

06/25

1173

8838

Проф. д-р И.Н. УЗЬМИНЫХ

Д В Д

ИНТЕНСИВНЫЙ БАШЕННЫЙ СЕРНОКИСЛОТНЫЙ ПРОЦЕСС

ГОИТИ—НИИП—СССР
СВЕРДЛОВСК 1939 МОСКВА

661.25

И 43

М А Й 1957

Т Р У Д Ы
Уральского научно-исследовательского химического института
У Н И Х И М

Выпуск четвертый

РЕСПУБЛИКАНСКАЯ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ
БИБЛИОТЕКА БССР

660
И 13
661.2
И 43

Профессор, доктор технических наук
И. Н. КУЗЬМИНЫХ,
Е. В. ЮШМАНОВ, Э. Я. ТУРХАН,
Е. И. СУРКОВ

Д Е П

ИНТЕНСИВНЫЙ БАШЕННЫЙ СЕРНОКИСЛОТНЫЙ ПРОЦЕСС

РЕСПУБЛИКАНСКАЯ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ
БИБЛИОТЕКА БССР

46185

РЕСПУБЛИКАНСКАЯ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ
БИБЛИОТЕКА БССР

1989, 16.08

РЕСПУБЛИКАНСКАЯ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ
БИБЛИОТЕКА БССР



РЕСПУБЛИКАНСКАЯ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ
БИБЛИОТЕКА БССР

А. С. П...
Инв. №...

148 - 5

ГОСУДАРСТВЕННОЕ
ОБЪЕДИНЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
СВЕРДЛОВСК — МОСКВА

1939

ПРЕДИСЛОВИЕ

Советский Союз является единственной страной в мире, где башенный способ производства серной кислоты за последние 10 лет получил очень широкое распространение.

Первая башенная система у нас была пущена в 1927 г., а в 1935 г. этим методом было получено уже 54 % всей серной кислоты по Союзу. В настоящее время башенные системы дают около $\frac{2}{3}$ всей продукции серной кислоты.

Такой колоссальный размах в развитии башенного способа в Союзе обусловлен в первую очередь тем, что этот способ имеет по сравнению с камерным способом более индустриальный характер. Он позволяет компактно строить производственные единицы весьма большой мощности, что при крупном размахе индустриализации в СССР имеет существенное значение. Башенный способ позволяет вполне рентабельно утилизировать отходящие в серную кислоту газы цветной металлургии. По своей крепости ($\sim 59^\circ \text{Bé}$) продукция башенных систем вполне удовлетворяет запросам таких крупных потребителей серной кислоты, как туковая промышленность (суперфосфат, преципитат, сульфат-аммоний) и металлургия (травка изделий перед лужением, цинкованием, хромированием и т. п.). Продукция башенных систем перевозится в обычных железнодорожных цистернах. Таким образом, если к серной кислоте не предъявляется особых требований (в смысле крепости или чистоты), башенный способ является наиболее удобным, наиболее рентабельным способом массового производства серной кислоты.

Первые башенные системы в СССР давали съём $20 \text{ кг H}_2\text{SO}_4$ на 1 м^3 объема системы в сутки. Теоретическая сторона производства была тогда неясной, неизученной, а потому работа башенных систем и их развитие базировались на чисто эмпирических представлениях. Начиная с 1930 г. в СССР был проведен ряд обширных лабораторных исследований и заводских опытов, которые подвели под башенный процесс солидную теоретическую базу и обнаружили в этом способе крупнейшие неиспользованные резервы мощности. Оказалось, что башенный процесс в том виде, как он пришел к нам из-за границы, включает в себе ряд существенных дефектов. В феврале 1936 г. нарком Г. К. Орджоникидзе поставил перед советскими химиками задачу — поднять съём до 60 кг/м^3 . Несмотря на то, что стоявшие у руководства химией враги неслучайно вредили делу интенсификации башенных систем, к концу 1937 г. это задание было выполнено несколькими заводами даже с превышением. Сегодня отдельные предприятия уже довели съём до $70\text{—}100 \text{ кг/м}^3$, и это еще не предел, — так велики резервы башенного процесса.

Обобщив весь накопленный в СССР производственный и опытный материал по башенному процессу, мы в состоянии сегодня сконструировать башенную систему со съемом $200\text{--}250\text{ кг/м}^3$, при чем и по прочим своим показателям такая система может оставить далеко позади обычные нормы практики: поверхность охлаждения, вместо обычных $10\text{ м}^2/\text{т}$, может быть уменьшена до $3\text{--}5\text{ м}^2/\text{т}$; кислотооборот, обычно равный $60\text{--}70$ -кратному, может быть также снижен примерно вдвое; свинец может быть почти целиком заменен железом и чугуном. В результате проведенных работ сегодня четко видны также пути и к тому, чтобы башенные системы при любом съеме расходовали не более 10 кг HNO_3 на $1\text{ т H}_2\text{SO}_4$. Башенные системы могут быть приспособлены для выпуска продукции в виде крепкой серной кислоты ($90\text{--}92,5\%$ H_2SO_4).

