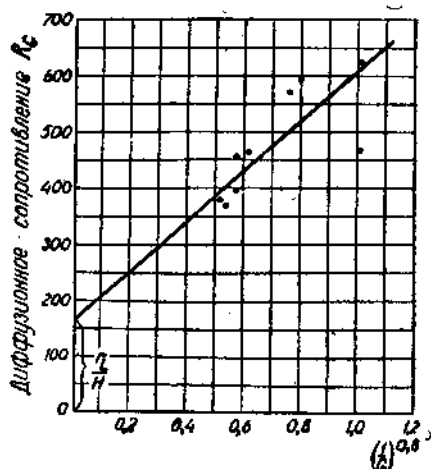


Рис. 5—Кажущееся диффузионное сопротивление жидкой пленки $\frac{r_L}{H}$, выраженное через давление

было определяющим, может быть объяснен значительным сопротивлением именно жидкой пленки.

В литературе встречается указание (1), что сопротивление газовой пленки обратно пропорционально скорости газа в степени 0,8. Таким образом:

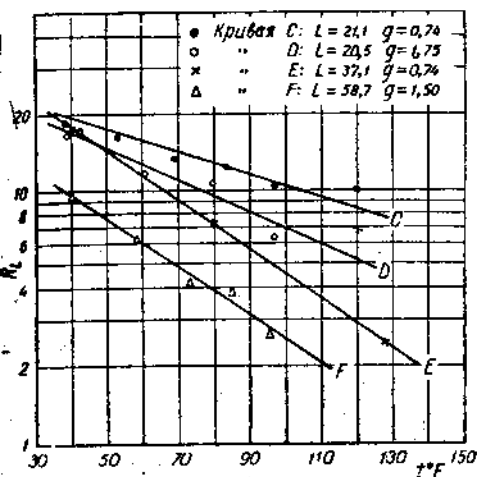
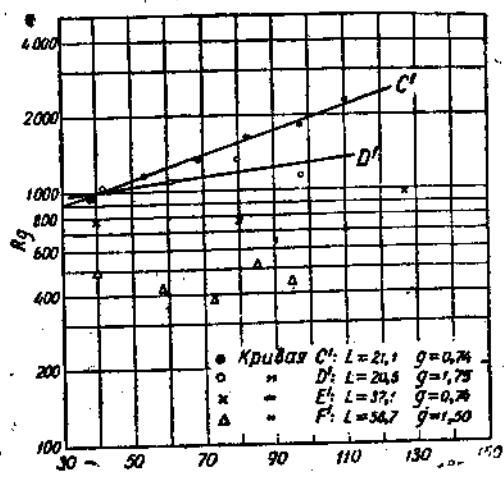
$$R_L = \frac{B}{G^{0.8}} + r_L \quad (9)$$

где B — некоторая константа.

Это дает возможность R_L , выраженному через $\frac{1}{G^{0.8}}$, приобрести значение кажущегося сопротивления жидкой пленки (рис. 3). Кажущееся сопротивление жидкой пленки колеблется в пределах 19—33% суммарного сопротивления в этой серии опытов.

Возвращаясь к первоначальному допущению, что сопротивление жидкой пленки является решающим в процессе абсорбции сернистого ангидрида, кажется парадоксальным, что даже при большой скорости жидкости сопротивление газовой пленки могло оказаться значительным. Это может быть объяснено предположением, что движение газового потока вызывает в наполненной насадкой башне при указанных скоростях жидкости бурную турбулентность последней. Таким образом, сопротивление жидкой пленки может быть понижено увеличением скорости потока жидкости или возбуждением турбулентности вследствие движения газа с большей скоростью. Последний прием менее действителен, чем первый, так что его эффект не заметен в первой серии опытов при изменении скорости жидкости, тогда как в опытах с одинаково высокой скоростью жидкости и изменяющейся скоростью газа он играет главную роль в уменьшении сопро-

<i>Стр.</i>	<i>Строка</i>	<i>Напечатано</i>	<i>Должно быть</i>
269	3 сверху	$\frac{1}{C^{0,8}}$	$\frac{1}{C^{0,8}}$

Рис. 6 — Влияние t° на диффузионное сопротивлениеРис. 7 — Влияние t° на диффузионное сопротивление R_G

тивления жидкой пленки. С другой стороны, соотношение между R_G и скоростью газа можно видеть из табл. 2 и рис. 4. На рис. 5 изображено R_G в зависимости от $\frac{1}{C^{0,8}}$. Пересечение линии с осью ординат подтверждает результаты, вытекающие из рис. 3.

Дальнейшим доказательством того, что скорость абсорбции сернистого газа водой в применяющемся аппарате определяется сопротивлением жидкой пленки, служит изучение влияния изменения t° жидкости. Табл. 3 представляет результаты четырех серий опытов при t° между 38° и 127° F. Эффект от изменения t° выше этого предела приблизительно равен эффекту от увеличения скорости жидкости в четыре раза.

Более ранними исследованиями (1) процесса абсорбции в башне, только со смоченной жидкостью насадкой, установлено, что повышение t° вызывает увеличение сопротивления газовой пленки и понижение сопротивления жидкой пленки. Рис. 6 показывает влияние t° на полное сопротивление, причем график выполнен на полулогарифмической шкале для облегчения сравнения. В опытах серии C (табл. 3) уменьшение сопротивления жидкой пленки (r_L) значительнее, чем увеличение сопротивления газовой пленки (Hr_G), что уменьшает полное сопротивление (R_L) по мере увеличения t° . Опыты серии D были проведены практически с теми же скоростями жидкости, как и в серии C, так что уменьшение сопротивления жидкой пленки вместе с t° должно быть приблизительно тем же самым. Скорость газа в опытах серии D была почти в 2,5 раза больше, чем в опытах серии C, давая сравнительно небольшое уменьшение сопротивления газовой пленки при любой t° и определяя, следовательно, меньшее влияние газовой пленки

на полное сопротивление. Общее сопротивление в опытах серии D падает с увеличением t° пропорционально быстрее, чем в опытах серии C, что и отмечено на рис. 6 различным уклоном кривых C и D.

Табл. 3

Влияние t° на диффузионное сопротивление

№№ опытов	t° жидкости °F	Скорость		R _L	R _G
		Жидкости	Газ		
		фунт./мин./фут.кв.			
C1	38	20,5	0,77	18,6	955
C2	54	23,2	0,69	15,9	1160
C3	69	22,6	0,82	13,1	1310
C4	83	21,0	0,68	12,3	1620
C5	97	20,5	0,67	10,1	1790
C6	120	18,8	0,80	10,0	2500
D1	39	19,2	1,65	16,5	960
D2	42	21,6	1,41	17,1	1060
D3	61	19,8	1,69	11,6	1090
D4	80	20,9	1,51	10,4	1340
D5	97	20,9	1,81	6,4	1150
E1	40	40,6	0,86	17,5	775
E2	80	34,1	0,79	7,4	760
E3	127	36,5	0,57	2,5	970
F1	40	60,1	1,78	9,26	495
F2	59	58,4	1,47	6,14	420
F3	73	60,1	1,56	4,18	380
F4	85	61,2	1,37	3,88	510
F5	95	53,5	1,30	2,67	440

Опыты серий E и F (табл. 3) были произведены при более высоких скоростях жидкости, показав меньшее полное сопротивление, чем в предыдущих опытах. Снижение общего сопротивления, зависящего от жидкой пленки, в этой серии опытов больше, вызывая яснее выраженный температурный эффект, чем это было в прежних опытах. Возможно, что при высоких скоростях жидкости в опытах серий B (табл. 2), E, и F газ пробублькивал сквозь поток жидкости как в барботирующей колонне, что и давало низкое сопротивление газовой пленке. Это объясняет наш результат, полученные в опытах с изменением скорости газа (серия B, табл. 2) и значительный эффект t° в опытах серий E и F (табл. 3).

Так как коэффициент растворимости H сернистого ангидрида в воде значительно снижается с повышением t° , то изменение его может частично явиться причиной уменьшения полного сопротивления, вычисленного на основании концентраций. Вследствие этого полное сопротивление было пересчитано на единицы давления, и результаты изображены на рис. 7. В то время как значения для серий C и D действительно укладываются на приблизительно прямую линию, давая увели-

чение полного сопротивления (R_G) с повышением t° , значения серий E и F не располагаются в определенном направлении. Этого и следовало ожидать, если только в двух последних сериях опытов сопротивление газовой пленки достаточно велико. Когда же первенствующее значение показывает сопротивление жидкой пленки, как в опытах серий C и D, то это становится заметным.

Табл. 4

Экспериментальные данные

№№ опы- тов	Скорость жидкости куб.фут./мин.	Содерж. SO ₂ в к-те фунт./куб. фут.	Полное давление		Давление SO ₂		Средняя t° жидко- сти °F
			Верх	Низ	Верх	Низ	
			мм Hg				
A1	0,071	0,896	658	708	116	130	74
A2	0,147	0,812	659	699	96	127	74
A3	0,194	0,841	650	693	87	108	77
A4	0,218	0,745	661	698	95	122	75
A5	0,257	0,745	657	698	85	119	78
A6	0,398	0,700	651	696	88	124	81
A7	0,725	0,775	649	687	67	126	75
A8	0,796	0,621	653	691	59	119	77
A9	1,590	0,519	665	673	34	115	72
B1	1,200	0,571	713	724	10,7	140,5	62
B2	1,333	0,492	713	726	5,7	128,5	61
B3	1,191	0,665	711	731	19,9	131	62
B4	1,100	0,733	679	703	22,4	128	61
B5	1,100	0,902	661	696	27,1	124	54
B6	1,117	0,949	646	708	29,7	131	54
B7	1,217	0,837	664	682	27,9	116	62
B8	1,158	0,955	660	678	28,4	116	55
B9	1,183	0,948	664	666	32,2	116	55
C1	0,584	0,844	731	732	15,0	134	38
C2	0,658	0,630	729	729	17,5	129	54
C3	0,642	0,643	714	725	35,7	129	69
C4	0,595	0,556	706	731	38,8	130	83
C5	0,591	0,483	687	728	46,7	126	97
C6	0,533	0,388	632	728	75,2	134	120
D1	0,545	1,210	670	700	56	129	39
D2	0,615	1,010	719	721	51	131	42
D3	0,564	1,003	689	704	71	132	61
D4	0,594	0,730	682	716	73	129	80
D5	0,594	0,632	664	716	81	125	97
E1	1,150	0,348	725	734	8,7	96	40
E2	0,967	0,398	700	711	9,8	98	80
E3	1,033	0,311	634	640	18,4	110	127
F1	1,700	0,629	728	735	18,2	131	40
F2	1,650	0,506	720	728	9,2	114	59
F3	1,700	0,435	714	721	9,3	96	73
F4	1,733	0,460	714	726	15,0	122	85
F5	1,517	0,528	713	718	16,4	129	95

Объем насадки в башне: для серий A, B, C, D 9,75 куб. фут.
для серий E и F 10,15 куб. фут.

Внутренний диаметр башни 1,5 фут.

Насадка 3" X 3" спиральные бруски, расположенные слоями в шахматном порядке.
Орошающая жидкость: вода.

При сравнении с этими результатами влияния t° на абсорбцию сернистого ангидрида в башне с только смоченной жидкостью насадкой (1) оказывается, что полное сопротивление насадки (R_L) падает по прямой, параллельной кривой D (рис. 6). Поддерживая скорость жидкости постоянной и повышая скорость газа, получаем понижение общего сопротивления, но изотермы на диаграмме, построенные в зависимости от общего сопротивления, оказываются параллельными. Интересно влияние, оказываемое t° на вязкость воды и на удельную скорость диффузии газов, растворенных в воде. В пределах изученных температур линия, характеризующая изменение вязкости воды, располагается на диаграмме параллельно линии C. Значения удельной скорости диффузии недостаточно известны, но имеющиеся данные относительно абсорбции углекислоты водородом дают линию, параллельную кривой C. Удельное сопротивление диффузии в зависимости от вязкости воды дает кривую с уклоном приблизительно таким же, как в сериях опытов E и F.

Методы вычислений

Вычисление R_L .

Количество сернистого ангидрида, абсорбированного в некотором сечении, определяется уравнением:

$$\frac{W}{\theta} = L'A (x - x_1) \quad (10)$$

причем:

$$x = \frac{c}{62,4s - c} \quad (11)$$

Так как только в некоторых исключительных условиях опытов s изменяется от максимума 1,008 до 0,987, то основное значение его можно принять равным 1,003. При наибольшей встречающейся величине $s = 1,21$ ошибка от введения этого среднего значения будет невелика. Поэтому

$$x = \frac{c}{62,6 - c} \quad (12)$$

Подставляем это значение в уравнение (10) и дифференцируем:

$$\frac{dW}{d\theta} = \frac{62,6L'Adc}{(62,6 - c)^2} \quad (13)$$

Уравнение (2) в целях определения полного сопротивления может быть написано в следующем виде:

$$\frac{dW}{d\theta} = \frac{Adl\Delta c}{R_L} \quad (14)$$

Сравнивая (13) и (14), имеем:

$$\frac{62,6L'Adc}{(62,6-c)^2} = \frac{Adl \Delta c}{R_L} \quad (15)$$

Делая перестановку и подставляя $\Delta c = c_e - c$, получим:

$$\frac{dc}{(62,6-c)^2(c_e-c)} = \frac{dl}{62,6L'R_L} \quad (16)$$

Интегрируем:

$$\int_{c_0}^{c_e} \frac{dc}{(62,6-c)^2(c_e-c)} = \frac{l}{62,6L'R_L} \quad (17)$$

Левая часть уравнения интегрируется графически следующим образом:

$$\frac{1}{(62,6-c)^2(c_e-c)}$$

представляет собою площадь под кривой между значениями $c=0$ и $c=c_0$. Значения c_e — c получаются при нанесении исследуемой линии на $x-y$ диаграмму, следуя указаниям Walker Lewis и McAdams (5). Данные этой линии переносятся на $c-p$ диаграмму вдоль кривой равновесия для требуемой t° . Равновесные значения берутся из данных, собранных Sherwood (4).

Вычисление R_G .

Следуя вышеизложенному методу вычисления R_L :

$$\frac{W}{\theta} = \frac{G \cdot A \cdot 64}{28,1} \left(\frac{p}{p-p} - \frac{p_1}{p_1-p_1} \right) \quad (18)$$

уравнение (3) переписываем с подстановкой полного сопротивления:

$$\frac{dW}{d\theta} = \frac{Adl \Delta p}{R_G} \quad (19)$$

Дифференцируя (18) и комбинируя с (19), получим:

$$\frac{1}{p-p_e} \left(\frac{pdP-pdp}{(P-p)^2} \right) = \frac{28,1dl}{64G^2R_G} \quad (20)$$

Интегрируем:

$$\int_{p_0}^{p_1} \frac{pdP}{(p-p_e)(P-p)^2} - \int_{p_0}^{p_1} \frac{Pdp}{(p-p_e)(P-p)^2} = \frac{28,1l}{64GR_G} \quad (21)$$

Оба интеграла в левой части этого уравнения интегрируются графическим методом, аналогичным тому, который применен к решению уравнения (17).

Обозначения:

a — удельная поверхность раздела фаз в кв. фут./кб. фут активного объема башни; A — площадь поперечного сечения башни в кв. фут.; B — константа; c — концентрация SO_2 в жидкости в фунт./кб. фут.; G — скорость газа фунт./мин./кв. фут.; G^1 — скорость инертного газа фунт./мин./кв. фут.; H — коэффициент растворимости $= \frac{c_e}{P_g}$; k — коэффициент абсорбции фунт./мин./кв. фут (фунт/куб. фут.); L — скорость жидкости фунт./мин./кв. фут.; L^1 — скорость воды фунт./мин./кв. фут.; l — полезная высота башни, в футах; p — давление SO_2 в мм Hg; P — суммарное давление газа в мм Hg; R_G = сопротивление газовой пленки [фунт./мин./кб.фут./мм Hg] $^{-1}$; λ_L — сопротивление жидкой пленки [фунт./мин./кб. фут (фунт/кб. фут)] $^{-1}$; R_G — полное диффузионное сопротивление [фунт./мин./кб.фут./мм Hg] $^{-1}$; R_L — полное диффузионное сопротивление [фунт./мин./кб. фут. (кб. фут)] $^{-1}$; z — уд. вес жидкости; V — активный (заполненный насадкой) объем башни в кв. футах; W — вес SO_2 в фунт.; x — концентрация жидкости в фунт., SO_2 /фунт H_2O ; y — концентрация газа фунт SO_2 /фунт инерт. газа; θ — время в минутах; надписи: о — внизу башни; 1 — сверху башни; с — в равновесии.

Литература

1. Haslam, Herkey & Kean. Ind. & Eng. Chem. 16, 1224, 1924.
2. Lewis & Whitmann. Ib. 16, 1215, 1924.
3. Mass. Inst. Tech. School of Chem. Eng. Practice, Unpublished. Reports.
4. Sherwood. Ind. & Eng. Chem. 17, 745, 1925.
5. Walker, Lewis & McAdams. Principles of Chemical Engineering. 2 изд. 680, McGraw-Hill, 1927. (Имеется рус. перевод Ленинград. Отд. ГХТИ. 1933.)

Ванадий в роли катализатора при производстве серной кислоты

Г. С. Дурасс и К. И. Большаков¹

Высокая стоимость платиновых катализаторов, применяемых до настоящего времени при производстве серной кислоты контактным способом, а также чувствительность этих катализаторов к некоторым примесям, главным образом к мышьяку, всегда имеющихся в печных обжиговых газах колчеданных печей, являются весьма существенными недостатками платиновых катализаторов. Поэтому изыскание новых катализаторов имело целью: 1) снизить стоимость изготовления контактной массы, 2) снизить t° конверсии, что позволяло бы проводить реакцию при более полном приближении к термодинамическим принципам, 3) подобрать вещество, на которое не действовали бы отрицательно примеси печных обжиговых газов, что дало бы возможность упростить и удешевить способы очистки газов.

Большинство патентов на самые разнообразные методы было выдано в конце XIX и начале XX столетия, в том числе англ. пат. 8545, 1901 г. de Haën на применение ванадиевой кислоты. Таким образом Badische Anilin und Sodafabrik в 1916 г. предложила пользоваться в качестве катализатора соединениями ванадиевой кислоты.

В 1919 г. был заявлен англ. пат. 8462, по которому контактная масса готовилась путем введения ванадия, как переменного основания в обычный цеолит. Этот последний способ, как и все предыдущие, не получила промышленного значения, так как слабо связанная окись ванадия спекалась вследствие своей низкой t° плавления.

Таким образом, производственные опыты показали, что при изготовлении контактной массы правильный подбор носителя имеет не меньшее значение, чем выбор самого катализатора.

Кроме достаточной стойкости по отношению к действию высоких t° , носитель сам может обладать контактирующими свойствами, так, кремнезем при t° 380 — 400° сам контактирует до 50% SO_2 . Носитель оказывает влияние на эффективность работы нанесенного на него катализатора.

Опыты показали, что сочетание ванадия с кремнеземом очень благоприятно для конверсии SO_2 .

¹ Гипрохим.

Точно также большую роль играет способ нанесения катализатора на носитель.

Так как в процессе катализа решающее значение имеет поверхность катализатора, то необходимо, чтобы катализатор был хорошо распределен во всем объеме, через который проходит газ.

В 1924 г. Егер получил ванадиевую массу, в которой V_2O_5 составляла часть постоянного ядра цеолита. Эта масса не теряла своей активности при агломерации, так как окись ванадия находится в виде достаточно прочных химических соединений. Кроме того, цеолитовое строение массы дает возможность достигнуть максимальной дисперсности соединения ванадия, обеспечивая исключительно большую поверхность катализатора.

Исходя из этих соображений, была выбрана цеолито-ванадиевая масса. В этой массе соединения ванадия вводятся в ядро цеолита, образованного из алюмината и силиката калия. Цеолиты, являющиеся „алюмо-силикатами“, обладают характерною особенностью связывания щелочноземельных или щелочных оснований непосредственно с алюминием. Эти основания легко вступают в обменные реакции. В цеолите основная группа может обмениваться с радикалом VO_3 вводимого ванадата аммония, причем получается $Al(VO_3)_3$. В щелочной среде более прочное связывание соединений ванадия в цеолите происходит при введении в последний других металлов, которые также оказывают активирующее влияние на катализатор.

В качестве основания в данной массе применен едкий калий, который вводится в избытке при получении алюмината калия.

В качестве носителя применяется вещество, состоящее почти целиком из кремнезема в соответствии с вышеуказанными преимуществами сочетания кремнезема с ванадием; кроме того, это вещество, так называемый суперфлес (близкий по своему составу к кизельгуру), имеет структуру тончайшей пыли, что очень ценно для носителя. Сочетание ванадия с суперфлесом особенно хорошо в катализаторах цеолитовой структуры.

Практика иностранных заводов целиком подтверждает преимущества сочетания суперфлеса с ванадием.

Так, уже в 1926 г. Selden Co. получила 756 тыс. т кислоты с помощью ванадиевого катализатора на суперфлесе при контактировании 97—98%.

Таким образом, намечаемую к изготовлению в настоящее время массу можно характеризовать как массу, представляющую собой ванадиевые соединения, нанесенные на суперфлес при помощи цеолита.

Такая цеолито-ванадиевая масса на суперфлесе обладает следующими преимуществами:

- 1) цеолитовой структурой массы, обеспечивающей развитие максимальной поверхности катализатора;
- 2) лучшей контактирующей способностью: лабораторные испытания показали, что процент контактирования лежит между 97—99%;
- 3) работает при низкой t° , что обеспечивает более полное превращение SO_2 в SO_3 ;

- 4) устойчивостью структуры массы при t° реакции;
- 5) не требует столь тщательной очистки печных обжиговых газов, как платиновая масса;
- 6) применение ванадиевых соединений вместо платины удешевляет стоимость изготовления массы.

Сырьем для получения этой массы являются:

- 1) ванадат аммония (NH_4VO_3),
- 2) сернокислый алюминий ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$),
- 3) едкий калий (KOH),
- 4) силикат калия ($\text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$),
- 5) суперфлес (SiO_2).

Масса содержит 6,5% ванадия при пересчете на V_2O_5 .

Метод изготовления этой ванадиевой массы заключается в следующем:

На поверхность носителя — суперфлеса — наносится слой силиката калия в виде раствора. После покрытия всей поверхности носителя сюда же добавляется алюминат калия, который, взаимодействуя с силикатом калия, находящимся на поверхности каждой частицы суперфлеса, образует слой вязкой массы цеолита. На образовавшийся на поверхности суперфлеса слой цеолита наносятся соединения ванадия. Затем получившаяся масса сушится и таблетруется.

Описанный метод изготовления ванадиевой контактной массы для нашего Союза является новым, и в промышленном масштабе он еще не был испытан.

Применяемая на наших действующих сернокислотных установках ванадиевая контактная масса изготавливается следующим способом.

Отходы керченских шлаков, с содержанием $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$, перерабатываются в растворе поташом (K_2CO_3) и продувкой CO_2 на метаванадат калия.

Полученный раствор декантируется и смешивается с K_2SiO_3 , Na_2SiO_3 и BaCl_2 в реакционном чане. По окончании реакции, т. е. по переходе взятых силикатов в BaSiO_3 , раствор фильтруется и упаривается в мешалках с паровыми рубашками. Упаренная масса поступает далее на формовку и окончательную подсушку.

Содержание в контактной массе V_2O_5 составляет 10% от веса всей массы.

Устройство конверторов

Первый конвертор с двумя внутренними теплообменниками для ванадиевого катализатора, сконструированный у нас в Союзе, по литературным данным, нельзя признать удачным.

Работа его описана в статье А. Г. Амелина.¹

Аппарат был рассчитан на производительность в 15 т моногидрата в сутки. Количество катализатора по весу составляло 1,6 т при содержании 13% V_2O_5 .

¹ Ж. Х. П. № 9, 1933.

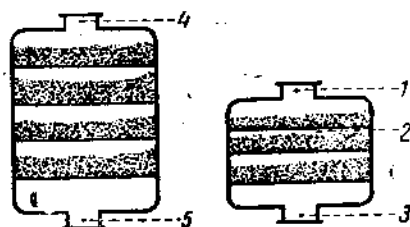


Рис. 1

За время работы аппарата нагрузка по колчедану составляла 11,5 т.

При этих условиях конверсия достигала 94%, общее сопротивление аппарата 8—10 мм Нг.

Исходя из того, что платиновые катализаторы наших действующих заводов обычно дают конверсию не выше 92%, результаты работы

ванадиевого катализатора следует признать удовлетворительными как в отношении производительности, так и в отношении процента конверсии.

Поэтому, не ожидая окончания проектирования нового аппарата с внутренним теплообменом, было решено загрузить ванадиевый катализатор в конверторы Геррессгоффа-Байера на тех заводах, постройка которых в то время приходила к концу.

Но тут встретились затруднения, так как ванадиевый катализатор требует для начала работы повышенной t° по сравнению с платиновым катализатором, именно 430° против 400° , вследствие чего t° дымовых газов, входящих в пусковой подогреватель, приходилось доводить до 700° . Но конструкция применявшихся подогревателей такова, что t° эта не должна превышать 650° . Даже и тут, при более низких tt° , подогреватель не выдерживал продолжительной работы, и было несколько случаев прогара теплообменных труб в местах верхней развальцовки через 8—10 мес. работы.

Поэтому, для облегчения работы подогревателя в первом конверторе Геррессгоффа-Байера поверх ванадиевого катализатора пришлось уложить слой платиновой контактной массы, содержащей 300—400 г металлической платины. Это давало возможность при разогреве катализатора держать прежний режим пускового подогревателя, используя для разогрева ванадиевой массы ту дополнительную теплоту, которая развивалась при работе платины.

В настоящее время мы имеем три завода, работающие на ванадиевом катализаторе по этому способу.

Расположение термопар в конверторах приводится на рис. 1.

Записи tt° , крепости газа и процент конверсии приведены в таблице 1. Выведенные величины являются средними за сутки.

Как видно из таблицы 1, в конверторах Геррессгоффа-Байера мы также имели при ванадиевом катализаторе 94% конверсии при нормальной нагрузке.

Бушляр¹ приводит оптимальные tt° в разных зонах идеального контактного аппарата, сообразуясь с процентом превращения сернистого ангидрида в серный.

Данные эти приведены в таблице 2.

¹ Chim. et Ind. № 1, 1932.

Так как при окислении SO_2 в SO_3 выделяется большое количество тепла, то вести процесс в пределах указанных изменений t° является

Табл. 1

Крепость газа в %	I конвертор			II конвертор		% кон- версии	Выход H ₂ SO ₄ за сутки в т
	1	2	3	4	5		
	Температура						
7,3	425	570	615	440	490	94,5	24
7,0	430	600	620	450	500	94,0	26
6,8	425	590	610	440	500	94,2	22
7,3	430	—	580	425	450	93,3	23
8,1	430	—	590	430	500	94,1	25
7,2	430	—	590	435	485	93,9	26
7,4	440	—	595	440	485	94,1	25

затруднительным. Для приближения кривой t° к оптимальному положению мы должны дать аппарату такую конструкцию, которая позволяла бы вести процесс в нужном режиме.

Конструкция аппаратов Герресгофф-Байера совершенно не удовлетворяет этому требованию. На рис. 2 приведено сравнение кривой t° , развивающихся при работе этих аппаратов, с оптимальной кривой, выведенной согласно данных Бушляра.

Резкое отклонение кривой t° конверторов от оптимальной линии указывает на значительное повышение t° в первом конверторе.

Второй конвертор начинает свою работу при пониженной t° , а оканчивает при повышенной, т. е. реакция в нем протекает замедленно при пониженных выходах.

Вследствие этого недостатка конверторов Герресгофф-Байера они должны быть заменены другими аппаратами, конструкция которых позволяла бы вести режим работы в нужных рамках.

Таким аппаратом является конвертор с внутренним теплообменом по типу аппаратов Сельдена, изображенный на рис. 3.

Табл. 2

% конверсии	Оптимальная t°
0	525
60	520
80	500
90	480
95	455
98	410

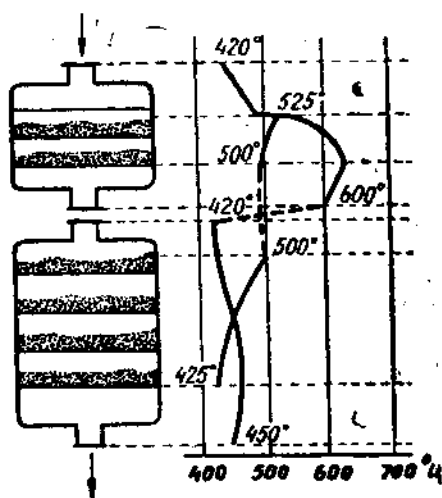


Рис. 2

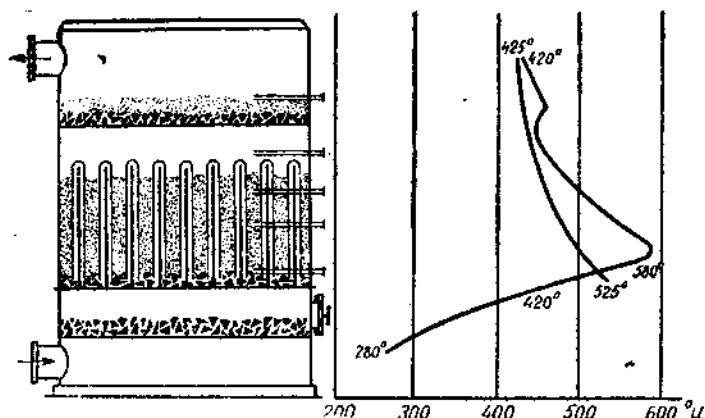


Рис. 3

Расчетные данные указывают, что кривая tt° этого аппарата лежит значительно ближе к оптимальной кривой, чем в аппаратах Геррестгофф-Байера. Управление его работой чрезвычайно просто, что видно из схемы, приведенной на рис. 4.

Плавность падения t° по вертикали достигается здесь комбинацией двух теплообменников, соединенных параллельно, как это видно из рис. 4. Такой аппарат запроектирован на производительность 36 т в сутки серной кислоты в моногидрате.

За неимением достаточного опыта работы на аппаратах с внутренним теплообменом, рассчитывать их на более высокую производительность было бы слишком рискованно, тем более, что, по имеющимся сведениям, и за границей не строятся аппараты производительностью вы-

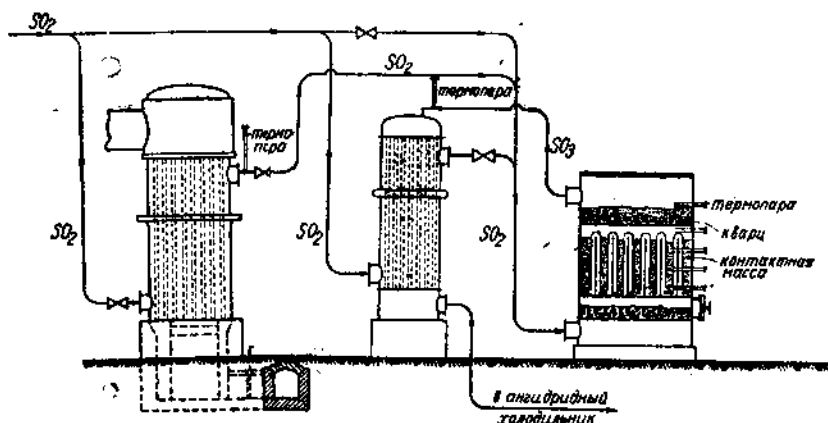


Рис. 4

ше 36 т. На заводах с очень большой производительностью ставят серии таких аппаратов, соединенных между собой параллельно. Питание их производится из одного источника, и они имеют общую абсорбционную установку.

Лабораторное изучение процесса абсорбции серного ангидрида серной кислотой в скруббере

И. Кричевский, Ф. Ивановский и Е. Татиевская

Недостаточное техническое освещение работы абсорбционных аппаратов в производстве серной кислоты методом контактного окисления затрудняет их проектирование и эксплуатацию.

Задача настоящей работы заключалась в лабораторном изучении скорости абсорбции в зависимости от изменения скоростей газа и кислоты, температурного режима и т. д. с тем, чтобы после проверки в заводском масштабе иметь данные, которые и легли бы в основу расчета абсорбционных аппаратов.

Изложению наших опытов мы предпослаем небольшое теоретическое введение. Разберем в качестве простейшего случая скорости испарения жидкости в вакууме. Наблюдаемая скорость испарения, как известно, обусловлена двумя процессами: испарением жидкости и обратным процессом конденсации пара. Молекулы из жидкой фазы переходят в пар, а молекулы пара, приходя в соприкосновение с жидкостью, конденсируются. По мере того, как система приближается к равновесию, скорости этих двух противоположных процессов постепенно выравниваются, и наступившее равновесие необходимо рассматривать как динамическое. Молекулы пара конденсируются, а равное количество молекул из жидкости переходит в пар, и таким образом создается видимое впечатление о неизменности системы. Не трудно рассчитать на основании кинетической теории газов количество молекул пара, ударяющихся об единицу поверхности жидкости в единицу времени. Это количество молекул (m), выраженное в 1/сек. на 1 см² поверхности жидкости, может быть вычислено по уравнению:

$$m = 58,32 \cdot 10^{-3} \cdot \rho \sqrt{\frac{M}{T}} / \text{см}^2/\text{сек.}^1$$

где ρ — упругость пара в мм Hg; M — молекулярный вес пара; T — абсолютная t° .

Гораздо труднее ответить на вопрос, какая доля ударяющихся о поверхность жидкости молекул конденсируется.

¹ R. Tolman, Statistical Mechanics with Application to Physics and Chemistry. 206, 1927.

Опыты Knudsen¹ показали, что при конденсации паров ртути на чистой поверхности из числа молекул, ударяющихся о поверхность ртути, не конденсируется меньше 1%. Как первое приближение можно принять, что в том случае, когда над жидкостью находится ее чистый пар, всякая молекула пара, приходящая в соприкосновение с жидкостью, конденсируется.

Иначе обстоит дело с переходом молекул из жидкости в газовую фазу. Чтобы вывести молекулу жидкости на ее поверхность, т. е. создать новую поверхность, необходимо совершить некоторую работу. Только некоторые молекулы, обладающие достаточным избытком энергии, могут переходить в газовую фазу. Итак, в случае жидкости и ее чистого пара всякая молекула пара, приходя в соприкосновение с поверхностью жидкости, поглощается, но не всякая молекула жидкости, достигнув поверхности, может перейти в пар.

Мы можем сказать, что на границе раздела жидкость — пар существует в жидкости сопротивление, препятствующее молекулам жидкости переходить из жидкости в пар. В газовой же фазе на границе с жидкостью в случае чистого пара, подобное сопротивление отсутствует.

Когда к пару примешан посторонний газ, то молекулы последнего скопляются на поверхности раздела жидкость — газ и оказывают молекулам пара сопротивление, которое необходимо учитывать наряду с сопротивлением в пограничном слое жидкости.

W. Lewis и W. Whitman² эти простые соображения выразили математическими формулами и создали теорию абсорбции газа жидкостью.

Они допускают существование на границе раздела жидкость — газ сопротивлений двух пленок, и процесс абсорбции рассматривают, как процесс диффузии через эти пленки. Переход молекул из жидкой пленки в газовую и обратно происходит беспрепятственно.

Lewis и Whitman для скорости абсорбции вывели основное уравнение:

$$V = K_g(P_g - P_i) = K_L(C_i - C_L) \quad (a)$$

где V — скорость газовой абсорбции; K_g — коэффициент диффузии через газовую пленку; K_L — коэффициент диффузии через жидкую пленку; P — концентрация вещества в газе; C — концентрация вещества в жидкости; g — знак, примененный для обозначения условий в главной массе газа; i — знак, примененный для обозначения в плоскости соприкосновения жидкость — газ; L — знак, примененный для обозначения условий в главной массе жидкости.

Из этого уравнения видно, что скорость абсорбции пропорциональна диффузионному коэффициенту и разности концентраций в основной массе и в пленке газа.

Так как пленка оказывает сопротивление переходу молекул из одной фазы в другую, то ясно, что концентрация газа в газовой пленке должна быть меньше, чем концентрация газа в основной массе, и соот-

¹ Knudsen, Ann. der Physik 47, 697, 1915.

² W. Lewis & W. Whitman, Principles of Gas Absorption. Ind. & Eng. Chem. 16, 1215, 1924.

Стр.	Строка	Напечатано		Должно быть
283	15 строку	$K_1 (C_1 - C_2)$	(b)	$K_L (C_1 - C_L)$
283	13 строку	$\left(P_2 + \frac{K_L}{K_2} C_L \right)$		$\left(P_2 + \frac{K_L}{K_2} C_L \right)$

ответственно концентрация растворенного вещества в жидкой пленке должна быть больше, чем в основной массе жидкости.

В основном уравнении (а) двойное равенство поставлено на том основании, что количество вещества, которое прошло через одну пленку, должно пройти и через вторую.

Накопления вещества в самих пленках не происходит.

Практически конвекция в этих пленках настолько незначительна, что ее можно приравнять к нулю, и переход вещества через них возможен только путем диффузии.

Выше мы говорили, что переход вещества из одной пленки в другую не встречает никакого сопротивления, и мы имеем право допустить, что газ в газовой пленке и растворенное вещество в жидкой пленке находятся в состоянии равновесия, т. е.

$$P_i = f(C_i) \quad (b)$$

где f — функция растворимости, т. е. функция, связывающая упругость газа в газовой фазе с его концентрацией в жидкости. В частном случае, когда растворимость подчиняется закону Генри, условие равновесия можно выразить следующим уравнением:

$$P_i = H C_i$$

где H — коэффициент Генри.

Основное уравнение (а) скорости газовой абсорбции:

$$V = K_g (P_g - P_i) = K_L (C_i - C_L) \quad (b)$$

при фиксированных P_g и C_L является уравнением прямой, которое можно представить так:

$$P_i = \left(P_g + \frac{K_L}{K_g} C_L \right) - \frac{K_L}{K_g} C_i \quad (c)$$

Если нам помимо P_g и C_L известны еще K_g и K_L или соотношения между ними, то из двух уравнений (а) и (с) можно найти значение для P_i и C_i . Удобнее всего эти уравнения решать графически. Покажем на примере абсорбции хлористого водорода водой, как определить P_i и C_i , т. е. концентрация HCl в газовой и жидкой пленках, если нам известны P_g и C_L , т. е. концентрация HCl соответственно в основных массах газа и жидкости, а также известно соотношение между K_g и K_L , т. е. коэффициентами диффузии. Для примера предположим, что P_g равно 100 мм Hg , а C_i в основной массе жидкости настолько мало, что его можно приравнять к нулю, и соотношение между K_g и K_L равно единице $\left(\frac{K_g}{K_L} = 1 \right)$; тогда уравнение (с) примет очень простой вид:

$$P_i = 100 - C_i \quad (d)$$

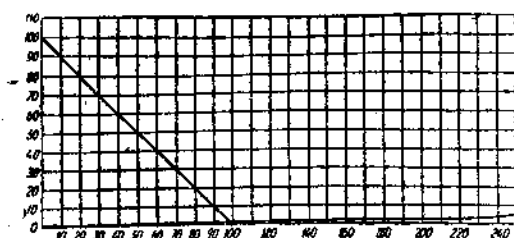


Рис. 1— Концентрация хлористого водорода в пленке

мость между концентрацией HCl в жидкости и его упругостью в газе. Так как HCl — хорошо растворимый газ, то кривая $P_i = f(C_i)$ идет очень полого. Точка пересечения этих кривых дает нам искомые значения для P_i и C_i . Как видно из рис. 1, P_i настолько мало, что может быть приравнено к нулю. Для этого случая мы можем принять, что скорость абсорбции зависит только от сопротивления газовой пленки, сопротивление же жидкой пленки практически равно нулю, и уравнение (а) примет очень простой вид:

$$V = K_g P_g \quad (e)$$

Из рис. 1 видно, что при выбранных P_g , C_L и $\frac{K_L}{K_g}$, значения P_i и C_i определяются кривой $P_i = f(C_i)$. В случае плохо растворимого газа (напр., кислорода в воде), большой концентрации газа в газовой фазе соответствует малая концентрация газа в жидкой фазе, поэтому кривая растворимости пойдет круто вверх, и P_i будет очень мало отличаться от P_g . Мы можем с небольшой погрешностью допустить, что P_i будет равно P_g , и тогда C_i будет находиться в равновесии с P_g .

В этом случае скорость абсорбции будет зависеть от сопротивления жидкой пленки, так как сопротивление в газовой пленке очень незначительно и его можно приравнять нулю. Общее уравнение (а) для этого случая примет вид:

$$V = K_L C_i$$

если значение C_L , как это часто бывает, близко к нулю.

Сложнее выразить математически 3-й случай, когда абсорбируется газ со средней растворимостью. Коэффициенты K_g и K_L в этом случае удобнее соединить в один общий коэффициент K_g или K_L , т. е. мы будем рассматривать переход вещества из газовой фазы в жидкую, не учитывая в отдельности диффузионных коэффициентов жидкой и газовой пленок.

В этом случае уравнение абсорбции примет вид:

$$V = K_g (P_g - P_L) \quad (f)$$

$$V = K_L (C_g - C_L) \quad (g)$$

т. е. скорость абсорбции пропорциональна общему коэффициенту, умноженному на разность концентраций в газовой и жидкой фазах. Ясно, что концентрации в обеих фазах должны быть выражены в одинаковых единицах. Пользуясь кривой растворимости, мы можем концентрацию вещества в жидкой фазе выразить через находящуюся с ней в равновесии концентрацию вещества в газовой фазе. В этом случае мы получаем уравнение (f); при противоположном способе выражений концентрации мы получаем уравнение (g). Обычно мы пользовались уравнением (f).

Для более подробного ознакомления с принципами газовой абсорбции, отсылаем к работе авторов этой теории (Lewis и Whitman).

Вышеизложенной теорией мы пользовались при изучении абсорбции серного ангидрида серной кислотой. Напомним кратко об основных абсорбционных свойствах серной кислоты и олеума.

Как показал Knietzsch, абсорбционные свойства серной кислоты при изменении концентрации претерпевают ряд изменений, причем многочисленными лабораторными и заводскими опытами было установлено, что кислота, соответствующая концентрации 98—98,3% H_2SO_4 , обладает наибольшей абсорбционной способностью.

O. Sackur¹ пытался дать объяснение этому явлению. Согласно его теории, концентрированная серная кислота диссоциирует согласно уравнению:



причем Sackur допускает, что диссоциация серной кислоты при 98%-ном содержании H_2SO_4 бывает наименьшая, и таким образом поглощение серного ангидрида может быть максимальным. Кислота с содержанием 98% H_2SO_4 характеризуется тем, что в ней нет ни свободной воды, ни свободного серного ангидрида, и поглощение SO_3 протекает наиболее полно и быстро. По его же теории, в присутствии водяных паров в газовой фазе SO_3 полимеризуется из α -модификации в трудно растворимую β -форму.

Miles² возражает Sackur'у, указывая, что α - и β -модификации известны в твердом SO_3 и допускать существование этих модификаций в газовой фазе нет никаких оснований. Miles приводит экспериментальные данные (опыты Linch) об абсорбционных способностях кислот различного состава. Linch пропускал сухой воздух через 20%-ный олеум и получал газ с 5%-ным содержанием SO_3 . Этот газ поступал в абсорбционную колонку, орошаемую таким большим количеством кислоты, что крепость вытекающей кислоты повышалась всего на 0,5%.

¹ O. Sackur. Zt. Elektrochem. 81, 1902

² Miles. Sulphuric Acid by Contact Process.

Имея, таким образом, почти неизменную крепость по всей высоте колонки и поддерживая постоянную t° , можно сделать заключение об абсорбционной способности кислот разного состава.

Результаты опытов Linch'a мы приводим в таблице 1.

Табл. 1

Абсорбция SO_2 серной кислотой (Linch)

Содержание H_2SO_4 в %		SO_2 во входящем газе %	Абсорбировалось SO_2 %	K_1
Во входящей на абсорбер к-те	В выходящей на абсорбера к-те			
$t^\circ 25-30^\circ$				
100,2	100,7	5,00	98,2	1,74
99,1	99,6	5,14	99,1	2,04
98,25	98,85	5,01	99,6	2,40
97,5	98,0	5,00	99,4	2,22
96,5	96,8	5,08	99,2	2,10
94,5	95,0	5,10	99,0	2,00
94,0	94,6	5,11	98,9	1,96
92,5	93,1	5,05	98,6	1,85
91,0	91,5	4,98	98,4	1,80
90,0	90,6	5,11	97,6	1,62
$t^\circ 60-65^\circ$				
98,9	99,4	5,06	98,0	1,7
98,15	98,65	5,05	98,5	1,82
97,3	97,8	4,98	97,8	1,66
94,0	94,5	5,00	91,9	1,09
90,0	90,6	5,13	84,9	0,82

Miles никаких данных о скорости газа и кислоты, размере колонки и характере насадки не приводит. Поэтому получить какие-нибудь абсолютные значения для абсорбционной способности разных кислот нельзя, относительное же сравнение указывает, что наилучшей абсорбционной способностью обладает кислота крепостью в 98—98,3% H_2SO_4 , хотя абсорбционная способность серной кислоты в пределах концентрации от 97 до 100% H_2SO_4 изменяется не очень резко.

Скорость абсорбции серного ангидрида серной кислотой более крепкой, чем моногидрат, т. е. олеумом, зависит от концентрации олеума, t° и от парциального давления SO_2 в газе и над олеумом в состоянии равновесия.

В табл. 2 приводим упругости SO_2 при разных tt° и концентрациях кислоты; эти данные, взятые из International Critical Tables (III), необходимы для расчетов. Мы уже видели выше, что при пользовании уравнениями (f) или (g) необходимо концентрацию в газовой и жидкой фазах выражать в одинаковых единицах. При выражении концен-

¹ Способ подсчета K_1 будет показан ниже.