Интенсификацию башенных систем можно осуществлять различно — с различным расходом азотной кислоты, с различной степенью совершенства в организации самого технологического процесса. Задача — дать, наряду с количеством, и высокое качество работы — в широкой заводской практике пока еще не выполнена, хотя к этому есть все возможности. Сернокислотные заводы имеют в настоящее время четкие указания теории о том, как осуществлять интенсификацию без повышенного расхода азотной кислоты, однако, эта теория не нашла еще надлежащего отражения в работе наших башенных систем, поскольку на практике расход HNO_3 нередко достигает $20\text{--}30\text{ кг/т}$.

Цель настоящей книги — дать четкое изложение современного состояния теории башенного процесса и вслед за тем — обосновать вытекающие отсюда конкретные мероприятия по улучшению работы наших сернокислотных заводов. «Без революционной теории не может быть и революционного движения» (Ленин) во всех областях жизни, науки, техники. Такая революционная (т. е. подлинно научная) теоретическая база в башенном производстве серной кислоты имеется. И чем скорее она дойдет до заводов, чем скорее она вытеснит собой эмпирический, а потому — не всегда прогрессивный подход к производству, тем смелее и увереннее пойдет дальнейший технический прогресс в сернокислотном деле.

В основном настоящая книга написана по материалам лабораторных исследований и заводских опытов Уральского научно-исследовательского химического института, которые проводились в $1933\text{--}1937$ гг. В этом смысле настоящая работа является отчетом Унихима о его деятельности по башенному способу, почему книга и выпускается как выпуск трудов Унихима.

Книга рассчитана на всех квалифицированных работников сернокислотного дела — инженеров, техников, исследователей, стахановцев, студентов.

Перечень цитированной литературы приведен в конце каждой главы. В конце книги дан список опубликованных работ Унихима по вопросам теории и практики нитрозного процесса.

Профессор И. Кузьминых

Октябрь 1938 г.

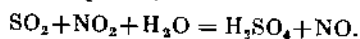
ГЛАВА I

ТЕОРИЯ ПРОЦЕССА ПЕРЕРАБОТКИ SO_2

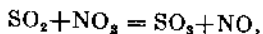
При теоретической характеристике продуцирующей зоны башенных систем в первую очередь должен быть решен вопрос о том, в какой фазе (газовой или жидкой) идет переработка SO_2 , а затем, как зависит скорость этого процесса от факторов, имеющих место в башнях, т. е. от температуры, крепости (по Боме) орошающих кислот, их нитрозности, скорости газа и плотности орошения.

Вопрос о механизме превращения SO_2 в H_2SO_4 является наиболее неясным в теориях камерного и башенного процессов, число которых, как известно, весьма велико. Многие теоретики [Э. Берль (1), В. Мюллер (2), Л. Шеге (3) и др.] считали газовую реакцию между SO_2 и окислами азота мало вероятной; по их мнению, превращение SO_2 в H_2SO_4 не только в башнях, но и в камерах идет в жидкой фазе. Теория Лунге-Берля (4) гласила, что все окислительные реакции, включая и окисление NO кислородом газа, идут на поверхности жидкой фазы.

А. Грэр (5), следуя Берцелиусу, изображает переработку в виде тримолекулярной газовой реакции:



По В. П. Залесскому (6), не только в камерах, но и в башнях окисление SO_2 идет преимущественно путем газовой реакции:



с последующей абсорбцией SO_3 жидкой фазой. Прямых экспериментальных доказательств в пользу этой схемы, опубликованной еще в 1908 г., однако не было приведено. По наблюдениям Г. Лунге (7) и М. Боденштейна (8), SO_2 и NO_2 в отсутствие паров воды в реакцию не вступают. Поэтому схема Залесского, несмотря на всю ее простоту и логичность, не находила себе признания даже в отношении переработки SO_2 в камерах. О том, что с термодинамической точки зрения эта реакция вполне возможна, свидетельствуют расчеты М. Матсуи (9), который показал, что при температурах 50—100° почти весь SO_2 по этой реакции должен переходить в SO_3 .

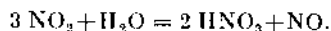
В известных работах жевевских химиков — Бринера, Россиньоля (10), Виттерли (11) — опыты по окислению SO_2 окислами азота проводились так, что отсчеты начинались лишь с того момента, как стенки реакционных сосудов покрывались слоем серной кислоты.

Таким образом, эти результаты не дают указаний к выяснению механизма превращения SO_2 в H_2SO_4 . К тому же газовая смесь в этих опытах содержала O_2 , и на их результаты влияла не только реакция переработки SO_2 , но и обратное окисление NO в NO_2 , что совсем затемняло картину процесса.