Предельное давление паров SO_2 над серной кислотой в мм Нг¹

H_2SO_4 %	SO_2 %	Моляр. доля SO_3	20°	25°	30°	35°	40°	45°	50°	55°	60°	65°	70°	75°	80°	85°	90°
102	83,265	0,10675	—	—	—	0,4	0,6	1,0	1,6	2,5	3,8	5,7	8,5	12,5	18,2	26,3	37,5
103	84,081	0,15850	—	—	—	0,5	0,9	1,3	2,1	3,2	4,8	6,8	10,5	15,3	22,0	31,4	44,4
104	84,897	0,20920	0,2	0,3	0,5	0,8	1,3	2,0	3,0	4,5	6,7	9,8	14,2	20,4	29,0	40,8	56,8
104,5	85,305	0,2346	0,3	0,4	0,7	1,1	1,7	2,6	4,0	6,0	8,9	12,9	18,8	26,7	37,9	53,5	73,9
105	85,714	0,2591	0,4	0,7	1,1	1,7	2,6	4,0	6,0	9,0	13,1	19,0	27,2	38,6	54,1	75,2	103,7
105,5	86,122	0,2839	0,8	1,2	1,9	2,9	4,4	6,6	9,8	14,3	20,7	29,5	42,1	58,1	81,5	112,6	153,1
106	86,530	0,3081	1,4	2,1	3,2	4,9	7,3	10,8	15,7	22,6	32,1	45,2	63,0	87,0	119,0	161,5	217,2
106,5	86,938	0,3291	2,4	3,6	5,5	8,2	12,0	17,4	25,0	35,4	49,8	69,0	95,5	129,3	171,2	230,1	311,9
107	87,346	0,3560	4,0	6,0	8,9	13,0	18,8	26,9	38,1	53,4	74,0	101,6	138,2	186,4	249,2	330,5	434,9
107,5	87,754	0,3804	6,9	10,0	14,6	20,7	29,2	40,7	56,4	77,1	104,6	140,2	167,3	246,5	323,7	422,2	547,7
108	88,163	0,4032	—	15,9	22,4	31,4	43,4	59,4	80,6	108,3	144,2	190,4	249,4	324,2	—	—	—
108,5	88,571	0,4267	—	—	35,1	47,8	64,8	86,9	115,7	152,3	199,4	257,9	333,6	425,1	—	—	—
109	88,979	0,4493	—	—	—	64,5	86,6	115,3	152,1	199,0	258,3	332,5	425,0	539,5	—	—	—
110	89,795	0,4950	—	—	—	100,5	133,7	176,1	230,1	298,2	383,5	489,5	—	—	—	—	—
111	90,612	0,5390	—	—	105,2	140,5	185,7	243,4	316,3	407,9	—	—	—	—	—	—	—
112	91,428	0,5835	76,1	103,2	138,5	184,0	242,4	316,5	409,9	526,6	—	—	—	—	—	—	—
113	92,244	0,6262	96,9	130,9	175,1	232,1	304,9	397,1	512,9	657,4	—	—	—	—	—	—	—
114	93,060	0,6690	119,1	160,7	214,9	284,5	373,3	485,8	626,9	802,8	—	—	—	—	—	—	—
115	93,877	0,7110	144,2	194,3	259,2	342,6	448,8	583,0	751,2	960,4	—	—	—	—	—	—	—

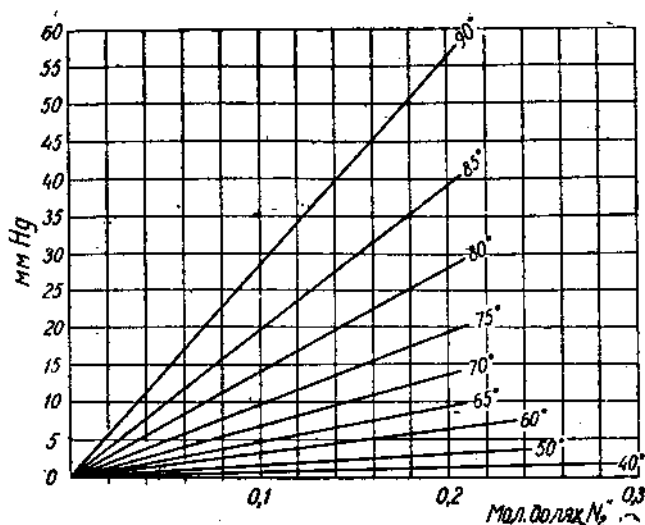


Рис. 2 — Парциальные давления серного ангидрида над олеумом

трации в одной фазе через концентрацию в другой, находящейся в равновесии с первой, получается большое упрощение, если газ подчиняется закону Генри. Поэтому мы решили проверить, не существует ли прямой пропорциональности между упругостью SO_2 и его концентрацией в жидкой фазе.

Концентрацию мы выражали не в граммах или молях на 1 л, а в молярных долях, т. е. отношением числа молей SO_3 к сумме молей SO_3 и H_2SO_4 .

Выражение концентрации в молярных долях редко употребляется при подсчетах на практике, в то время как это чрезвычайно удобный метод, и его следовало бы применять почаще.

Откладывая по оси абсцисс молярные доли, а по оси ординат — упругости SO_2 в мм ртутного столба (рис. 2), мы вычертили изотермы упругостей SO_2 для различных t° и нашли, что до 18% содержания свободного SO_3 в олеуме они являются прямыми линиями. Определив

Парциальные давления паров SO_2 над серной кислотой в мм Hg, мм

H_2SO_4 %	SO_3 %	Молярная доля SO_3	35°		40°		45°		50°	
			Эксп.	Выч.	Эксп.	Выч.	Эксп.	Выч.	Эксп.	Выч.
102	83,265	0,10675	0,4	0,4	0,6	0,6	1,0	1,0	1,6	1,6
103	84,081	0,15850	0,5	0,6	0,9	0,9	1,3	1,4	2,1	2,1
104	84,897	0,20920	0,8	0,8	1,3	1,3	2,0	1,9	3,0	2,9

по способу наименьших квадратов¹ тангенс угла наклона этих прямых к оси абсцисс, мы получили числовые значения для коэффициента Генри при различных t , т. е. коэффициент Генри H мы вычисляли по уравнению

$$H = \frac{\sum N_2 P}{\sum P N_2^2}$$

где:

P — упругость SO_2 в мм Hg, N_2 — соответствующая молярная доля и Σ — знак суммы.

Эти данные собраны в табл. 3 и графически представлены на рис. 3.

Для сравнения экспериментально определенных упругостей SO_2 с вычисленными на основании закона Генри, мы составили табл. 4. Как видно из табл. 4, совпадение хорошее. Только для кислоты в 102% H_2SO_4 наблюдаются

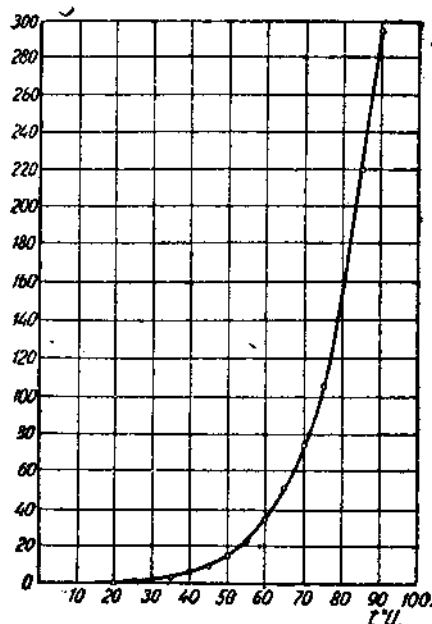


Рис. 3 — Коэффициенты Генри для SO_2

Коэффициент Генри для SO_2 (крепость oleuma от 0 до 18% свободного SO_2):

Табл. 3

t в °C	Коэффициент Генри H	t в °C	Коэффициент Генри H
35	3,7	65	46,6
40	6,0	70	69,2
45	9,1	75	100,0
50	14,1	80	144,0
55	21,5	85	204,0
60	32,0	90	285,0

Табл. 4

Экспериментально определенные и вычисленные на основании закона Генри

55°		60°		65°		70°		75°		80°		85°		90°	
Эксп.	Выч.	Эксп.	Выч.	Эксп.	Выч.	Эксп.	Выч.	Эксп.	Выч.	Эксп.	Выч.	Эксп.	Выч.	Эксп.	Выч.
2,5	2,3	3,8	3,4	5,7	5,0	8,5	7,4	12,5	10,7	18,2	15,4	26,3	21,8	37,5	30,4
3,2	3,4	4,8	5,1	6,8	7,4	10,5	11,0	15,3	15,8	22,0	22,8	31,4	32,3	44,4	45,2
4,5	4,5	6,7	6,7	9,8	9,7	14,2	14,5	20,4	20,9	29,0	30,1	40,8	42,6	56,8	59,5

¹ Daniels. Mathematical Preparation for Physical Chemistry. стр. 238.

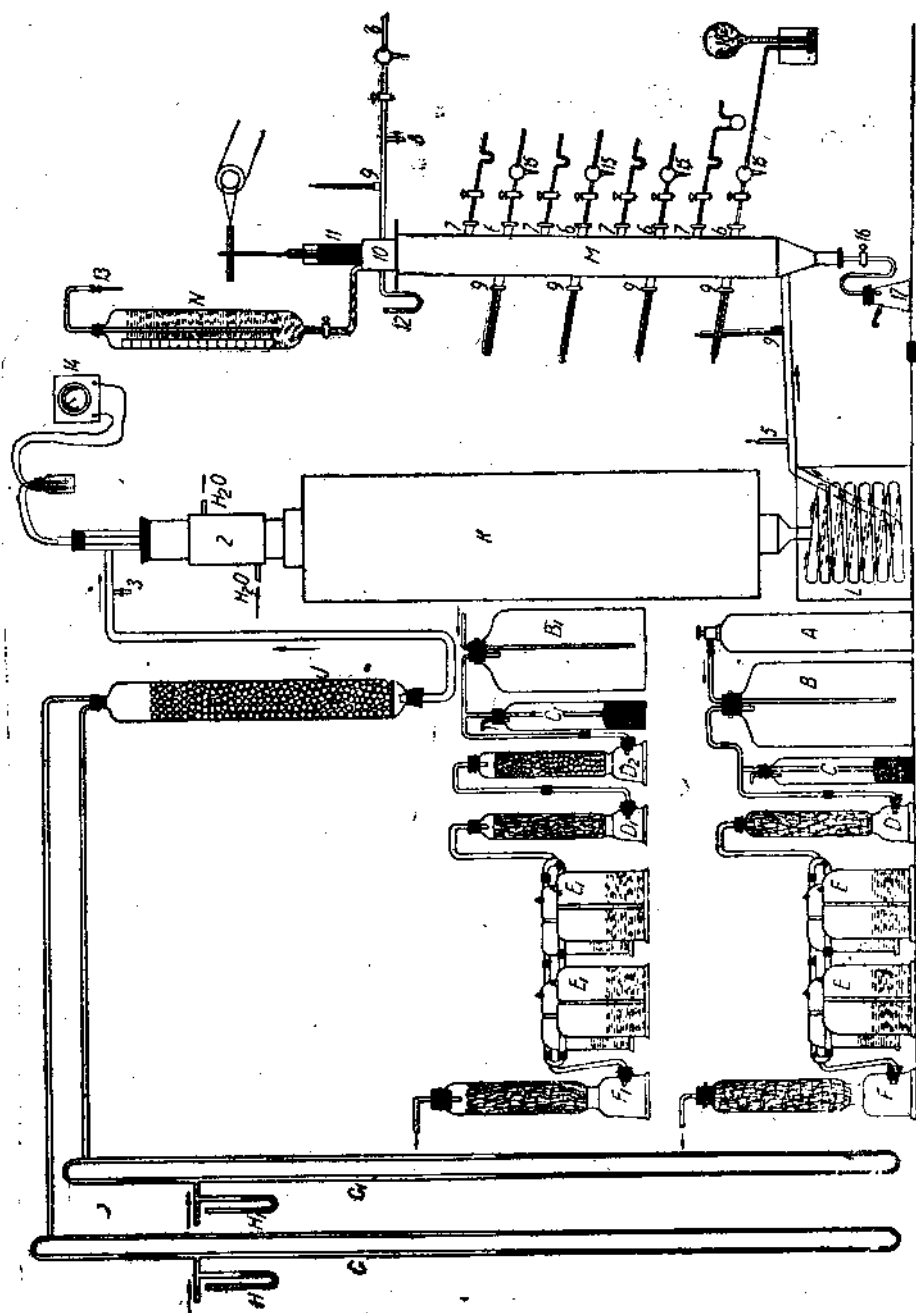


Рис. 4 — Схема лабораторной установки для абсорбции серного ангидрида

отклонения, причем эти отклонения проявляются в большей мере с возрастанием t° ; тогда как, наоборот, следовало бы ожидать лучшего совпадения с законом Генри именно с возрастанием t° .

Перейдем теперь к описанию нашей установки и к рассмотрению тех данных, которые были нами получены при изучении процесса абсорбции.

Изучение процесса абсорбции мы вели по схеме, представленной на рис. 4.

Из баллона (A) 100% SO_2 проходит для более равномерной подачи газа через бутылку (B). Цилиндр (C), наполненный ртутью, служит регулятором давления. Далее газ направляется в колонку Фрезениуса (D), наполненную ватой для очистки газа от пыли. Для осушки газ проходит склянки Тищенко (E), наполненные крепкой (97—98%) серной кислотой и вкрь через колонку Фрезениуса (D_1) со стеклянной ватой, служащей для задерживания брызг кислоты, увлекаемых газом. Далее газ проходит реометр (G), где измеряется скорость, и направляется в смеситель (J), наполненный стеклянными бусами для лучшего перемешивания газовой смеси. H и H_1 — ртутные манометры.

Воздух подается компрессором и проходит такую же систему очистки, осушки и замера скорости, как и SO_2 , только для дополнительной осушки включена колонка Фрезениуса с CaCl_2 (D_2).

Газовая смесь из смесителя (J) с содержанием 7—8% SO_2 направляется сверху в контактный аппарат (K). Контактным аппаратом служит железная трубка, наполненная платинированным сернокислым магнием. Трубка обогревается электрической печью; t° измеряется термомпарой.

Из контактного аппарата газовая смесь проходит для регулирования t° в змеевик (L), обогреваемый электрическим током, и поступает в абсорбер (M). Абсорбция ведется по принципу противотока. Газ поступает снизу, а навстречу ему сверху равномерно поступает кислота из склянки Мариотта (N).

Абсорбер представляет собой железную колонку квадратного сечения $5,8 \times 5,8$ см и высотой в 60 см, т. е. емкостью в 2,02 л. Для одной серии опытов насадкой служили стеклянные бусы со средним диаметром в 0,76 см, для другой — стеклянные кольца со средним наружным диаметром в 1,1 см и такой же высоты.¹

Поверхность бус, заполняющих 1 м³ абсорбционного пространства, равна ~450 м², а поверхность колец — 420 м². В первом случае свободный от насадки объем составлял 43%, а во втором — 77%.

Насадка заполняла колонку на 5 см выше верхнего кислотного отвода. Замер t° производился в 4 точках по высоте колонки против газовых отводов, а также определялась t° входящего и выходящего газа.

Отбор проб для анализа газа производился в 4 точках на расстоянии 12 см друг от друга по высоте колонки; кроме того газ, посту-

¹ Кольца эти готовились разрезанием стеклянной трубки с наружным диаметром ~1,1 см и внутренним ~0,9 см.

пающий на контактирование, анализировался по методу Reich, а газ, входящий и выходящий из абсорбционной колонки анализировался по специальному методу. Точно также отбор кислоты для анализа производился в 4 точках на расстоянии 12 см друг от друга по высоте колонки, а также анализировались входящая на абсорбцию и вытекающая из абсорбционной колонки кислота. Газовые и кислотные отводы чередовались по высоте колонки и находились на расстоянии 6 см друг от друга.

Устройство приспособлений для отбора проб газа, кислоты, а также для орошения колонки кислотой показано на рис. 4.

Анализ газа, взятого по высоте колонки и на выходе из нее, производился следующим образом. Раствор, полученный от абсорбции SO_2 и SO_3 , титровался децинормальным раствором щелочи, а потом децинормальным раствором иода. Разность между общей кислотностью и половинным количеством иода давала нам количество щелочи, идущей на нейтрализацию образовавшейся из SO_2 серной кислоты.

Перед началом опыта устанавливался в системе определенный режим, т. е. устанавливалась определенная скорость газа и кислоты, а также определенная t° в абсорбционной колонке и контактном аппарате. Этот режим поддерживался в течение всего опыта, и наблюдаемые условия фиксировались каждые полчаса.

Кроме того, при ведении опыта записывались t° окружающего воздуха и барометрическое давление.

Вытекающая из колонки кислота собиралась в приемнике (17), и по прирису кислоты определялось количество поглощенного SO_2 .

Кроме того, количество абсорбированного SO_2 , как общее, так и на любой высоте колонки, можно подсчитать по объему пропущенного газа и уменьшению процентного содержания в газе SO_2 .

Количество грамм SO_2 , абсорбированное на участке колонки от входа газа до некоторой высоты h , подсчитывается по формуле:

$$\frac{V(a_0 - a) 3,57}{100} \quad (h)$$

где:

V — средний объем газа на этом участке в литрах при нормальных условиях, 3,57 — вес в 1 л SO_2 при нормальных условиях, a_0 — объемный % SO_2 во входящем газе, a — объемный % SO_2 на высоте h .

По изменению процентного содержания H_2SO_4 в кислоте по высоте колонки подсчет количества грамм абсорбированного SO_2 за час на участке от входа кислоты до некоторой высоты h производился по формуле:

$$x = \frac{B(A - A_0)}{122,5 - A} \quad (i)$$

где:

x — количество грамм SO_2 , абсорбированное на участке от входа кислоты до некоторой высоты h ; B — количество поступившей на орошение кислоты в граммах в час; A — % содержания H_2SO_4 в кислоте на некоторой высоте колонки h ; A_0 — % содержания H_2SO_4 во входящей на абсорбцию кислоте.

Формула эта выводится на основании следующих соображений.

Количество SO_2 , содержащееся в кислоте, поступающей на орошение, будет равно:

$$\frac{B \cdot A_0 \cdot 80}{100 \cdot 98}$$

Если на участке от входа кислоты до некоторой высоты h будет абсорбировано x грамм SO_2 , то общее количество SO_2 , содержащееся в кислоте на высоте h , будет равно:

$$\frac{B \cdot A_0 \cdot 80}{100 \cdot 98} + x.$$

Вес кислоты на высоте h будет равен:

$$B + x.$$

Процентное содержание SO_2 в кислоте на высоте h равно:

$$\frac{\left(\frac{B \cdot A_0 \cdot 80}{100 \cdot 98} + x \right) 100}{B + x}.$$

С другой стороны, анализ нам даст, что процентное содержание SO_2 в кислоте на высоте h равно:

$$\frac{80 \cdot A}{98}.$$

Приравнивая эти выражения, имеем:

$$\frac{\left(\frac{B \cdot A_0 \cdot 80}{100 \cdot 98} + x \right) 100}{B + x} = \frac{80 \cdot A}{98};$$

отсюда, упрощая:

$$x = \frac{B(A - A_0)}{122,5 - A}$$

Пользуясь формулами (b) и (i), мы подсчитывали количество грамм SO_2 , абсорбированного по высоте колонки между двумя соседними отводами. Для всех проделанных нами опытов эти данные можно найти в последних девяти столбцах таблиц 5, 6 и 7.

Количества грамм SO_2 , абсорбированные на отдельных участках колонки, для опыта № 12 таблицы 6, графически представлены на рис. 5. На этом рисунке, как и на всех остальных, по оси абсцисс мы откладываем высоту колонки, причем за единицу длины мы принимали расстояние между двумя соседними отводами. Это расстояние равно 6 см. На диаграммах римские цифры обозначают кислотные отводы, арабские — газовые; O соответствует месту входа газа в колонку. Кривая, представленная на рис. 6, получила у нас название

¹ Мы пренебрегаем небольшим уменьшением объема вследствие абсорбции SO_2 .

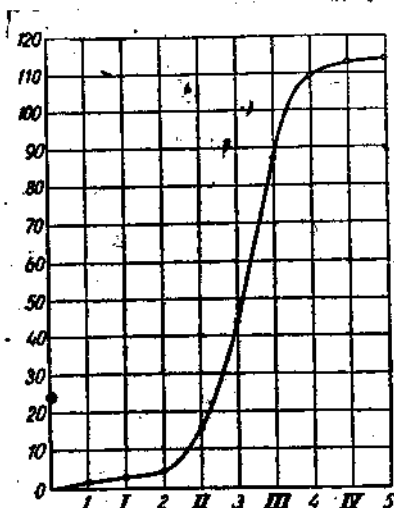


Рис. 5 — Абсорбция серного ангидрида по высоте колонки

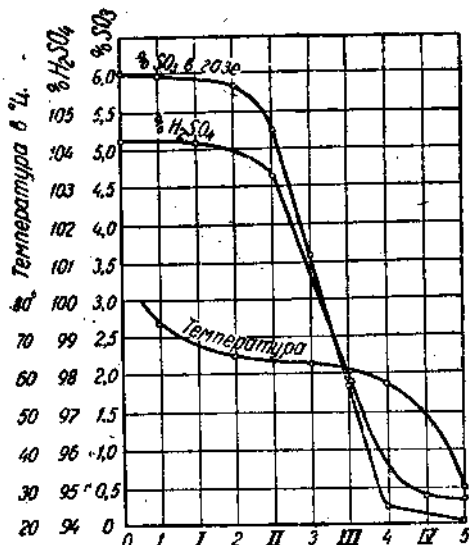


Рис. 6 — Режим абсорбции по высоте колонки

„граммовой“ кривой. Пользуясь этой кривой, можно определить интегральное поглощение SO_2 между двумя любыми участками колонки.

Граммовых кривых для всех опытов мы не приводим, так как для подсчета коэффициента абсорбции мы ими не пользовались. Они представляли тот интерес, что давали возможность проверить правильность протекания опыта; для этого случая, количество грамм абсорбированного SO_2 , вычисленное как по изменению состава кислоты, так и по изменению состава газа, т. е. по формулам (h) и (i), ложилось на одну плавную кривую.

Опыты мы приводили для трех скоростей газовой смеси — 5, 10 и 15 л в минуту, причем для отдельных скоростей газовой смеси изменялся температурный режим и концентрация орошающей кислоты. Подробные данные проведенных опытов приводим в таблицах 5, 6 и 7.

Для опыта № 12 таблицы 6 изменения концентрации газа и кислоты, а также t° по высоте колонки графически представлены на рис. 6. Как видно из рис. 5 и 6, наибольшее количество SO_2 абсорбирует кислота с содержанием 98% H_2SO_4 .

Как уже было сказано выше, пользуясь рис. 5, можно определить интегральное количество SO_2 , поглощенное на любом участке колонки. Но на протяжении участка колонки факторы, влияющие на абсорбцию SO_2 , как то концентрация кислоты и газа, а также t° , непрерывно меняются. Поэтому, чтобы выяснить зависимость абсорбции от каждого из этих факторов в отдельности, необходимо от интегральных величин перейти к дифференциальным.

В основу наших расчетов мы положили основное уравнение скорости абсорбции:

$$V = K_g (\rho_g - \rho_L) \quad (f)$$

где

K_g — общий коэффициент диффузии через обе пленки; P_g — парциальное давление паров SO_2 в газе; P_L — упругость SO_2 над жидкостью в состоянии равновесия.

Мы сочли целесообразным для выражения концентрации SO_2 пользоваться не парциальными давлениями, а объемными процентами; тогда и скорость абсорбции V будет выражена изменением объемного процента SO_2 в газовой фазе в единицу времени (час). Уравнение (f) примет тогда следующий вид:

$$\frac{da}{dt} = -K(a - a_L) \quad (k)$$

где:

t — время в часах; a — объемный проц. SO_2 в газе; a_L — объемный проц. SO_2 над жидкой фазой в состоянии равновесия; K — общий коэффициент диффузии.

Знак минус поставлен, потому что a с течением времени убывает. В приведенном основном уравнении для удобства расчета заменим дифференцирование по времени дифференцированием по высоте колонки h .

Для этого мы воспользуемся соотношением:

$$h = \frac{v}{s} t \quad (l)$$

где

v — объемная скорость газа в $\text{м}^3/\text{час}$; s — площадь поперечного сечения, свободная от насадки в м^2 ; t — время в часах.

Дифференцируем и делаем перестановку:

$$dt = \frac{s}{v} dh \quad (m)$$

Подставляя вместо dt его значение через dh в наше основное уравнение (k), получим:

$$\frac{da}{dh} = -K \frac{s}{v} (a - a_L) \quad (n)$$

Для того случая, когда кислота не крепче моногидрата, a_L можно приравнять нулю, и уравнение (n) упростится:

$$\frac{da}{dh} = -K \frac{s}{v} a \quad (o)$$

Последнее уравнение (o) можно представить так:

$$\frac{d \lg a}{dh} = -K \frac{s}{v} : 2,303. \quad (p)$$

Так как s и v по высоте колонки остаются постоянными величинами, то в константу может быть введено выражение $\frac{s}{v} : 2,303$ и тогда

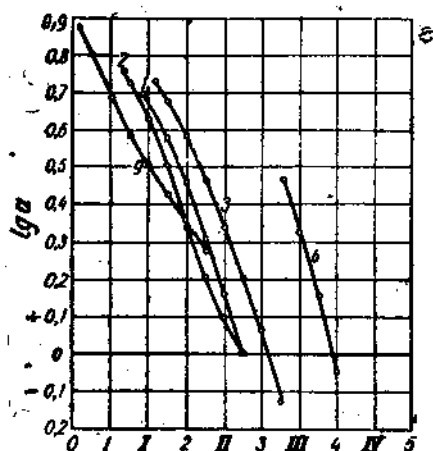


Рис. 7

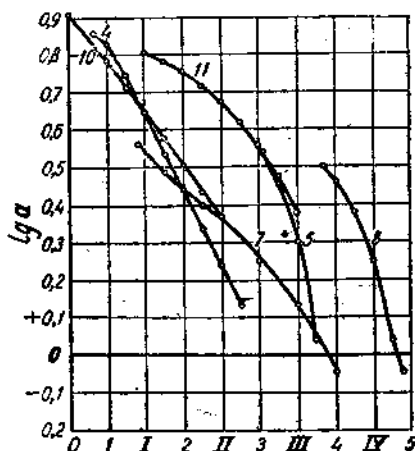


Рис. 8

получим новую константу K_1 . Для определения K_1 нам необходимо найти значение производной $\frac{d \lg a}{dh}$. Мы производили дифференцирование графически,¹ для чего строили кривые рис. 7, 8, 9, 10 и 11, где на оси абсцисс откладывали высоту колонки h , а на оси ординат логарифм процентного содержания SO_2 в газе. Тангенс угла наклона полученных кривых к оси абсцисс давал нам значения $\frac{d \lg a}{dh} = -K_1$.

Так как нас интересовали значения K_1 для кислоты определенной концентрации, то K_1 вычисляли, пользуясь рис. 6, 7, 8, 9 и 10 в тех точках, которые соответствовали кислоте с содержанием 97, 98, 99 и 100% H_2SO_4 .

Для определения этих точек на кривых рис. 7, 8, 9, 10 и 11 мы воспользовались кривыми рис. 5. Кривые состава кислоты, газа и изменения t° по высоте колонки, имеющие тот же вид, что и кривые рис. 5, были построены нами для всех опытов. Здесь мы их не приводим, потому что они нам служили только как подсобный материал для подсчета, и их легко построить, пользуясь табл. 5, 6 и 7. (вклейка).

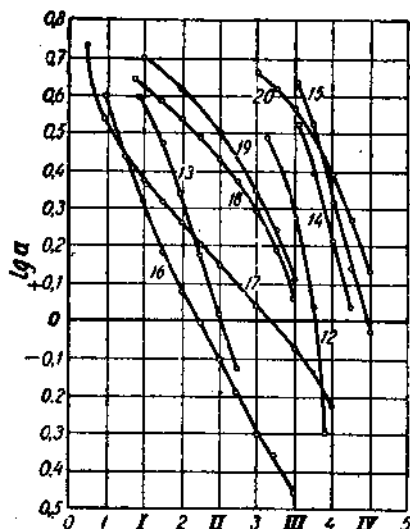


Рис. 9

¹ M. Latshaw. Journ. Amer. Chem. Soc. 47, 793, 1925.

Скорость 5 л/мин. газовой смеси

Табл. 5

№№ опытов	Объем газа л/час		Содерж. SO ₂ %	Вес кислоты в г/час		Абсорбир. O ₂ г/час		t° газа по высоте колонки					Состав кислоты H ₂ SO ₄ по ходу газа в %					Состав газа по высоте колонки снизу вверх % содерж. SO ₂ в газе					Абсорбировано SO ₂ в г в каждом участке колонки											
	Воздух	SO ₂		Поступило на абсорбцию	Получено после абсорбции	По наз. % содерж. SO ₂ в газе	По привесу кислоты	Вход. на абсорбц.	1	2	3	4	Выход. газ	Выход. кислоты	I	II	III	IV	Вход. на абс. кислоты	Входящ. на абс. газ	1	2	3	4	Выход. газ	0—I	I—I	I—2	2—II	II—3	3—III	III—4	4—IV	IV—5
Насадка—буры																																		
1	249,5	21,7	8,00	250,0	333,0	83,5	83,0	53,0	58,5	52,0	53,0	35,0	26,0	102,00	99,75	96,85	95,90	95,40	95,30	8,48	7,00	2,81	0,70	0,26	0,00	14,5	19,5	19,0	14,0	6,0	2,5	2,0	1,5	1,0
2	259,5	22,6	8,00	226,0	296,0	76,9	70,0	62,5	62,5	51,6	38,2	29,0	21,0	101,55	99,20	96,60	95,35	95,00	94,90	7,46	6,32	2,16	0,74	0,04	0,00	11,0	19,0	18,0	10,5	6,0	4,2	2,0	1,0	0,5
3	250,0	21,8	8,00	216,0	304,7	82,6	88,7	117,0	80,0	69,0	55,5	44,0	27,0	102,20	100,25	97,60	95,60	95,10	95,00	8,10	7,50	3,86	1,18	0,20	0,07	6,0	16,0	16,5	14,0	11,5	6,0	3,5	1,0	0,0
4	256,4	22,3	8,00	283,5	369,6	76,1	86,0	136,3	81,7	64,5	42,4	32,0	21,7	100,30	98,60	96,25	95,30	94,80	99,75	7,53	6,86	2,75	1,10	0,39	0,05	7,0	19,0	19,0	11,5	5,0	4,0	3,0	1,5	0,5
5	255,5	21,2	8,00	156,0	239,0	73,0	83,0	118,6	97,0	75,0	61,5	49,9	25,3	104,20	104,0	102,05	98,30	94,40	95,30	8,21	8,12	7,25	3,70	0,28	0,14	1,0	2,0	6,0	17,0	16,5	16,5	15,0	2,5	0,5
6	253,8	22,1	8,02	186,8	273,6	72,4	86,8	120,0	107,5	87,0	74,0	55,5	33,5	103,75	103,25	102,50	98,35	96,00	95,50	8,71	8,71	8,12	4,64	0,88	0,00	0,0	1,50	4,0	10,5	22,5	22,0	13,5	6,0	2,3
Насадка—кольца																																		
7	255,0	22,2	8,00	303,0	387,5	75,6	84,5	87,1	57,0	51,0	39,0	34,0	22,8	102,10	99,90	98,90	98,30	97,60	97,35	7,48	4,86	2,78	1,80	0,99	0,24	25,0	12,0	7,0	5,5	4,5	4,0	4,0	3,5	3,0
8	255,0	22,2	8,00	250,0	327,0	74,3	77,0	127,5	78,0	61,2	46,9	43,0	25,8	103,10	101,80	101,05	100,30	99,00	97,35	8,14	6,54	5,15	4,33	2,95	0,13	15,0	7,5	5,0	4,5	4,0	5,0	8,5	11,0	15,5
9	257,0	22,4	8,02	240,0	332,5	74,0	92,5	78,2	64,7	55,0	41,3	36,8	24,8	100,30	96,70	95,25	94,30	93,70	93,45	7,83	4,89	2,23	1,25	0,62	0,10	28,0	17,0	9,5	4,5	4,0	3,0	3,0	2,5	2,5
10	253,8	22,2	8,00	282,0	379,0	74,6	97,0	78,0	77,8	60,3	40,7	33,8	24,3	99,46	97,65	95,70	94,55	93,90	93,45	8,18	6,32	3,25	1,62	0,52	0,04	17,5	16,5	12,0	9,0	3,0	6,0	4,5	3,0	1,5
11	252,2	20,0	8,00	260,0	348,0	73,0	88,0	85,2	98,5	76,5	55,3	48,2	28,7	99,20	99,20	98,00	95,80	94,00	93,45	7,12	6,93	5,70	3,69	1,41	0,02	2,0	3,5	6,5	8,5	11,0	11,0	11,5	8,5	3,5

Скорость 10 л/мин. газовой смеси

Табл. 6

№№ опытов	Объем газа л/час		Содерж. SO ₂ %	Вес кислоты в г/час		Абсорбир. SO ₂ г/час		t° газа по высоте колонки					Состав кислоты H ₂ SO ₄ по ходу газа в %					Состав газа по высоте колонки снизу вверх % содерж. SO ₂ в газе					Абсорбировано SO ₂ в г в каждом участке колонки											
	Воздух	SO ₂		Поступило на абсорбцию	Получено после абсорбции	По наз. % содерж. SO ₂ в газе	По привесу кислоты	Вход. на абсорбц.	1	2	3	4	Выход. газ	Выход. кислоты	I	II	III	IV	Вход. на абс. кислоты	Вход. на абсорб. газ	1	2	3	4	Выход. газ	0—I	I—I	I—2	2—II	II—3	3—III	III—4	4—IV	IV—5
Насадка—бум																																		
12	510,0	46,2	8,28	218,6	358,5	150,5	139,7	151,0	73,0	64,5	63,5	58,0	30,5	104,20	104,10	103,35	97,80	94,80	94,70	6,00	5,95	5,86	3,66	0,21	0,00	1,0	1,0	2,5	10,5	30,0	43,0	21,0	4,5	1,0
13	498,8	43,3	8,02	373,0	520,0	139,0	147,0	86,7	76,0	72,0	57,3	42,0	27,6	102,60	99,80	96,80	95,70	95,50	94,50	6,98	5,50	2,08	0,49	0,15	0,10	27,5	32,0	30,5	20,0	10,0	5,0	2,0	1,0	0,0
14	514,0	44,7	8,00	335,0	483,0	140,0	148,0	147,0	85,3	76,3	67,7	62,3	32,7	102,50	102,50	102,55	100,40	95,90	95,30	6,62	6,62	6,47	5,58	1,56	0,12	0,0	1,0	2,0	6,0	11,0	25,0	51,0	20,5	7,5
15	494,0	43,0	8,00	358,0	497,6	136,3	139,6	136,6	104,0	89,0	73,0	60,0	34,0	103,20	103,00	102,55	100,30	95,80	95,50	8,13	7,97	7,43	6,46	2,01	0,22	3,0	5,0	5,0	7,0	12,0	35,5	41,5	32,0	4,0
Насадка—кольца																																		
16	508,0	44,3	8,00	948,0	1129,5	144,6	181,5	59,0	69,5	49,3	32,8	25,3	21,5	101,08	98,70	98,15	97,85	97,67	97,55	7,93	3,61	1,19	0,59	0,26	0,03	82,0	31,5	14,0	7,0	4,5	4,0	3,0	2,0	2,0
17	505,0	44,0	8,00	938,0	1117,3	142,0	179,5	89,2	70,7	56,2	42,5	37,8	24,8	100,95	98,85	98,33	98,05	97,80	97,55	7,79	3,50	1,83	1,10	0,62	0,02	80,0	21,0	11,0	7,0	6,0	5,0	5,0	5,0	6,0
18	504,4	43,9	8,00	378,0	523,0	147,0	145,0	95,2	70,2	66,8	49,2	43,7	26,2	102,20	99,85	98,20	96,50	95,00	94,85	7,47	5,22	3,50	2,00	0,47	0,07	42,0	18,0	14,0	13,5	14,0	14,5	14,0	6,5	2,5
19	514,0	44,7	8,00	207,0	550,0	146,0	143,0	93,6	90,2	65,3	51,0	44,0	28,5	101,50	100,00	98,30	96,50	95,00	94,85	6,96	6,04	4,10	2,33	0,34	0,07	19,0	20,0	19,0	17,0	17,5	17,5	14,0	6,0	2,0
20	513,0	44,6	8,00	407,0	538,0	141,0	131,0	100,7	96,5	80,2	65,2	54,7	33,8	101,68	101,68	100,80	99,00	96,50	94,85	7,24	7,24	7,24	4,63	2,87	0,11	0,0	0,0	0,0	25,0	23,0	17,5	18,0	26,5	26,0

Скорость 15 л/мин. газовой смеси

Табл. 7

№№ опытов	Объем газа л/час		Содерж. SO ₂ %	Вес кислоты в г/час		Абсорбир. SO ₂ г/час		t° газа по высоте колонки					Состав кислоты H ₂ SO ₄ по ходу газа в %					Состав газа по высоте колонки снизу вверх % содерж. SO ₂ в газе					Абсорбировано SO ₂ в г в каждом участке колонки											
	Воздух	SO ₂		Поступило на абсорбцию	Получено после абсорбции	По наз. % SO ₂ в газе	По привесу кислоты	Вход. на абсорбц.	1	2	3	4	Выход. газ	Выход. кислота	I	II	III	IV	Вход. на абс. кислоты	Вход. на абсорб. газ	1	2	3	4	Выход. газ	0—1	1—1	1—2	2—II	II—3	3—III	III—4	4—IV	IV—5
Насадка—бум																																		
21	747,0	65,1	8,01	578,0	765,0	168,2	187,0	81,0	77,0	68,5	64,0	54,5	30,0	102,00	101,10	99,70	96,30	95,70	95,50	6,79	6,56	3,27	1,40	0,72	0,50	6,0	18,0	72,0	34,0	20,0	12,5	6,5	4,0	2,0
22	770,0	66,8	8,02	592,0	803,0	186,8	211,0	97,6	78,5	66,3	56,8	41,5	24,7	101,65	101,35	101,00	96,85	95,65	95,10	6,52	6,52	6,27	3,73	0,82	0,24	0,0	3,0	4,0	15,0	59,0	62,0	20,5	10,0	6,5
23	747,0	64,9	8,00	493,0	694,0	158,9	201,0	176,5	86,0	77,0	73,3	59,0	34,5	102,60	102,10	99,20	96,20	95,70	95,50	6,33	6,25	6,15	1,08	0,42	0,15	2,0	6,0	24,0	61,0	53,0	12,5	65,0	4,0	3,5
24	740	64,3	8,00	568,0	745,0	165,0	177,0	165,3	100,0	99,0	88,3	65,0	36,5	102,00	101,85	100,90	97,50	96,00	95,50	6,70	6,06	6,10	3,45	1,06	0,18	3,0	5,0	9,0	24,0	49,0	46,0	18,5	14,5	11,0
Насадка—кольца																																		
25	765,0	66,7	8,00	776,0	995,0	175,0	219,0	48,7	70,7	65,7	52,0	44,8	27,3	100,00	96,85	95,80	95,40	94,95	94,85	6,18	3,89	1,35	0,74	0,40	0,05	65,0	51,0	21,0	10,0	7,0	5,5	5,0	5,5	5,0
26	764,0	66,4	8,00	647,0	860,0	177,0	213,0	101,3	78,3	78,5	52,0	54,9	30,3	100,50	98,70	97,00	95,80	95,00	94,85	5,94	4,84	2,77	1,33	0,65	0,17	31,0	29,0	30,0	23,5	17,0	11,0	9,0	8,5	5,0
27	780,0	67,8	8,00	729,0	937,0	190,5	208,0	112,0	98,5	83,8	64,7	55,3	29,2	100,00	99,65	98,35	96,30	96,30	94,85	5,90	5,87	4,74	2,52	0,53	0,09	3,5	8,5	20,5	33,0	35,5	33,0	22,5	8,5	5,0

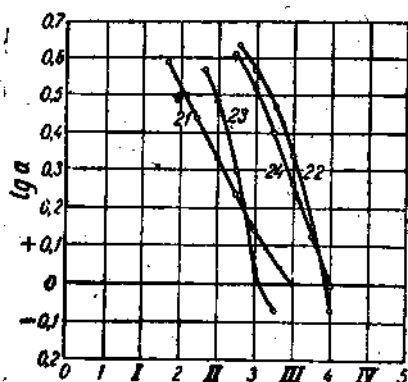


Рис. 10

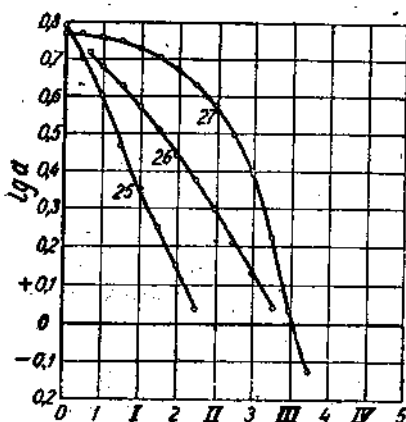


Рис. 11

Рис. 7, 8, 9, 10 и 11 — Кривые для вычисления коэффициентов абсорбции для серной кислоты

Среднее значение K_1 для трех скоростей газовой смеси в пределах $t^\circ 50-70^\circ$ и двух насадок приводим в табл. 8.

Из уравнения (9) $\frac{da}{adh} = -K \frac{a}{v}$ видно, что значение K_1 представляет уменьшение объемного процента SO_2 в газовой смеси на протяжении одного элемента колонки, если концентрация SO_2 в газе была бы все время равна 1%. В нашем случае высота элемента колонки равна 6 см и в наших подсчетах K_1 мы принимали ее за единицу.

Через нашу колонку, сечение которой было равно $5,8 \times 5,8 = 33,6 \text{ см}^2$, мы пропускали 5, 10 и 15 л газовой смеси в минуту. Если

Табл. 8

Среднее значение K_1 для трех скоростей, газовой смеси и для двух насадок

Конден- трация H_2SO_4 %	Скорость 5 л/мин.		Скорость 10 л/мин.		Скорость 15 л/мин.	
	Н а с а д к а					
	Бусы K_1	Кольца K_1	Бусы K_1	Кольца K_1	Бусы K_1	Кольца K_1
	I	II	III	IV	V	VI
96	0,250	0,145	—	—	—	—
97	0,264	0,167	0,330	—	—	0,188
98	0,265	0,180	0,330	0,135	0,213	0,191
99	0,228	0,140	0,250	0,118	0,187	0,157
100	0,193	0,130	0,230	0,08	0,170	0,133

бы колонка имела сечение в 1 м^2 , то при тех же линейных скоростях газа мы пропускали бы в час через 1 м^2 сечения следующие объемы газа:

1) При прохождении через колонку 5 л газов в минуту, через 1 м² сечения приходило бы газа в м³/час.:

$$v = \frac{10\,000 \cdot 60 \cdot 5}{33,6 \cdot 1000} = 89,4 \sim 90 \text{ м}^3/\text{час. на } 1 \text{ м}^2 \text{ сечения}^1$$

2) Соответственно для 10 л в мин. — 180 м³/ч. на 1 м² сеч.

3) " " 15 " — 270 " " "

Так как значения K_1 нами определены для элемента колонки в 6 см высотой, который мы принимали за единицу высоты, то для пересчета значений K_1 на элемент абсорбера в 1 м высотой необходимо значение K_1 разделить на 6 и умножить на 100. Так, например, для кислоты в 96% H_2SO_4 при скорости газа в 5 л/мин., проходящего через 33,6 см² сечения (или 90 м³ на 1 м² сечения), при насадке колонки бусами среднее значение $K_1 = 0,250$.

При пересчете этого значения K_1 на элемент высотой в 1 м, имеем:

$$K_1 \frac{0,250 \cdot 100}{6} = 4,14$$

В табл. 9 мы приводим средние значения K_1 , пересчитанные на элемент колонки в 1 м высотой, причем скорости газа пересчитаны на м³/1 час и на 1 м² сечения.

Табл. 9

Среднее значение K_1 для элемента абсорбера в 1 м высотой для разных концентраций кислот, трех скоростей газа и двух насадок

H ₂ SO ₄ %	Скор. 90 м ³ /час через 1 м ² сеч.		Скор. 180 м ³ /час через 1 м ² сеч.		Скор. 270 м ³ /час через 1 м ² сеч.	
	Н а с а д к а					
	Бусы	Кольца	Бусы	Кольца	Бусы	Кольца
96	4,17	2,42	—	—	—	—
97	4,40	2,78	5,50	—	—	3,13
98	4,42	3,00	5,55	2,25	3,55	3,18
99	3,80	2,33	4,17	1,97	3,12	2,61
100	3,22	2,17	3,83	1,29	2,83	2,21

Перейдем к рассмотрению влияния отдельных факторов на коэффициент абсорбции K_1 . Мы разберем в отдельности влияние концентрации кислоты, скорости газа, скорости кислоты, t° и характера насадки. Начнем с рассмотрения влияния концентрации кислоты. Из рассмотрения данных сводной табл. 9 видно, что кислота с содержанием 98% H_2SO_4 обладает наибольшей абсорбционной способностью.

¹ Строго говоря, объем газа v не остается постоянным, так как вследствие поглощения SO_2 и изменения t° объем газа меняется. Мы не вводим этих поправок, так как они не превышают ошибок опыта.

Но тут же мы должны отметить, что особенно существенной разницы в значениях коэффициентов абсорбции для кислот с содержанием от 97 до 99% H_2SO_4 не наблюдается. К такому же выводу можно прийти на основании опытов Linch (табл. 1). Miles не приводит никаких данных ни о размерах колонки, ни о скоростях газа и кислоты; поэтому из приведенных в таблице 1 данных можно рассчитать только относительное значение коэффициентов абсорбции для кислот различного состава. Если дифференциальное уравнение (p) проинтегрировать, то мы получим уравнение:

$$\lg \frac{a_0}{a} = \frac{K_h S}{V \cdot 2,303} \quad (q)$$

где a_0 — % SO_2 во входящем газе; a — % SO_2 в выходящем газе.

Так как во всех опытах Linch S , h и V были постоянны, то $\frac{K_h S}{2,303 V}$ можно рассматривать, как одну константу K_1 .

Значения K_1 для опытов Linch приведены в последнем столбце табл. 1. Как видно из этих данных, максимум абсорбции SO_2 соответствует кислоте с содержанием 98,3% H_2SO_4 , но существенной разницы в коэффициентах абсорбции для кислот в пределах концентрации от 97 до 100% H_2SO_4 мы не наблюдаем.

Мы предвидим возражение со стороны заводских работников, которые кислоте в 98% H_2SO_4 приписывают особенно большие абсорбционные свойства. На это мы можем ответить, на основании опытов Linch и наших, что на кислоту в 98—98,3% H_2SO_4 действительно падает максимум абсорбционной способности, но этот максимум не велик. Так, по опытам Linch следует, что при t^0 в 60—65° для кислоты с содержанием 98,15% H_2SO_4 (табл. 1) процент абсорбции составлял 98,5%, а для кислоты в 97,3% H_2SO_4 процент абсорбции составлял 97,8%. Другими словами, это обозначает, что если концентрация SO_2 во входящем газе равна 5%, то в первом случае концентрация SO_2 в выходящем газе будет равна 0,075%, а во втором случае 0,11% SO_2 . Очень часто на заводах о потерях SO_2 с выходящим газом судят по густоте кислотного тумана. Надо заметить, что густота тумана, помимо концентрации, зависит также и от размера капель. Чем больше диаметр капель, тем больше густота тумана при одной и той же концентрации. Поэтому заводский критерий совершенно не применим для суждения о потерях SO_2 с выходящим газом. Густота тумана может создать преувеличенное представление о потерях SO_2 с выходящим газом.

Перейдем теперь к рассмотрению влияния скорости газа на коэффициент абсорбции. Мы провели опыты с тремя скоростями газа: 90, 180 и 270 м³ в час на 1 м² сечения. Для каждой из этих трех скоростей получили значение коэффициентов абсорбции $K_1 = \frac{K_h S}{2,303 V}$. Ясно, что для каждой серии опытов с одинаковой скоростью газа мы можем сравнивать значение K_1 между собой, что мы и сделали выше, разбирая

влияние концентрации кислоты на коэффициент абсорбции. Для выяснения же влияния скорости газа на коэффициенты абсорбции удобнее сравнивать между собой не выражения $\frac{KHS}{2,303 V}$, а выражение $\frac{KS}{2,303}$, которое равно $K_1 V$.

Для нахождения значений $K_1 V$ необходимо данные таблицы 9 соответственно умножить на 90, 180 и 270. Для упрощения мы приняли скорость 90 м³ в 1 час за единицу; тогда данные таблицы 9 надо умножить соответственно на 1, 2 и 3. Полученные значения приведены в таблице 10.

Табл. 10

Влияние скорости газа на коэффициенты абсорбции

H ₂ SO ₄ %	Скор. 90 м ³ в час на 1 м ² сечения		Скор. 180 м ³ в час на 1 м ² сечения		Скор. 270 м ³ в час на 1 м ² сечения	
	Н а с а д к а					
	Бусы K ₁ ×1	Кольца K ₁ ×1	Бусы K ₁ ×2	Кольца K ₁ ×2	Бусы K ₁ ×3	Кольца K ₁ ×3
96	4,17	2,42	—	—	—	—
97	4,40	2,78	11,00	—	—	9,39
98	4,42	3,00	11,10	4,50	10,65	9,54
99	3,80	2,33	8,34	3,94	9,36	7,83
100	3,22	2,17	7,66	2,58	8,49	6,63

Как видно из таблицы 10, влияние скорости газа на коэффициент абсорбции проявляется различно в зависимости от характера насадки. Когда насадкой служили бусы, то коэффициент абсорбции K или пропорциональные ему величины, приведенные в таблице 10, т. е. $K_1 \times 1$, $K_1 \times 2$, $K_1 \times 3$, до скорости 180 м³ в 1 час, увеличивается, а затем при возрастании скорости газа коэффициент абсорбции остается постоянным. Такого же рода явление наблюдалось и при абсорбции газа водой.¹ Объяснение этому интересному явлению можно дать такое: при малых скоростях газа молекулы абсорбируемого вещества достигают поверхности насадки, диффундируя из основной массы газа. С возрастанием скорости газа, благодаря усилению конвекционных токов, молекулы абсорбируемого вещества скорее могут достигнуть поверхности насадки. Поэтому с возрастанием скорости газа будет возрастать и коэффициент абсорбции. С возрастанием скорости газа должен наступить момент максимального перемешивания газа и дальнейшее увеличение скорости газа не будет увеличивать значения коэффициента абсорбции. С точки зрения изложенных нами соображений следует ожидать, что с уменьшением скорости газа коэффициент абсорбции не будет непрерывно уменьшаться, а должен наступить момент, когда коэффициент абсорбции станет постоянным, не меняясь

¹ Haslam, Herseys, Keen. Ind. & Eng. Chem. 56, 1227, 1924.

с дальнейшим уменьшением скорости газа. Этот момент наступит тогда, когда переход молекул абсорбируемого вещества из основной массы газа к поверхности насадки всецело будет обусловлен процессом диффузии.

Перейдем теперь к серии опытов, когда насадкой служили кольца. Свободный от насадки объем в этом случае значительно больше, чем в случае наполнения колонки бусами (77% в первом случае и 43% во втором), поэтому влияние процессов диффузии должно сказаться значительно сильнее в случае колец.

Из рассмотрения данных таблицы 10 видно, что с увеличением скорости газа с 90 до 180 м³ в час на 1 м² сечения коэффициент абсорбции возрастает очень слабо, а начиная со скорости в 180 до 270 м³ в час, происходит быстрое увеличение коэффициента абсорбции. Нужно отметить, что верхнего предела для коэффициента абсорбции при нашей максимальной скорости газа мы не достигли. Как и следовало ожидать, постоянство коэффициентов абсорбции для насадки из колец должно наступить при большей скорости газа, чем для насадки из бус. Графически изменение коэффициентов абсорбции в зависимости от скорости газа для насадки из бус представлено на рис. 12, а для насадки из колец — на рис. 13.

Для выяснения влияния скорости орошения колонки кислотой на коэффициент абсорбции мы сделали выборку коэффициентов из тех опытов, у которых все прочие условия, т. е. скорость газа, t° и концентрация кислоты (табл. 5—7) были одинаковы, и составили таблицу 11.

Табл. 11

Влияние скорости орошения кислотой колонки на коэффициент абсорбции

№№ опытов	Концентр. кислоты H ₂ SO ₄ в %	Скорость орошения в г/час	t° в °C	Скор. газа л/мин.	K ₁	Примечание
1	97	250	53	5	0,31	Насадка бусы
3	97	216	59	5	0,27	
6	97	187	56	5	0,30	
1	99	250	53	5	0,25	
5	99	156	58	5	0,25	
2	100	226	61	5	0,17	
5	100	156	61	5	0,20	
12	97	219	60	10	0,33	Насадка кольца
14	97	335	61	10	0,34	
15	97	358	61	10	0,38	
12	98	219	61	10	0,32	
14	98	335	63	10	0,33	
15	98	358	63	10	0,35	
17	99	948	66	10	0,13	
18	99	378	66	10	0,11	
19	99	407	64	10	0,11	

Как видно из таблицы 11, коэффициенты абсорбции при изменении скорости орошения в пределах от 156 до 948 г на площадь в 33,6 см²

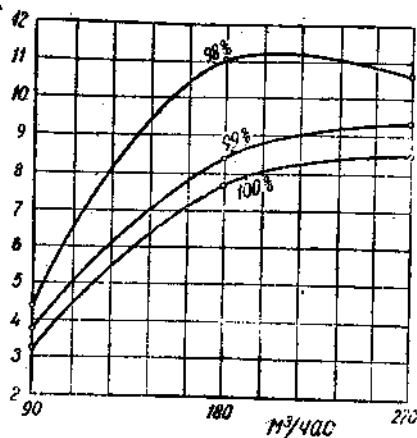


Рис. 12 — Зависимость коэффициента абсорбции от скорости газа для насадки бус

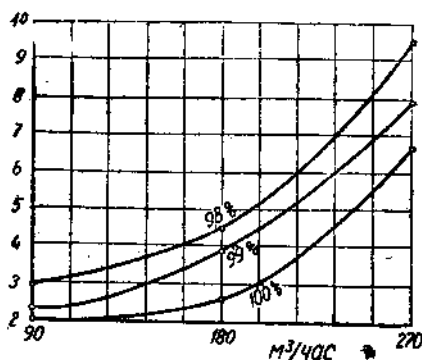


Рис. 13 — Зависимость коэффициента абсорбции от скорости газа для насадки кольца

(что в пересчете на 1 м^2 сечения составит от 45 до 285 кг) от скорости орошения не зависят. Подобное же явление наблюдалось при абсорбции CO_2 водой.¹ При малых скоростях орошения коэффициент абсорбции CO_2 не зависит от скорости орошения.

Количественной зависимости коэффициентов абсорбции от t° в тех пределах t° , при которых мы проводили опыты (разность t° составляла $20-30^\circ$), мы не обнаружили, поэтому во всех наших подсчетах коэффициента абсорбции мы пользовались средними значениями K_1 (см. табл. 9). Опыты Linch показывают, что с повышением t° коэффициенты абсорбции уменьшаются (см. табл. 1).

Остается разобрать последний фактор, влияющий на коэффициент абсорбции, а именно — характер насадки. Поверхность бус, заполняющих 1 м^3 абсорбционного пространства, равнялась $\infty 450 \text{ м}^2$, а поверхность колец, заполняющих тот же объем, равнялась 420 м^2 , так что поверхности обеих насадок можно, примерно, считать одинаковыми. Свободный от насадки объем для бус составлял 43% , а для колец 77% ; поэтому площади поперечного сечения, свободные от насадки, будут прямо пропорциональны процентам свободного объема.² Выше, когда мы выясняли влияние скорости газа на коэффициенты абсорбции, мы сравнивали между собой не K_1 , а $K_1 V$, а в этом случае мы будем сравнивать $\frac{K_1}{S}$. Ясно, что $\frac{K_1}{S} = \frac{K}{V \cdot 2,303}$. Для вычисления $\frac{K}{S}$ надо значения K_1 , приведенные в таблице 9, разделить соответственно на 0,43 и на 0,77. Полученные значения $\frac{K_1}{S}$ приведены в таблице 12.

¹ Cantelo, Simmons, Giles a. Brill. Ind. & Eng. Chem. 991, 1927.

² Cantelo. Chem. & Met. Eng. 33, 680, 1926.

Табл. 12

Влияние характера насадки на коэффициент абсорбции

%H ₂ SO ₄	Скорость 90 м ³ /час на 1 м ² сечения		Скорость 180 м ³ /час на 1 м ² сечения		Скорость 270 м ³ /час на 1 м ² сечения	
	Н а с а д к а					
	Бусы $\frac{K_1}{S}$	Кольца $\frac{K_1}{S}$	Бусы $\frac{K_1}{S}$	Кольца $\frac{K_1}{S}$	Бусы $\frac{K_1}{S}$	Кольца $\frac{K_1}{S}$
96	9,69	3,14	—	—	—	—
97	10,03	3,61	12,79	—	—	4,06
98	10,03	3,89	12,90	2,92	8,26	4,13
99	8,84	3,03	9,72	2,56	7,26	3,39
100	7,49	2,82	8,92	1,67	6,58	2,87

Из табл. 12 видно, что коэффициент абсорбции для бус выше, чем для колец.

Перейдем к вычислению коэффициента абсорбции для кислоты крепче моногидрата, т. е. олеума. Скорость абсорбции SO₂ олеумом можно также выразить основным уравнением:

$$\frac{da}{dh} = -K \frac{S}{V} (a - a_L) \quad (n)$$

В этом случае мы не можем упростить это уравнение, приравнявая a_L к нулю, так как значение a_L растет с повышением концентрации олеума и с повышением t° . В уравнении (n) значение отношения постоянных $\frac{S}{V}$ мы можем ввести в константу K и для сравнения полученных коэффициентов для олеума с K_1 разделим величину $K \frac{S}{V}$ на 2,303 и приравняем новое значение $K_1 \frac{S}{V} : 2,303 = K_2$. Чтобы найти величину K_2 , необходимо найти производную $\frac{da}{dh}$ и разделить значение производной на разность концентраций SO₂ в газе и над кислотой в состоянии равновесия и на 2,303. Концентрация SO₂ в газе нами определялась анализом газа, концентрация же SO₂ над кислотой бралась из табл. 2.

Так как в табл. 2 даны упругости SO₂ над кислотой в мм Hg, то для перехода к a_L , т. е. к объемному проценту, надо эти значения умножить на 100 и разделить на общее давление в абсорбционной колонке, мало отличающееся от 760 мм Hg.

Производную $\frac{da}{dh}$ мы находили графическим способом. Для этой цели откладывали по оси ординат содержание SO₂ в газе, выраженное в объемных процентах, а по оси абсцисс — высоту колонки h .

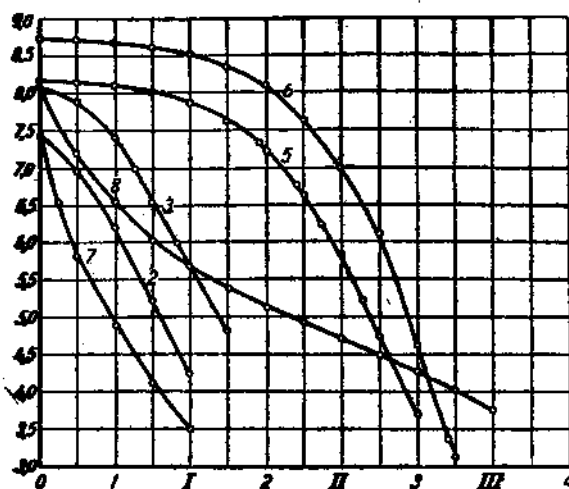


Рис. 14



Рис. 15

Рис. 14 и 15 — Кривые для вычисления коэффициента абсорбции для олеума

Влияние концентрации олеума на коэффициент абсорбции видно из табл. 14. С повышением концентрации свободного SO_3 коэффициенты абсорбции уменьшаются. Только для скорости в $270 \text{ м}^3/\text{час}$ на 1 м^2 сечения коэффициент абсорбции не зависел от концентрации олеума. Графически изменение коэффициента абсорбции от концентраций кислоты и олеума представлено на рис. 16. Для выяснения влияния

Тангенс угла наклона полученных кривых (диагр. рис. 14 и 15) давал нам значение $\frac{da}{dh}$.

Нас интересовало значение K_2 для олеума определенной концентрации; поэтому значение $\frac{da}{dh}$ мы находили для тех точек, которые соответствовали концентрации олеума в 100,5; 101; 101,5; 102; 102,5 и 103% H_2SO_4 . Точки эти находились нами при помощи кривых состава газа, кислоты и изменения t° такого же типа, как кривые, приведенные на рис. 5. На рис. 13 и 14 приведены только те отрезки кривых, которые соответствовали абсорбции SO_3 олеумом. Найдя значение $\frac{da}{dh}$ и делая это значение на разность $a - a_L$ и на 2,303, мы получали значение K_2 для трех скоростей газа.

Среднее значение K_2 в пределах t° от 50 до 80° приводим в табл. 13.

Эти значения K_2 , подобно тому, как мы это делали для K_1 , пересчитанные на элемент абсорбции в 1 м^3 , приводим в табл. 14.

Табл. 13

Среднее значение K_2 для трех скоростей газа разных концентраций олеума для насадки из бус

Концентр. H_2SO_4 %	Скорость 5 л/мин.	Скорость 10 л/мин.	Скорость 15 л/мин.	Примечание
100	0,193	0,230	Среднее значение 0,154	а) Концентр. олеума выражена в % H_2SO_4
100,5	0,179	0,239		б) K_2 определено для одной насадки из бус
101,0	0,169	0,227		
101,5	0,161	0,208		
102,0	0,150	0,193		
102,5	0,137	0,191		
103,0	—	0,184		

Табл. 14

Среднее значение K_2 для элемента абсорбции в 1 м³

H_2SO_4 %	Скорость		
	90 м ³ /час	180 м ³ /час	270 м ³ /час
100	3,22	3,83	2,57
100,5	2,99	3,98	2,57
101,0	2,82	3,78	2,57
101,5	2,67	3,47	2,57
102,0	2,67	3,22	2,57
102,5	2,29	3,17	2,57
103	—	3,07	—

Табл. 15

Влияние скорости газа на коэффициент абсорбции

H_2SO_4 %	Скорость			Примечание
	90 м ³ /ч. $K_2 \times 1$	180 м ³ /ч. $K_2 \times 2$	270 м ³ /ч. $K_2 \times 3$	
100	3,22	7,66	Среднее значение 7,72	а) Концентр. олеума выраж. в % H_2SO_4
100,5	2,99	7,96		б) K_2 определено для одной насадки из бус
101,0	2,82	7,56		
101,5	2,67	6,94		
102,0	2,67	6,44		
102,5	2,29	6,34		
103,0	—	6,14		

скорости газов на коэффициент абсорбции мы умножали значения табл. 14 соответственно на 1, 2 и 3 и получили табл. 15.

Из этой таблицы видно, что с увеличением скорости газа до 180 м³/час коэффициент K_2 растет и при дальнейшем увеличении

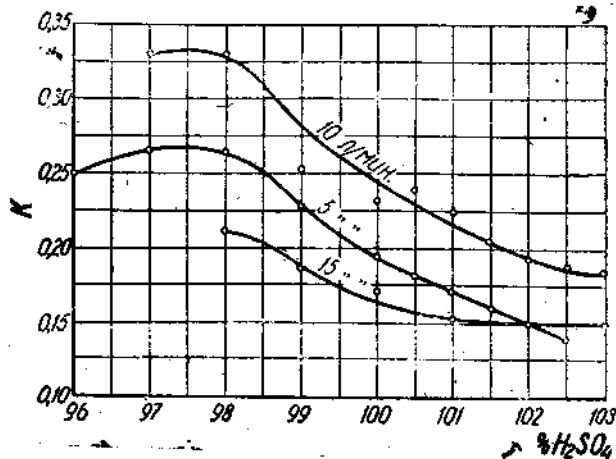


Рис. 16 — Зависимость коэффициента абсорбции от концентрации олеума

скорости становится постоянным, как и в случае абсорбции кислотой, крепость которой не выше крепости моногидрата.

Покажем, как при помощи полученных нами коэффициентов можно подсчитать размеры абсорбера. Для примера возьмем условия работы скрубберных абсорберов в системе Герресгофф-Байера. Объем газа, проходящего через 1 м^2 сечения в моногидратном абсор-

бере этой системы, составляет около $1000 \text{ м}^3/\text{час}$, т. е. превышает скорость в $270 \text{ м}^3/\text{час}$ на 1 м^2 сечения, для которой нами определены коэффициенты абсорбции в 3,71. Допустим, что насадкой абсорбера являются бусы. Мы видели, что для этой насадки при скорости $270 \text{ м}^3/\text{час}$ на 1 м^2 сечения коэффициент абсорбции от скорости газа не зависит. Из табл. 9 видно, что для 98% кислоты при скорости $270 \text{ м}^3/\text{час}$ на 1 м^2 сечения коэффициент абсорбции равен 3,55.

С другой стороны,

$$K_1 = \frac{K_2 S}{2,303 V}$$

Выражая V в $\text{м}^3/\text{час}$ на 1 м^2 , мы получим, что

$$\frac{K_2}{2,303} = 3,55 \cdot 270.$$

Как мы показали, при дальнейшем увеличении скорости газа, $\frac{KS}{2,303}$ остается постоянным, поэтому для скорости в $1000 \text{ м}^3/\text{час}$ на 1 м^2 сечения для K_1 мы получим:

$$K_1 = \frac{KS}{1000 \cdot 2,303} = \frac{3,55 \cdot 270}{1000} = 0,957.$$

Принтегрировав уравнение абсорбции (р) для кислоты не крепче моногидрата, т. е.

$$\frac{dga}{dh} = -K_1,$$

получаем:

$$\lg \frac{a}{a_0} = K_1 h,$$

где: a_0 — % SO_2 во входящем газе; a — % SO_2 в выходящем газе; h — искомая высота башни в метрах; K_1 — коэффициент абсорбции.

Принимаем содержание SO_2 во входящем в моногидратный абсорбер газе равным 3% SO_2 , так как приблизительно половина SO_2 в системе Геррестгофф-Байера поглощается в олеумном абсорбере.

Процент SO_2 в выходящем газе примем равным 0,01%.

Подставляя в приведенное выше уравнение значения K_1 , a и a_0 , можем подсчитать h :

$$\lg \frac{3}{0,01} = 0,957 h, \text{ откуда } h = 2,58 \text{ м.}$$

Подсчитаем также высоту олеумного абсорбера.

Так как в наших опытах мы получали коэффициент абсорбции для олеума с наибольшей концентрацией в 10% свободного SO_2 и так как для скорости газа в 270 м³/час коэффициент остается постоянным (см. табл. 15), то воспользуемся этим коэффициентом для 20%-го олеума.

Из уравнения (п) скорости абсорбции для кислот крепче моногидрата:

$$\frac{da}{dh} = \frac{K}{V} S(a - a_L)$$

подсчитаем высоту абсорбера h .

Преобразуем и проинтегрируем вышеуказанное уравнение. Получим:

$$\frac{da}{a - a_L} = - \frac{KSdh}{V}$$

$$\int \frac{da}{a - a_L} = -K \frac{S}{V} \int dh + \text{const}$$

$$2,303 \lg(a - a_L) = - \frac{KSh}{V} + \text{const},$$

когда $h = 0$, то $a = a_0$, и тогда $\text{const} = 2,303 \lg(a_0 - a_L)$.

Отсюда уравнение принимает вид:

$$\lg \frac{a_0 - a_L}{a - a_L} = \frac{KS}{2,303V} h \quad (r)$$

В табл. 14 приведены значения $\frac{KS}{V} / 2,303 = K_2$.

Для подсчета h подставим в уравнение значения a_0 , a_L , a и K_2 .

α_o — % SO_2 во входящем газе примем равным 7% SO_2

α — % „ в выходящем газе из олеумного абсорбера примем равным 3% SO_2

α_L — % SO_2 в газе над кислотой в состоянии равновесия

Для 20%-го олеума упругость SO_2 над кислотой при 60° равна 8,9 (табл. 2), или в процентах:

$$\frac{8,9 \cdot 100}{760} = 1,17\%$$

K_2 — для скорости 270 м³/час на 1 м² сечения равен 2,57 (табл. 14) а для скорости 1000 м³/час на 1 м² сечения K_2 будет равен:

$$\frac{2,57 \times 270}{1000} = 0,693.$$

Подставляя приведенные значения в уравнение (г), получаем величину для высоты олеумного абсорбера

$$\lg \frac{7 - 1,17}{3 - 1,17} = 0,693 h,$$

отсюда $h = 0,73$ м.

Полученные размеры абсорберов нельзя, конечно, перенести в заводскую практику, так как характер насадки заводских абсорберов сильно отличается от насадок, с которыми мы проводили наши опыты. Попробуем, хотя бы приблизительно, учесть влияние насадки на размеры абсорбера. Так как заводские абсорберы заполняются кольцами Рашига разных размеров (от 2,5 до 5 см в диаметре и высотой), то мы примем, что каждый м³ абсорбционного пространства на половину заполнен кольцами Рашига диаметром и высотой в 5 см, а вторая половина наполнена кольцами диаметром и высотой в 2,5 см. Кубический метр такой насадки будет содержать 36 000 колец с общей поверхностью в 195 м². Свободное от насадки пространство составит в этом случае 77%. Поверхность наших стеклянных колец, заполняющих 1 м³ пространства, равнялась 420 м², поэтому значение $K_1 = 3,18$ для кислоты в 98% H_2SO_4 и скорости газа в 270 м³/м² сечения в час (табл. 9) необходимо уменьшить в отношении $\frac{420}{195}$ (мы принимаем, что коэффициент абсорбции пропорционален поверхности насадки).

Так как скорость газа в заводском абсорбере (Герресгофф-Байера) составляет 1000 м³/м²/час, а 3,18 есть значение коэффициента абсорбции для скорости газа в 270 м³/м²/час, то 3,18 нужно уменьшить в отношении $\frac{1000}{270}$. Окончательно для условий заводского абсорбера мы получим значение:

$$K_1 = \frac{3,18 \cdot 195 \cdot 270}{420 \cdot 1000} = 0,399.$$

Искомую высоту абсорбера мы найдем из уравнения

$$\lg \frac{a_0}{a} = 0,399 h$$

Примем, что $a_0 = 3\% \text{ SO}_2$, $a = 0,01\% \text{ SO}_2$, тогда $h = 3,7 \text{ м}$.

Таким образом, мы получили высоту моногидратного абсорбера несколько меньшую, чем это имеет место в заводской практике.

Интересно отметить, что скорость орошения абсорбера кислотой в системе Герресгофф-Байера составляет 10—12 л кислоты в час на 1 м² сечения абсорбера, что превышает нашу наибольшую лабораторную скорость орошения в 35—42 раза, и все же это увеличение скорости орошения очень незначительно влияет на размеры абсорбера.

Если бы мы приняли содержание SO_2 в выходящем газе равным не 0,1, а 0,01%, то тогда высота абсорбера h была бы равна:

$$\lg \frac{3,0}{0,01} = 0,399 h$$

откуда $h = 6,2 \text{ м}$.

Таким образом, чтобы добиться абсорбирования последних остатков SO_2 , необходимо примерно удвоить высоту абсорбера.

Интересно подсчитать, сколько грамм SO_2 поглотилось бы в час, если бы каждая молекула SO_2 , приходящая в соприкосновение с кислотой, абсорбировалась бы ею. Мы воспользуемся формулой:

$$m = 58,32 \cdot 70^{-3} P \sqrt{\frac{M}{T}} \text{ см}^2/\text{сек.}$$

Примем, что концентрация SO_2 в газе равна 1% (объемн.), тогда $P = 7,6 \text{ мм}$, а $t^\circ 60^\circ$ или 333° abs. и, следовательно,

$$m = 58,32 \cdot 10^{-3} 7,6 \sqrt{\frac{80}{333}} = 0,217 \text{ г/см}^2/\text{сек.}$$

Свободный объем 1 м³ абсорбционного пространства при заполнении его бусами равен 0,43 м³.

При скорости 1000 м³/м²/час газ пробудет в абсорбере $4,3 \cdot 10^{-4}$ часа или 1,55 сек. Поверхность бус, заполняющих 1 м³ абсорбционного пространства, равна $\sim 4,5 \cdot 10^6 \text{ см}$. Поэтому, если концентрацию SO_2 в газе все время поддерживать равной 1% (объемн.), то максимум могло бы абсорбироваться:

$$m = 0,217 \cdot 1,55 \cdot 4,5 \cdot 10^6 = 1,5 \cdot 10^6 \text{ г } \text{SO}_2$$

По нашим же данным, для скорости в 1000 м³/м²/час уравнение скорости абсорбции примет вид:

$$\frac{da}{dh} = -0,957 \cdot 2,303 \cdot a$$

Если объемный % SO_2 в газе все время поддерживать равным единице, то $\frac{da}{dh} = -2,2$, т. е. на протяжении 1 м поглотится 2,2 объемных % SO_2 . В граммах это составит:

$$m_1 = \frac{1\,000\,000 \cdot 2,2 \cdot 3,57 \cdot 273}{100 \cdot 333} = 6,5 \cdot 10^4$$

Отношение m/m_1 покажет нам, какая доля ударяющихся о поверхность кислоты молекул абсорбируется ею.

Это отношение равно $1,5 \cdot 10^6 / 6,5 \cdot 10^4 \cong 23$, т. е. из 23 молекул, ударяющихся о поверхность кислоты, абсорбируется одна, менее 5%.

Так как не вся насадка смачивается кислотой, то этот процент, по всей вероятности, больше.

Опыт обследования сернокислотных контактных установок системы Герресгофф-Байера

К. И. Большаков и М. А. Гурфинкель

Всем работникам сернокислотной промышленности достаточно хорошо известно, что первые наши сернокислотные контактные заводы, построенные по системе Герресгофф-Байера, работали плохо. Под впечатлением этой плохой работы возникли опасения за дальнейшую судьбу как построенных, так и вновь проектируемых по этой системе заводов.

Опасения эти достигли своего наибольшего напряжения к концу 1932 г. и нашли свое отражение в выступлениях отдельных товарищей на состоявшейся тогда в Москве конференции по серной кислоте и сере.

К этому времени ни для кого не были вполне ясны причины плохой работы системы. Производственники ссылались на недостатки проектирования, не указывая при этом точно недочетов в проектах; проектировщики же говорили, что причина лежит в неумении обслуживающего систему персонала поддерживать стабильность технологического процесса.

В соответствии с этим Гипрохимом было дано указание своим инженерам при пусках в работу новых систем доводить расходные коэффициенты и выходы продукции до проектных показателей и выяснять причины, препятствующие достижению этих результатов.

Кроме того, Гипрохимом была командирована группа инженеров на сернокислотные контактные заводы для содействия техническому персоналу заводов в освоении производства и установлении стабильности технологического процесса.

Таким путем был собран материал, который и положен в основу настоящей статьи.

Еще до начала вышеуказанных работ было известно, что аппаратура системы Герресгофф-Байера крайне неустойчива в работе. Так, например, были известны случаи обрушивания керамики и разведения распределительных плит промывных башен, пережога огневых подогревателей, образования неплотностей в теплообменниках и ангидридных холодильниках, отравления контактной массы и др. Поэтому совершенно ясно, что наблюдаемые на наших сернокислотных контактных заводах перебои в работе в подавляющем большинстве

случаев являются следствием неисправного состояния аппаратуры и неправильной ее работы.

Какие же причины этой неисправности?

Попытаемся ответить на это на основании собранных нами на местах материалов.

Изготовление аппаратуры

Здесь мы можем отметить следующие случаи:

1. Аппараты доставляются на площадку с изогнутыми, покоробленными фланцами, вследствие чего при монтаже нет никакой возможности добиться достаточной плотности соединений, и при работе аппараты сильно газят.

2. Заклепки в соединительных швах аппаратов поставлены слабо и не подчеканены. Монтажные организации собственными средствами пытались проваривать швы и заклепки, но это не дало результатов, и аппараты в работе сильно газят.

3. Вентиляторы для продувки печных валов доставлены на площадку не выверенные на ходу и не сбалансированные. Запасные части к ним не стандартны, и при установке их приходится подгонять.

Шарикоподшипники не имеют плотной посадки на валу. В целях уплотнения посадки на валу делают насечки в местах расположения подшипников, но это не достигает цели, и наблюдается вращение вала внутри обоймы подшипника.

Размеры гнезда шарикоподшипника в чугунном корпусе вентилятора высокого давления допускают слишком свободную посадку шарикоподшипника, что вызывает необходимость установки его на прокладках.

Обычно прокладки эти вскоре выскакивают, что приводит к перекосу подшипника и его поломке.

Установка лопастного колеса вентилятора на консольном валу способствует быстрому образованию перекоса вала.

Лопатки колеса прикреплены к диску заклепками с полукруглыми головками, которые во время движения колеса ударяются о стенку кожуха и срезаются, а лопатки отделяются от диска колеса.

Из числа осмотренных вентиляторов ни один не давал той производительности и давления, которые он должен иметь по данным каталога.

Техническая характеристика при вентиляторах не приложена, что не дает возможности определить наивыгоднейшие условия эксплуатации.

Запасные части не стандартны и при установке их приходится подгонять.

В результате всего этого вентиляторы быстро изнашиваются и не дают указанной в каталоге производительности, а ремонт их при замене изношенных частей запасными требует много времени. Все это понижает, а иногда и просто срывает работу печей.

4. Контактные аппараты доставлены к месту постройки без внутренних решеток, причем отсутствие их было обнаружено только тогда, когда приступили к загрузке контактной массы.

5. При проверке на двух заводах колец Рашига, применяемых для насадки промывных башен, оказалось, что они не выдерживают кондиционных испытаний ни на механическую прочность, ни на кислотоупорность.

6. Коэффициент теплопередачи термоизоляции аппаратов контактной группы не отвечает расчетным величинам, вследствие чего тепловой баланс группы сводится с недостатком теплоты, каковой приходится пополнять, вводя в работу огневой подогреватель.

7. Гребки печей плохо отлиты и недостаточно очищены от формовочной земли. Вследствие этого затруднен проход охлаждающего воздуха, и гребок недостаточно плотно сидит в кармане вала.

8. При осмотре турбокомпрессора оказалось, что сечение вала эллипсообразное и ротор не вполне уравновешен.

9. При проверке вентилей оказалось, что сечение прохода вместо указанных в чертеже 80 мм дано лишь в 30 мм.

10. Фланцы на трубах холодильника олеума перекошены. В результате при сборке холодильника создаются натяжения и неплотности. Трубы имеют недопустимую кривизну. В местах приварки фланцев трубы при работе быстро травятся вследствие недоброкачества сварных швов (раковины, пористость).

11. В вентилях, установленных на моногидратных кислотопроводах, имеются стальные части, что сокращает срок службы вентилей.

12. Насосы для промывной кислоты не имели предохранительных втулок, вследствие чего валы протравившись через 15 дней.

Ограничимся перечислением этих наиболее существенных недостатков.

Они ясно говорят о „беспризорности“ изготовления как аппаратуры, так и главнейших материалов.

Ни на заводах-изготовителях, ни на площадке не установлен контроль качества доставляемой аппаратуры и материалов.

В тех же случаях, когда недостатки аппаратуры выявляются на площадке, их пытаются устранить местными средствами и в большинстве случаев неудачно.

Монтаж

1. Колесо вентилятора образует большой зазор у всасывающей воронки кожуха, вследствие чего наблюдается выбивание воздуха через всасывающее отверстие.

2. Ось вентилятора установлена не горизонтально.

3. Ременный привод выполнен неправильно, ведущей является верхняя ветвь ремня. Вообще ременная передача не должна применяться для вентилятора и в проектах никогда не давалась.

4. Пусковые приспособления для моторов не имеют реостатов.

вследствие чего мотор дает сильный толчок, при котором часто рывается ремень.

5. Трубопровод для подводки воздуха имеет излишние изгибы и много неплотностей.

6. Оси мотора и газового компрессора не выверены. Фундаментная плита установлена не горизонтально.

7. То же наблюдается и в установке насосов.

8. В крыльчатке насоса находили куски свинца, занесенные с кислотой из трубопроводов. Это может быть причиной порчи крыльчатки.

9. Доставляемая с заводов-изготовителей аппаратура принимается для установки без проверки документов о сделанных при ее сдаче поверочных испытаниях.

Самые поверочные испытания производятся на площадке в пределах имеющихся для этого средств. Обнаруживаемые при этих испытаниях дефекты устраняются местными средствами не всегда достаточно надежно.

Как правило, заводам-изготовителям не сообщается о тех дефектах, которые были выявлены в изготовленной ими аппаратуре.

Эксплуатация

Отмечаемые в настоящем разделе неправильности ведения технологического процесса также являются результатом наблюдений, приведенных на разных заводах Союза.

Для удобства располагаем их в порядке хода технологического процесса.

1. Неравномерная подача на печи колчедана, неоднородность его состава, неправильный отбор проб.

На большинстве наших заводов подача колчедана на печи производится на узкоколейных или подвесных вагонетках, а иногда и просто на деревянных тачках. Колчедан ссыпается на верхних площадках и оттуда лопатами сбрасывается на нулевой свод печи. Такой способ загрузки всецело зависит от аккуратности стоящего на дежурстве рабочего, и нам приходилось видеть нулевой свод или совершенно обнаженным, или чрезмерно перегруженным колчеданом. Весы для взвешивания колчедана имеются не на каждом заводе, и в этих случаях дозировка колчедана производится на глаз. Суточная проба колчедана отбирается не в герметически закрытую стеклянную банку, а в открытую жестяную коробку, вследствие чего колчедан сильно подсыхает и в таком виде поступает в лабораторию. Самый отбор пробы производится не от каждой вагонетки или тачки, а из какой-либо одной вагонетки и хранится до сдачи в лабораторию.

В результате всего этого концентрация печных газов сильно колеблется. Результаты химических испытаний колчедана являются чисто случайными и ни в какой мере не характеризуют качества прошедшего за сутки колчедана.

Вращение вала печи идет толчками, вследствие неисправности передаточного механизма (скольжение ремня, поломка зубцов шестеренки) или перегрузки сводов колчеданом, шлакования колчедана.

Для предупреждения этого необходимо чаще осматривать передаточные механизмы и смазывать их, осматривать и чистить пересыпные отверстия на сводах печи. Одной из причин шлакования является перегрузка печи колчеданом.

2. Недостаточное охлаждение вала и гребков печей.

Как уже упоминалось выше, наблюдаются случаи установки небрежно изготовленных и плохо собранных вентиляторов, подающих воздух для охлаждения печных валов. Работа их могла бы быть до известной степени улучшена при тщательном уходе за ними, который часто отсутствует.

В результате приходится снижать загрузку печей, а иногда и совершенно их останавливать.

Перегрев валов и гребков наблюдался также и вследствие чрезмерной загрузки печей колчеданом и имел последствием поломку гребков.

Наблюдался случай работы печи при остановленном вентиляторе в продолжение 8 часов на основании того признака, что t° воздуха в верхней части вала была 270° . Прекращение циркуляции воздуха в полости вала при этом не было принято в соображение. В результате — поломка гребка.

3. Выбивание газа через питатель происходит вследствие неправильной установки питателя. Регулирование питателя затруднено, а подчас и невозможно вследствие отсутствия ухода за ним. Подвижные части заржавлены и пригорели. Следует чаще их проворачивать и протирать графитом.

4. Вместо пробки открытый конец гребка заделывается замазкой, которая быстро растрескивается и выпадает. Воздух из гребка выходит в пространство печи, расслабляет газ и является причиной выбивания газа из печи. За гайками стяжного болта недостаточный надзор, болт при разогреве растягивается, и гребки провисают.

5. Результатом неравномерной работы печей является такое снижение t° входящих в электрофильтр газов, что последний приходится выключать, вследствие чего 1-ая промывная башня быстро забивалась пылью.

6. Редкая промывка свинцовых холодильников обуславливает повышение t° орошающей 1-ую промывную башню кислоты до 120° . При таких условиях как насадка башни, так и насосы (из гартблея) быстро приходят в негодность, а также разрушается и распределительная плита.

7. Орошение сушильной башни кислотой крепости до 99—100%, при t° 60—65° обуславливает недостаточную осушку проходящего через башню газа и унос газом трехокиси серы, вследствие чего в компрессоре и асбестовом фильтре наблюдается образование конденсата, разрушающего части компрессора.

Несмотря на то, что воздух для охлаждения мотора компрессора засасывается вне помещения, на обмотках мотора конденсируется кислота.

В случаях загрязненности наружного воздуха следует на всасывающем воздухопроводе устанавливать фильтры.

При работе компрессоров наблюдается перегрев подшипников, причем вкладыши из белого металла плавятся.

Причины: прекращение или недостаточная подача масла вследствие засорения фильтра трубопровода, неисправность масляного насоса, недоброкачественность смазки, прекращение тока охлаждающей воды. Для поддержания исправной работы компрессора следует в точности выполнять прилагаемую к нему инструкцию, а для смазки применять масло указанных в инструкции качеств. Отвод охлаждающей воды следует делать через открытые воронки для возможности контроля.

8. Наиболее существенные неполадки наблюдаются в работе аппаратов контактного узла. Поэтому их мы рассмотрим несколько подробнее.

а) Весной 1931 г. на одном из заводов снижение конверсии было объяснено отравлением контактной массы в обоих конверторах, вследствие чего летом она была заменена свежей, причем в первый конвертор было загружено 4 кг металлической платины, а во второй — 6 кг, т. е. в сумме — на 1 кг больше, чем обычно назначается для одной системы Герресгофф-Байера.

При проверке работы этих аппаратов весной 1932 г. было установлено, что в среднем из 93 кг колчедана получается 100 кг моногидрата. Учитывая влажность колчедана 3% и потерю серы в огарках и промывной кислоте — 4%, можно определить, что конверсия при этих условиях должна дать 90%. При просмотре записей производственного журнала оказалось, что конверсия действительно составляет 87—89%, в соответствии с чем главным местом потерь серы следует считать контактную группу как таковую.

Для установления причины потерь были проверены записи производственного журнала, по которым было установлено, что первый аппарат контактирует 80%, а второй 7%; общее контактирование 86—89%. При этом t° 1-го аппарата была 360—550°, а 2-го аппарата — 440—470°. В виду того, что перепад t° 2 аппарата составлял 30°, следовало ожидать более чем 7% контактирования. Поэтому решено было проверить состояние 2-го теплообменника.

Произведенные с этой целью анализы дали следующие результаты.

°/о конверсии при выходе из 1-го аппар.	°/о конверсии при входе во 2-ой аппарат	°/о конверсии после 1-го аппарата	°/о конверсии 2-го аппарата
77,2	71,8	87,0	15,2
75,7	66,5	87,2	21,3
79,0	70,0	87,0	17,0

Снижение процента конверсии на пути от первого до второго конвертора указывало на то, что 2-ой теплообменник неплотен, при чем образование этих неплотностей следует отнести к тому времени, когда было установлено, что контактная масса второго конвертора отравлена, т. е. к началу 1931 г. Исходя из концентрации поступающего в контактную группу газа, было рассчитано, что на каждые 100 ч. выходящего из 1-го конвертора газа во 2-ом теплообменнике примешивалось 10—20 ч. непрореагировавшего газа вследствие неплотности этого теплообменника.

Таким образом суточная потеря составляет 1,7 т моногидрата с начала 1931 г.

Обращаясь снова к t° входа и выхода газов в конверторах — 360—550° для первого и 440—470° для второго, — мы видим, что по сравнению с нормальной системой Герресгофф-Байера tt° первого конвертора слишком низки, а tt° второго — высоки. Это отклонение от нормы является следствием неправильного распределения катализатора в конверторах.

Второй конвертор при недостатке в нем контактной массы не может давать такого контактирования, чтобы общее превращение достигло 93—94%.

Нам совершенно непонятно, как могло быть принято решение об уменьшении количества катализатора во 2-ом конверторе, так как для такого решения не было никаких оснований.

Таким образом уменьшение количества катализатора является второй причиной плохой работы контактной группы.

б) На некоторых заводах имели место случаи прогара огневого подогревателя. Надо сказать, что имеющиеся в настоящее время на установках подогреватели построены по чертежам фирмы И. Г. Фарбениндустри и не рассчитаны на продолжительную работу, между тем как у нас по ряду причин огневые подогреватели находятся в постоянной работе, тем не менее мы имеем заводы, на которых эти подогреватели работают по два года и не имеют не только прогара, но даже сколько-нибудь заметных неплотностей. Повтому причины прогара следует искать не столько в конструкции подогревателей, сколько в уходе за ними. И действительно, при обследованиях нами были отмечены случаи неправильных показаний термомпар и даже полного их отсутствия. Равным образом отмечены случаи разогрева дымовых газов до 750 и даже до 800°. При таких условиях нет ничего удивительного, если мы имеем образование в подогревателях неплотностей и прогаров. В прилагаемых к каждому проекту инструкциях указывается, что t° дымовых газов в трубе подогревателя следует держать не выше 650°. Почему же приходится доводить ее, как сказано, до 800° С. Причинами этого являются или загрязнение теплообменных труб подогревателя конденсатом и окалиной, вследствие чего понижается коэффициент теплообмена, или неправильное изготовление аппарата на заводах-изготовителях. Нам пришлось видеть доставленный на площадку для установки подогреватель без внутренних решетчатых перегородок, которые были показаны на чертеже.

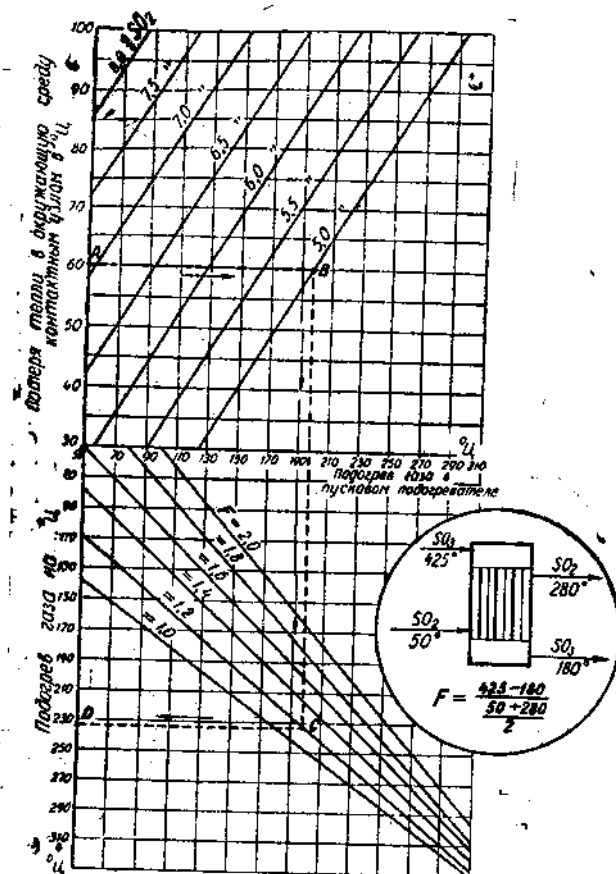


Рис. 1—Диаграмма зависимости потерь тепла на излучение от крепости печных обжиговых газов и эффекта теплообменника

По сделанным инженерами Гипрохима расчетам нормальной потери тепла на излучение всей поверхностью контактной группы, считая и газходы, при изоляции нормального качества потери выражаются в снижении t° на 60° . Величина эта определяется следующим образом: повышение t° газа за счет теплоты реакции при 94% конверсии составляет 200° ; t° же газа, отходящего из 1-го теплообменника 190° . Если принять t° холодного газа, подходящего к 1-му теплообменнику, в 50° , разность составит 140° . Отсюда снижение t° вследствие потери теплоты на излучение составит $200 - 140 = 60^\circ$.

Эта величина выведена при условии нормальной работы теплообменников, зависящей от правильности устройства аппаратов и их чистоты. На прилагаемой диагр. рис. 1 даны кривые зависимости потерь теплоты на излучение от крепости печных газов и работы теплообменников (пример пользования диаграммой см. стр. 335). Из приведенных кривых видно, что при принятой нами изоляции и при

Возможно, что и теплообменники не всегда имеют эти решетки, что также снижает коэффициент теплообмена. Этот дефект, конечно, следует отнести за счет завода-изготовителя. Дефект остается необнаруженным потому, что ни на заводе, ни на площадке аппарата не подвергается осмотру и испытаниям, предусмотренным прилагаемыми к проекту техническими условиями.

в) Вследствие того, что качество тепловой изоляции ни при приеме, ни во время эксплуатации не проверяется, мы всегда имеем повышенный против расчетного коэффициент теплопроводности, а следовательно, и повышенную потерю тепла на излучение.

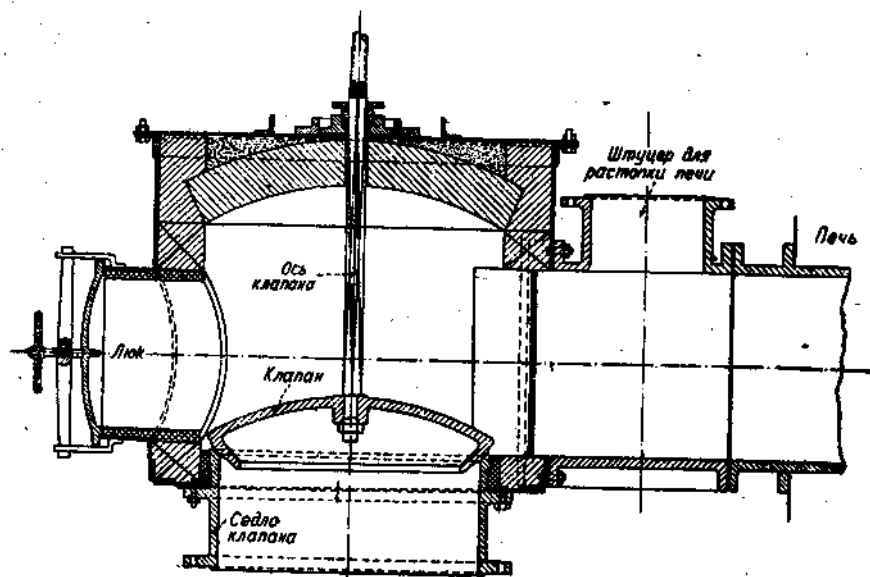


Рис. 2—Клапан к печи. Разрез

исправном состоянии теплообменников требуется работа огневого подогревателя уже при $6\frac{1}{2}\%$ концентрации SO_2 ; между тем нам известны случаи, когда при концентрации в $6,1\%$ SO_2 контактная группа работала без огневого подогревателя.

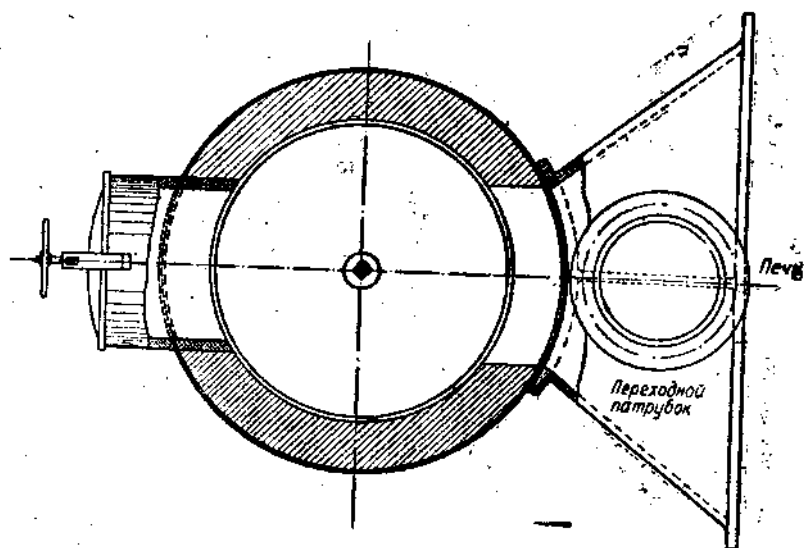


Рис. 2а—Клапан к печи. План

Надо сказать, что предлагаемая диаграмма является первой попыткой уяснить зависимость потерь теплоты от других факторов работы аппаратов контактного узла, и показания ее следует считать лишь приблизительными.

2) Как правило, на всех заводах существует крайний недостаток запасных частей. Список этих частей прикладывается к каждому проекту.

9. Совершенно неудовлетворителен надзор за состоянием вентиляей. Часть их разъедена, вследствие чего они пропускают кислоту. Часть при редком проворачивании в нужный момент отказывается работать. То же самое надо сказать и о задвижках компрессоров.

10. Обслуживание насосов производится небрежно и не отвечает требованиям инструкции. Насосы покрыты грязью, смазка шарикоподшипников редко заменяется свежей. В качестве смазки применяется тавот вместо вазелинового масла. Сальники часто пробиваются вследствие плохого качества набивки, так называемой стандартной, состоящей из промасленного крученого шпагата, а также и неправильной укладки ее. В качестве набивки следует применить пряжу из химически чистого асбеста, пропитанную составом из 60 ч. церезита, 12 ч. графита и 7 ч. вазелина.

Недостаточное охлаждение кислоты также ускоряет износ насосов.

Недостатки проектов

Печное отделение

1. При заполнении бункеров надело, как это и требуется проектом, влажный колчедан слеживается и при высыпании через нижнее отверстие бункера образует своды, вследствие чего дальнейшее движение колчедана прекращается, и для восстановления его своды приходится разрушать железными штангами.

Для предотвращения образования сводов в бункерах следует за проектировать побудитель движения колчедана.

2. Шиберы, отключающие каждую печь от общего газохода, заедаются вследствие заполнения пазов пылью.

Следует заменить шиберы клапанами.

3. Газоходы имеют много отверстий для очистки их от пыли, что затрудняет их обслуживание и является причиной подсосов воздуха.

Считаем, что более целесообразным будет устройство газоходов по схеме, изображенной на рис. 3 и 3а.

Для уменьшения потерь тепла и предохранения от образования мышьяковистого водорода, газоходы следует на всем протяжении футеровать огнеупорным кирпичом.

4. Установка отдельных вентиляторов

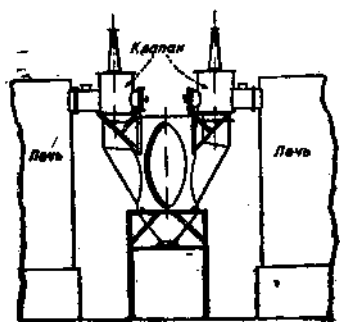


Рис. 3—Эскиз газохода от-печей до электрофильтра. Продольный разрез

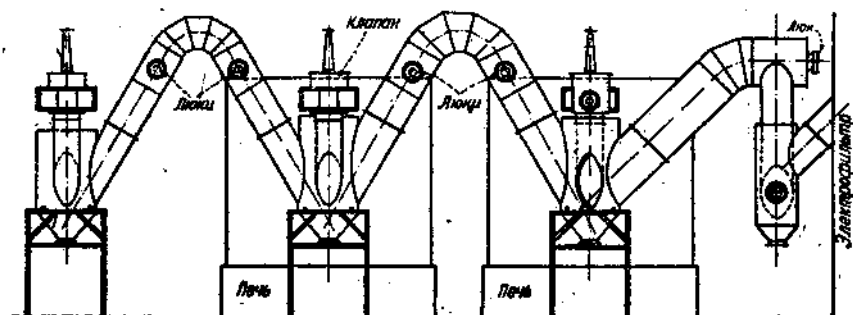


Рис. 3а—Эскиз газохода от печей до электрофильтра. Поперечный разрез

для каждой печи себя не оправдала и в дальнейшем не может быть рекомендована.

К недостаткам этой установки относятся:

а) отсутствие резерва, вследствие чего при остановке вентилятора печь остается без обслуживания, а остановки вследствие недоброкачественности вентиляторов довольно часты;

б) расположение вентиляторов в непосредственной близости печи, а еще хуже под самой печью, обуславливает загрязнение трущихся частей колчеданной или огарковой пылью и ускоряет их износ.

Более рациональной будет установка вентиляторов в отдельном помещении с расчетом резерва, по меньшей мере, в 50%.

5. На большинстве наших заводов выгрузка и отвоз огарка производится вручную, что вызывает целый ряд неудобств: излишняя трата рабочей силы, тяжелые условия работы, распространение газа в рабочем помещении, пыль.

В настоящее время Гипрохимом разработаны разные способы механического удаления огарка: при посредстве (рис. 5 и 5а) транспортеров, гидравлический способ (рис. 4, 4а, 4б),

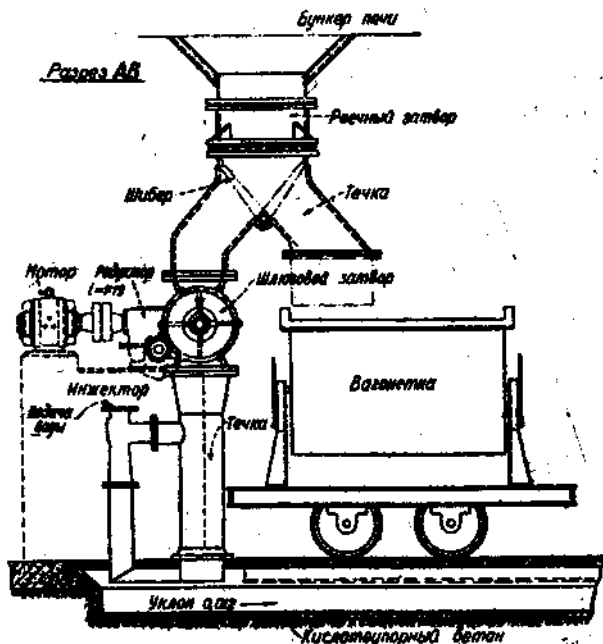


Рис. 4—Гидравлическое удаление огарка. Разрез А—В

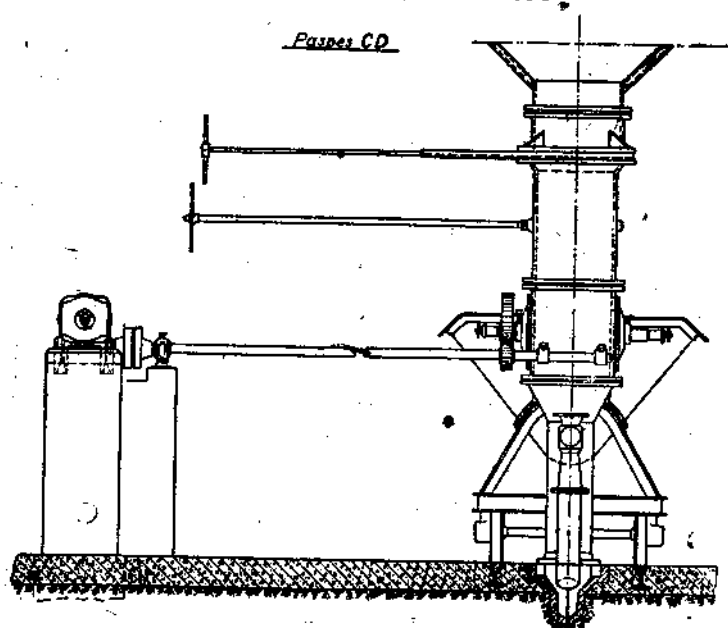


Рис. 4а—Гидравлическое удаление огарка. Разрез С—D

которые и могут быть применены на действующих заводах в зависимости от местных условий.

Вместе с тем необходимо поставить вопрос об утилизации колчеданных огарков, так как дальнейшее накопление их на дворах заводов уже не может быть терпимо.

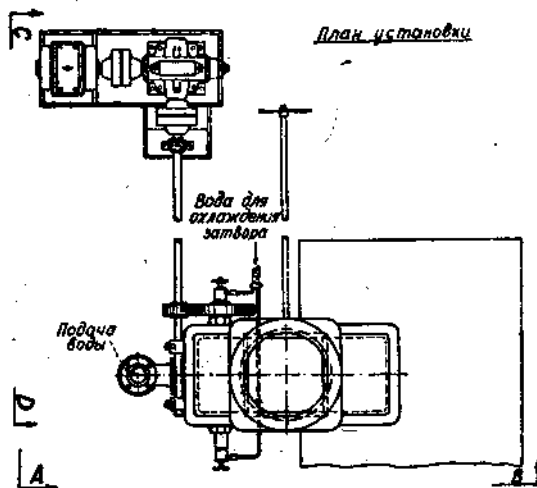


Рис. 4б—Гидравлическое удаление огарка. План установки

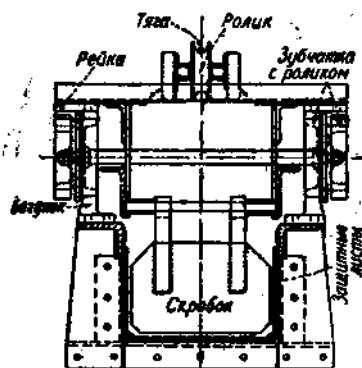


Рис. 5—Вскиз rings для удаления огарка. Поперечный разрез rings по А—В

6. Вследствие неудачной конструкции подпятника печи, подача воздуха для охлаждения вала сопровождается большими сопротивлениями и препятствует интенсификации работы печи.

Следует заменить подпятники новыми, разработанными Гипрохимом (рис. 6) для установок печей.

7. Слишком большое отверстие тарелки питателя печи не дает возможности иметь достаточный колчеданный затвор.

8. Печи не приспособлены для сжигания флотационного и углистого колчедана.

Необходимо устроить на II и III сводах воздушные регистры а также привод к редуктору со ступенчатым шкивом.

9. Бронзовые кольца подпятников быстро изнашиваются, вследствие чего наблюдается осадка вала и гребков.

10. После каждой остановки печей требуется продолжительное время на разогрев электрофильтров до $t^{\circ} 270^{\circ}$ на выходе из аппарата. В течение этого времени электрофильтр не работает, и вся пыль летит в промывные башни, забивая их насадку и загрязняя промывную кислоту.

Необходимо разработать способ более быстрого разогревания аппарата еще до впуска в него печных обжиговых газов.

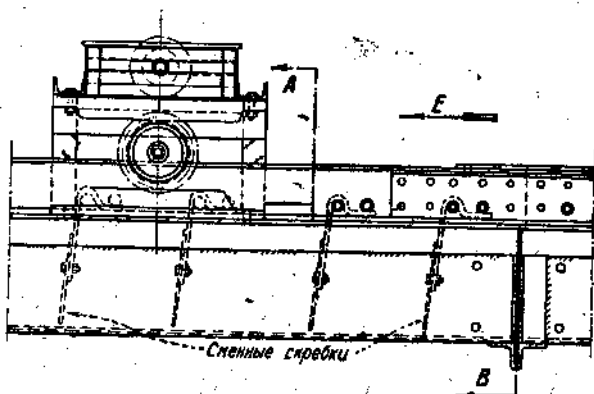


Рис. 5—Эскиз решетки для увеличения отжига из печей

Отделение промывки и очистки газа

1. Конструкция холодильников такова, что оседающая на дне их отгаровая пыль закрывает нижние витки змеевиков и таким образом уменьшает охлаждающую поверхность.

Следует заменить их холодильниками новой конструкции Гипрохима, имеющими под змеевиками свободное пространство для приема осадка.

2. Орошение промывных и сушильных башен следует производить при посредстве механического распылителя (рис. 7 и 7а), не боящегося засорения и дающего тонкое и равномерное распределение кислоты по поверхности насадки.

3. Установленные асбестовые фильтры-маслоотделители имеют тот основной недостаток, что смена асбеста очень затруднительна.

Взамен этих фильтров можно предложить фильтры американского

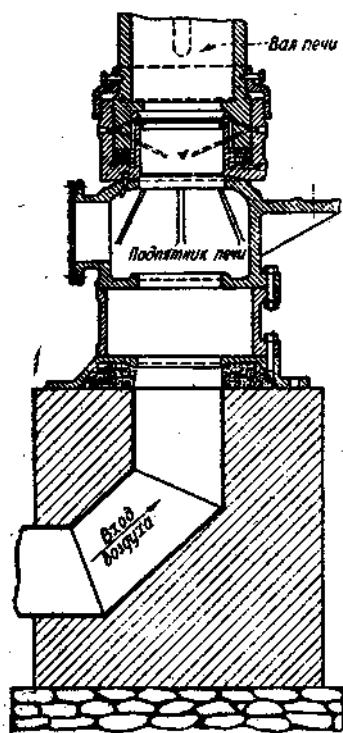


Рис. 6—Схема подъемника и шнека установившимся печам

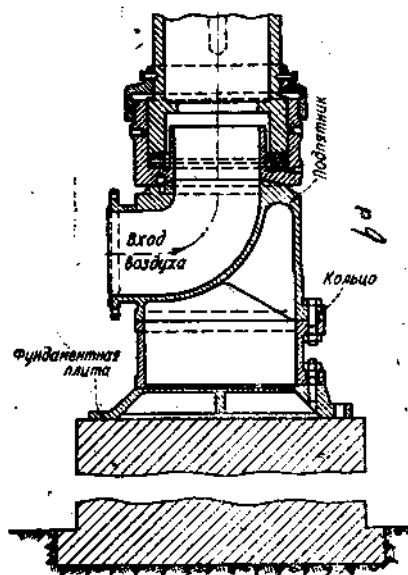


Рис. 7—Механический распределитель кислоты

типа с кварцевой насадкой или фильтры с выдвижными полками) (рис. 8).

4. Имеющиеся на установке после сушильной башни громоздкие и дорого стоящие брызгоуловители следует заменить более компактными и дешевыми аппаратами, отличающимися от указанных на рис. 8 маслоотделителям наличием слоя кварца в нижней части аппарата.

5. Имеющиеся на установках огневые подогреватели построены по чертежам И. Г. Фарбендустрии и не рассчитаны на продолжительную работу. Между тем, по ряду причин, изложенных выше, на большинстве заводов подогреватели находятся в непрерывной работе. Кроме того, при переходе на работу с ванадиевыми катализаторами нам понадобится доводить проходящие через подогреватель печные обжиговые газы до $t^{\circ} 470^{\circ}$, что при настоящей конструкции подогревателей является неосуществимым. Поэтому нам необходимо запроектировать аппарат, более устойчивый против действия высоких t° и более пригодный для продолжительной, непрерывной работы.

В качестве такого аппарата может быть рекомендован тот же подогреватель фирмы И. Г., но с утолщенными теплообменными трубами и с установкой компенсатора на обычайке (рис. 9) или же подогреватель с U-образными свободно удлиняющимися трубами (рис. 10).

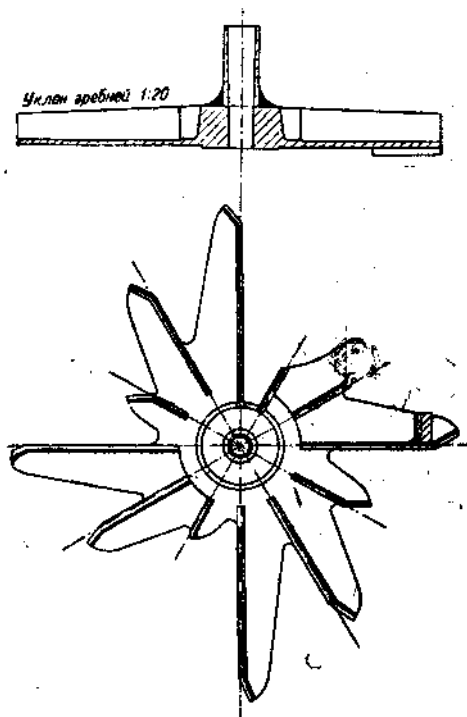


Рис. 7а—Механический распылитель кислоты

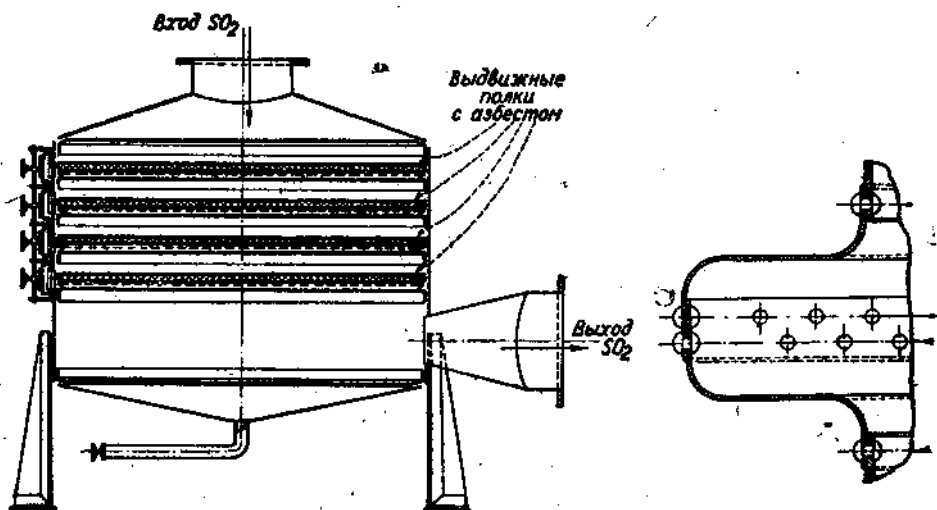


Рис. 8—Маслофильтроотделитель

Рис. 9—Компрессор

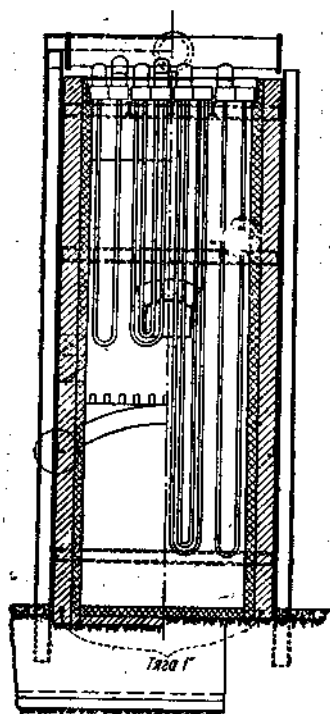


Рис. 10—Пусковой подогреватель с U-образными трубами

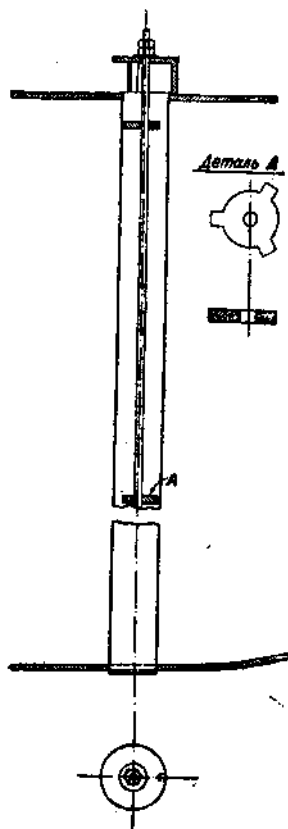


Рис. 11—Эскиз приспособления для улучшения теплопередачи в 1-м теплообменнике

Кроме того, в целях получения возможности регулировать тягу дымовых газов из топки подогревателя желательно установить дымсос.

6. Теплообменники, также как и огневые подогреватели, расстраиваются в местах развальцовки теплообменных труб.

Для предохранения их от этой порчи можно рекомендовать устройство компенсаторов на обичайке, аналогично пусковому подогревателю.

Кроме того, вследствие образования на поверхности теплообменных труб окалины, эффект работы аппарата уменьшается, и теплота отходящих газов используется неполностью. Независимо от этого, при слабой концентрации газа поверхность теплообменников вообще является недостаточной.

Необходимо испытать приспособление (рис. 11) для улучшения теплопередачи.

Следует увеличить поверхность 1-го теплообменника на 20%.

7. Для облегчения работы огневого подогревателя, особенно при загрузке конверторов ванадиевой массой, следует сделать перегруппировку аппаратов контактной группы, как это показано на рис. 12.

При таком расположении аппаратов мы имеем возможность печные обжиговые газы из подогревателя передать в первый конвертор на самом коротком расстоянии при минимальной потере тепла. Количество вентилей при этом остается то же самое, а управление работой аппаратуры делается более гибким, так как мы получаем возможность делить печные газы на два потока: один направлять в огневой подогреватель, а другой — в 1-ый теплообменник. Это дает возможность иметь в 1-ом теплообменнике более высокую разность t° для встречающихся газов и, следовательно, лучший коэффициент теплообмена, и разгружает работу огневого подогревателя.

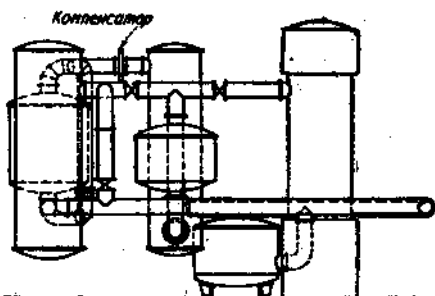


Рис. 12 — Новая установка аппаратуры контактного узла

Организация производства

Из перечня эксплуатационных недочетов видно, что большинство из них является прямым следствием плохой организации производства.

Еще в 1931 г. в передовой статье журнала „Химстрой“ дано подробное описание постепенного разрушения аппаратуры и упадка работы на одном из наших заводов контактной серной кислоты

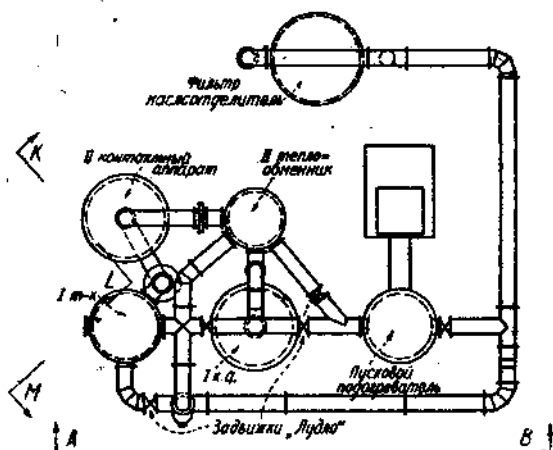


Рис. 12а — План.

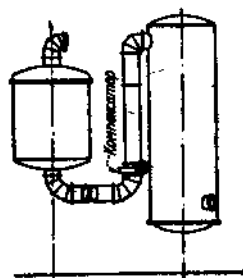


Рис. 12б — Разрез по KLM

Рис. 12а и 12б — Новая установка аппаратуры контактного узла

исключительно вследствие неорганизованности обслуживающего персонала.

За последнее время многое сделано в части овладения техническим процессом, но в области организации работ достигнуто мало.

На сегодня мы имеем недостаточный надзор за аппаратурой со стороны механической части и несвоевременный ремонт. Приходится отмечать запущенное состояние насосов, вентиляторов, переносных механизмов.

Наряду с этим мы встречаемся и с раздутыми штатами на заводах.

Основными организационными недочетами следует считать следующие:

- 1) отсутствие четкой системы управления;
 - 2) отсутствие четко фиксированных прав и обязанностей административно-технического персонала;
 - 3) отсутствие технического архива, накапливающего производственный опыт;
 - 4) отсутствие письменного режима работы аппаратуры;
 - 5) отсутствие цеховых записей, отражающих недочеты в работе и их причины;
 - 6) неправильное и нечеткое представление об узких местах и недочетах в работе;
 - 7) отсутствие сведений о типичных недочетах с указанием их причин, последствий и мер для устранения;
 - 8) отсутствие учета и анализа узких мест и недочетов в работе.
- Устранение указанных недочетов возможно при систематическом обследовании и изучении производства.

Выводы

1. Изготовление аппаратуры на заводах-изготовителях производится без контроля.

Необходимо при сдаче цехам готового изделия составлять на него акт при участии представителя от заказчика.

2. Монтажные организации при приеме аппаратуры для установки должны требовать представление приемного акта о проверке и испытании каждого аппарата.

3. Основные причины, снижающие производительность установок, лежат в недостаточной подготовке обслуживающего персонала.

Особенно плохо поставлено дело надзора за механической частью завода. Необходима периодическая посылка технического персонала на другие заводы для установления живого обмена опытом.

4. Организационные формы управления имеют много недочетов и являются также важнейшей причиной низкого использования основного и оборотного капитала. Для придания стройности системе управления необходимо обследование каждого производства в отдельности.

Программа обследования и система управления должны быть проработаны в центральном руководящем органе.

5. Для бесперебойной работы аппаратуры и своевременного ремонта ее необходимо иметь на складе достаточное количество запасных частей.

Хранение и развал колчедана

Поступающий на производство колчедан загружается в склад (а также и распределяется по площадке склада) вручную из железнодорожных вагонов или из открытых платформ. Разгрузка склада и подача колчедана в размольное отделение производится по узкоколейке опрокидной вагонеткой. Отсутствие механизации, разгрузки вагонов имеет следствием излишний простой жел.-дор. состава и увеличение тяжелой работы (особенно при смерзшемся флотационном колчедане).

Выгрузка из вагонов может быть механизирована путем применения механической лопаты (конструкция которой должна учитывать истирающую способность колчедана, большой объемный вес и возможность попадания крупных кусков колчедана). Для разогрева смерзшегося флотационного колчедана следует предусматривать устройство отапливаемого помещения, а также приспособления для ввода горячего воздуха непосредственно в вагоны.

Отсутствие механизации загрузки склада имеет следствием хранение колчедана вблизи мест выгрузки, что при часто встречающихся открытых стенах склада подвергает его действию неблагоприятных атмосферных условий.

Кроме того, площадь склада плохо используется вследствие незначительной высоты слоя колчедана, обусловленной ручной работой.

Установленные на ряде заводов передвижные ленточные транспортеры себя в работе не оправдали, вследствие большой громоздкости, неудобства работы с ними и частой порчи резинового лент.

Вопрос о характере механизации склада должен решаться в каждом отдельном случае, исходя из потребных запасов сырья и местных условий.

Мы считаем наиболее рациональным переход к складам грейферного типа (рис. 13), непосред-

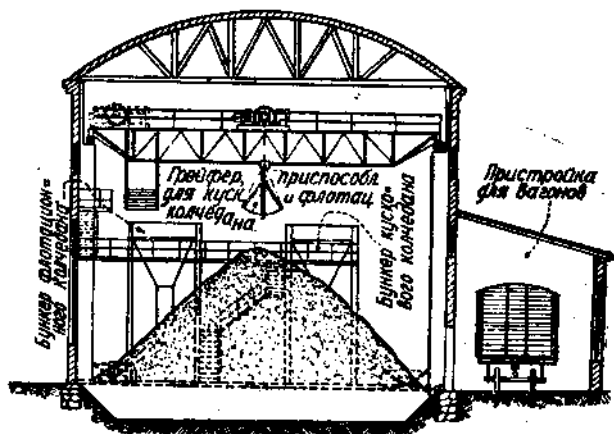


Рис. 13 — Эскиз склада кускового и флотационного колчедана

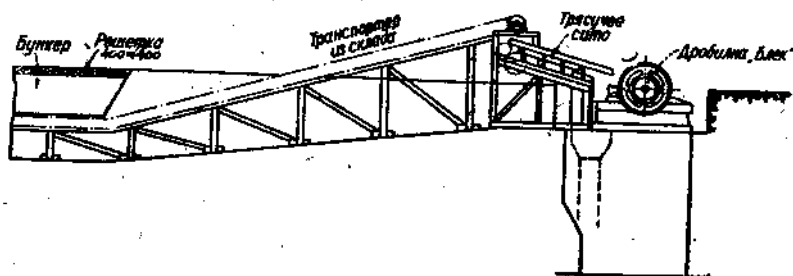


Рис. 14 — Схема подачи колчедана к дробилке „Блек“

ственно примыкающим к размольному отделению. Разгрузка вагонов на таком складе производится посредством механической лопаты через ряд раздвижных дверей.

Во избежание неблагоприятных атмосферных условий железная дорога проходит рядом со складом в закрытой со всех сторон пристройке. Для разогрева смерзшегося флотационного колчедана предусмотрена возможность подвода горячего воздуха в вагоны.

Конструкция грейферного крана специально должна быть приспособлена для работы на флотационном и кусковом колчедане. Грейфер производит как загрузку склада, так и разгрузку его, подавая кусковой колчедан в размольное отделение, а флотационный и дробленый колчедан в бункера подвесной электродороги.

Существующая в настоящее время ручная подача колчедана к дробилке приводит к неравномерному поступлению колчедана к ней и, как следствие, к работе дробилки вхолостую, что понижает производительность размольного отделения.

Здесь также сказывается отрицательное влияние отсутствия кольцевого пути на линии подачи сырья и сильная теснота в расположении аппаратуры размольного отделения.

Для смягчения этого явления надо осуществить подачу колчедана к уже установленным дробилкам ленточным транспортером (рис. 14).

Постройка деревянных складов, открытых со стороны железной дороги, не является рациональной (особенно при хранении сухих флотационных хвостов), и склады необходимо строить защищенными со всех сторон, устраивая в местах разгрузки вагонов ряд раздвижных дверей, открываемых изнутри склада.

Неполадки в работе размольного отделения служат часто причиной перебоев в подаче сырья к печам и, как следствие этого, — нарушение правильности технологического процесса системы Герсгофф-Байера.

Аварийность в работе размольного отделения вызывается ниже-следующими основными моментами.

Дробилка „Блек“

а) Щеки дробилки служат весьма непродолжительное время, что объясняется плохим качеством стали (сталь поддается напильнику

и зубилу). Износ щек происходит неравномерно по ширине (сильнее всего изнашивается середина), поэтому к концу срока службы щеки дробилки пропускают крупные куски (до 150 мм).

б) Наблюдались случаи износа мест соприкосновения подвижной щеки и шатуна „Блека“ с распорными досками.

а) Пружины „Блека“ часто оказываются слабыми.

г) Часто наблюдаются случаи нагревания подшипников, вследствие неправильной установки и замерзания тавота в масленках.

д) Расположение „Блека“ ниже уровня земли чрезвычайно затрудняет его обслуживание и ремонт. „Блек“ необходимо устанавливать выше уровня земли и предусматривать устройство кошки для удобства и быстроты ремонта.

е) Для достижения бесперебойной работы размольного отделения следует предусматривать установку не одной, а двух дробилок.

Грейфер должен подавать колчедан из склада в бункер 1-й дробилки (грубого дробления), откуда он цепным питателем (обеспечивающим равномерность подачи) подается в пасть дробилки.

Щеки дробилки устанавливаются на расстоянии 90—100 мм. После 1-го дробления колчедан по наклонному транспортеру подается на тряпучее сито, отсеивающее материал менее 40 мм и равномерно подающее более крупные куски во 2-ой „Блек“ (среднего дробления), у которого раствор щек 20—30 мм.

В настоящее время в дробилку загружается смесь как мелкого (не нуждающегося в дроблении), так и крупного колчедана. Это происходит потому, что установленная у „Блека“ в целях отсева мелкого колчедана решетка себя не оправдала, вследствие частого забивания ее колчеданом.

Преимущество указанной схемы питания и установки „Блеков“ по сравнению с существующей следующее:

- 1) механизированная подача сырья;
- 2) резерв на случай порчи одного из „Блеков“;
- 3) уменьшение раствора щек дробилки до 20—30 мм (против 30—60 мм) предохраняет от возможности попадания в вальцовку кусков колчедана более 30 мм, т. е. создает условие безопасности работы вальцов;
- 4) равномерность питания.

Во избежание поломки и забивания дробилки, следует особо подчеркнуть необходимость тщательного ухода за машиной (особенно опасно попадание кусков металла) и равномерности питания.

Вальцевая дробилка

а) Наблюдаются случаи преждевременного износа бандажей вальцов. Причины заключаются в попадании в вальцевую дробилку крупных кусков колчедана (установленная контрольная решетка работает плохо и часто забивается колчеданом) и в отсутствии питателя.

Установленные питатели барабанного типа работают неудовлетворительно из-за заклинивания колчедана между шибером питателя и барабаном, и потому приходится работать без них.

Отсутствие же питателя влечет за собой неравномерный износ вальцев, причем часть материала просыпается мимо неподвижного вальца.

Часто имеет место превышение числа оборотов ($\sim 10\%$) неподвижного вальца относительно подвижного, что тоже способствует износу бандажей.

б) Смена бандажей сильно затруднена конструкцией самой вальцевой дробилки, допускающей смену бандажей лишь после разборки почти всей машины.

Установленные питатели необходимо заменить питателями лоткового типа, более надежными в эксплуатации.

Грохот

Частой причиной остановки размольного отделения служит неисправная работа грохота.

а) Первоначально наблюдалось, что большая часть мелочи ($\sim 50\%$) не проходила через сито, а поступала в вальцевую дробилку. Это устраняется рассверловкой отверстий сита частично до 14 мм ($1/2$ длины грохота) и частично до 12 мм ($2/3$ грохота).

б) Конструкция грохота с наклонно установленным валом, передающим большую часть нагрузки на торцевой подшипник, неудачна, так как вызывает быстрый износ последнего, износ вала, а главное — ролика у бандажа. Это влечет сильную вибрацию грохота вместе со строительной конструкцией площадки. Бандажи грохота часто ломаются. Стойка под упорный подшипник слаба. Следует предусмотреть надежные опоры, не связанные со стенами.

Течки

Течки в размольном отделении имеют многочисленные неисправности и отверстия, что вызывает сильное пыление.

Расположены течки очень полого, что приводит к забиванию их коаледаном. Следует выполнять течки из железа толщиной 5—6 мм, с возможностью легкой смены нижней стенки.

Изнутри течки можно обложить досками или предусмотреть резиновую прокладку на нижней стенке.

Отдельные участки следует соединять между собой фланцами (на прокладках), соединенными болтами. Углы наклона течек должны быть 50—60°.

Элеваторы

Элеваторы являются самым слабым местом в работе размольного отделения. Конструкция элеваторов совершенно не соответствует их назначению. Ковши сделаны из тонкого (2—3 мм) железа. Цепи ($1/2"$, $5/8"$) быстро растягиваются, соскакивают со звездочек и рвутся.

Ковши быстро приходят в негодность, и их часто меняют.

Запор между кошухом и боковой стенкой ковша слишком мал, — попадающие в этот зазор куски коаледана заклиниваются и нарушают работу элеватора.

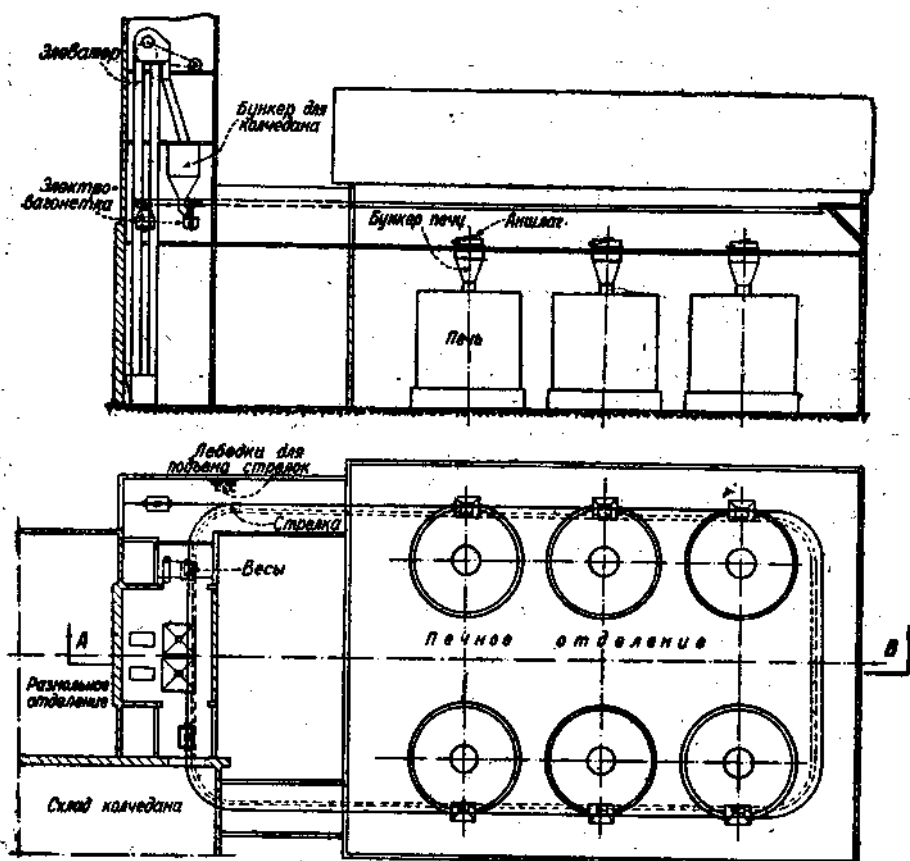


Рис. 16 — Электро-подвешенная дорога для подачи колчедана из размольного отделения к печи

Наблюдаются случаи, когда элеватор работает сам на себя.

Все это объясняется отсутствием специальной конструкции элеватора, приспособленной к работе на кусковом и флотационном колчедане.

Установка элеваторов в яме глубиной в 5 м является мало удачной как в смысле обслуживания, так и вследствие появления грунтовой воды.

Наличие одного элеватора не обеспечивает бесперебойную подачу колчедана в печное отделение, совершенно необходима установка второго (запасного) элеватора.

Следует отметить, что установка мотора в пыльном помещении неудачна, мотор следует вынести в отдельную чистую пристройку. В строительной части следует перейти к железобетонным конструкциям площадок.

Подача колчедана в печное отделение

Транспортировка колчедана из размольного в печное отделение осуществляется различными способами (ручная подвесная вагонетка, по узкоколейке, тачками, транспортерами и т. д.).

Выбор рациональной схемы должен решаться в каждом отдельном случае в зависимости от мощности установки и местных условий.

По нашему мнению, следует перейти к электрической подвесной дороге, при которой разгрузка вагонеток в бункер любой печи происходит автоматически на ходу и регулируется положением аншлага. Во избежание каких-либо аварий электро-подвесной путь блокируется.

Опыт работы на системе Геррестгофф-Байера показал, что подача колчедана вручную влечет за собой неравномерность поступления сырья в бункера печи, вплоть до отсутствия его на верхнем подсушивающем своде. Кроме того, затруднено взвешивание колчедана. Подвесная электро-дорога полностью разрешает все эти вопросы.

Большой интерес представляет пневматический метод транспортировки колчедана, к сожалению, мало разработанный. Вопрос о пневматической транспортировке будет освещен отдельно.

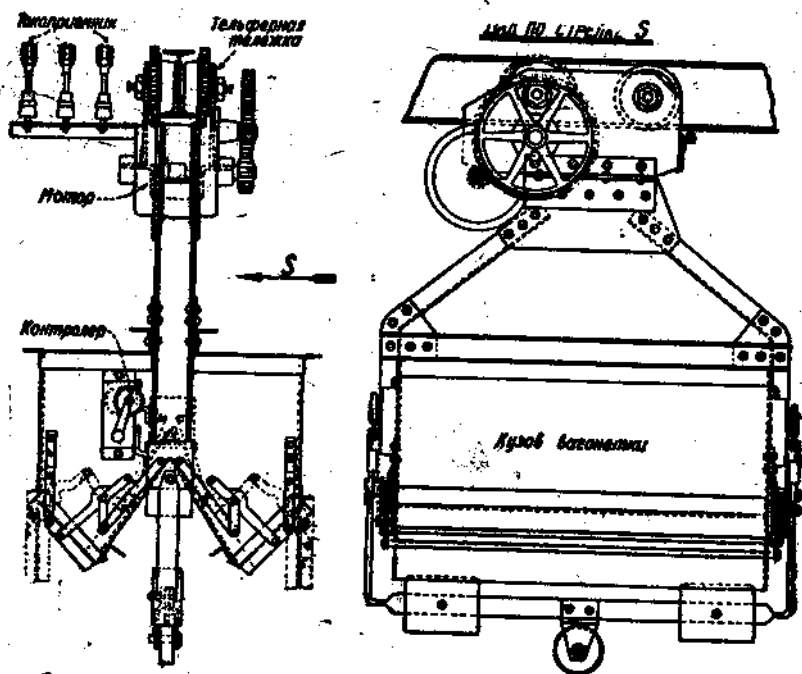


Рис. 16 — Электро-подвесная тележка

Пример пользования диаграммой (рис. 1, стр. 318)

На сколько °С нужно подогревать 50% газа при потере в окруж. среду 60°. От точки *A* (координата 60°) проводим горизонтальную линию до пересечения с прямой 50% SO_2 точки *B*. Из точки *B* опускаем вертикаль до пересечения с прямой *F*, например *F*=1,2 — точка *C*. Из точки *C* налево проводим горизонтальную линию до пересечения с осью координат. Получаем искомую точку *D*, равную 234 (по данным Розенкнопа и Хавадова).

Примечание

F — эффект работы
1-го теплообменника

$$F = \frac{\text{прирост температур в теплообменнике}}{\text{среднюю разность } t-r \text{ в теплообменнике}}$$

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
К. М. Малин. — Технические проблемы сернокислотной и серной промышленности в свете решений XVII съезда ВКП(б)	3
С. Я. Штрум. — Сырье для серной кислоты	17
М. А. Менковский, А. Г. Риттер и Н. А. Шептунов. — Сера из самородных руд	81
Г. О. Нусинов. — Регенерация серы при коксовании и газификации угля	119
С. Г. Аронов. — Получение серы из коксовых и других промышленных газов	137
И. Б. Маркин и М. А. Гольдфлам. — Использование углеродистых пиритов для производства серной кислоты	149
М. Н. Второв и Н. И. Смыслов. — Сжигание углеродистого колчедана в механических печах	177
Н. П. Сосновский. — Сжигание флотационного колчедана в расплавленном состоянии	219
В. Ф. Постников, Т. И. Кукин и А. Х. Бронников. — Получение SO_2 и цемента из гипса с добавкой угля и колчедана	227
Р. W. Adams. — Абсорбция сернистого ангидрида водой	263
Г. С. Дурасси К. И. Большаков. — Ванадий в роли катализатора при производстве серной кислоты	275
И. Кричевский, Ф. Ивановский и Е. Татиевская. — Лабораторное изучение процесса абсорбции серного ангидрида серной кислотой в скруббере	285
К. И. Большаков и М. А. Гурфинкель. — Опыт обследования сернокислотных контактных установок системы Герресгоф-Байера	311

Редактор Е. И. Шур

Сдано в набор 23/XI 1934 г.

Уполномоченный Главлита № В-27550

Форм. бумаги 62 × 94. Кол. бум. листов 10^{1/2}. Кол. авт. листов 26. Кол. экз. в 1 б. л. 44000

Техн. редактор М. Н. Карпушко и Е. Я. Эранк

Подписано в печать 17/XI—1935 г.

Тираж 3050 экз. Заказ № 4900

Тип. им. Володарского, Ленинград, Фонтанка, 57