Изучение процесса переработки SO_2 в газовой фазе

Для выяснения той роли, которую играют в кислотообразовании в отдельности газовая и гетерогенная реакции, достаточно знать скорость одной из этих реакций. В лабораторных условиях нельзя получить надежных данных о действительной скорости заводских гетерогенных процессов, так как в небольшом приборе нельзя воспроизвести режим движения газа и жидкости, имеющийся в заводских аппаратах. Зато это вполне осуществимо в отношении гомогенных газовых реакций.

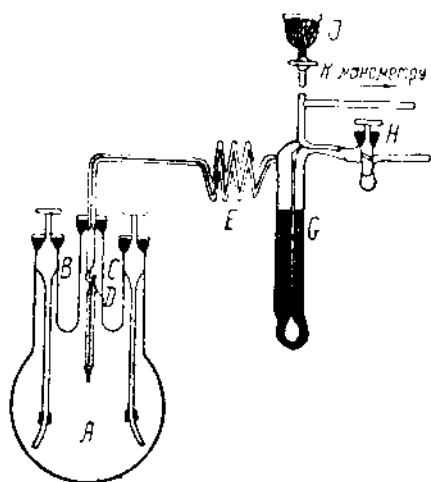
В этом направлении мы¹ прежде всего произвели проверку, не состоит ли процесс переработки SO_2 в первую очередь в реакции между NO_2 и парами воды. В литературе встречаются указания на то, что окислы азота и пары воды могут реагировать по уравнению:



при чем Бердик и Фрид (12), изучая равновесие между окислами азота и водными растворами HNO_3 , определили величину константы этого равновесия. Реакция идет с уменьшением объема: из 4 объемов получается 3, а если вести наблюдения в присутствии кислорода, то объем должен уменьшиться в отношении 7 : 4. Учитывая это, мы воспользовались в своей работе статическим (манометрическим) методом исследования (фиг. 1). Для опытов служила трехгорлая стеклянная

колба емкостью $\sim 1,4$ л, боковые горла которой B и C были закрыты припаянными пробками с длинными окончаниями. К ним прикреплялись стеклянные ампулы с навесками жидкой двуокиси азота и воды. Длинным капилляром E колба A была соединена с U-образным сосудом G с ртутью, игравшим роль нуль-инструмента. Прибор находился в воздушном термостате.

В начале опыта высушенная колба продувалась компактным воздухом, влажность которого была заранее известна. Затем в колбу помещались ампулы с NO_2 и H_2O , и после создания в колбе желаемого разрежения (300 — 400 мм рт. ст.) кран H закрывался. При достижении в системе постоянной температуры (обычно 70°C), поворотом одной из про-



Фиг. 1. Прибор для изучения реакции между NO_2 и H_2O в газовой фазе.

400 мм рт. ст.) кран H закрывался. При достижении в системе постоянной температуры (обычно 70°C), поворотом одной из про-

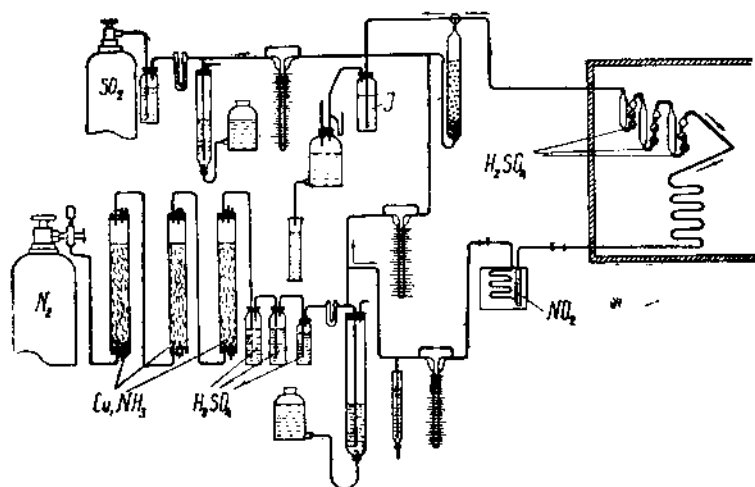
¹ Совместно с В. С. Удинцевой.

бок ломалась ампула с водой, и прибор выдерживался в этом положении до полного испарения жидкости. Вслед за этим ломалась ампула с NO_2 , которая быстро испарялась. Затем производился отсчет давления в колбе при нескольких температурах (70° ; 90° ; 100°). Зная взятые навески, мы вычислили по уравнению Клапейрона давление, которое должно было развиться в колбе за счет испарения H_2O и NO . Вычисленное давление сопоставлялось с наблюдаемым, при чем была учтена полимеризация NO_2 в N_2O_4 .

Результаты¹ были таковы, что наблюдаемые и вычисленные давления в колбе не показали заметной разницы, хотя, если бы реакция шла, убыль давления должна была составить заметную величину (10—15 мм рт. ст.). Отсюда следует, что реакция между NO_2 и парами воды в газовой фазе не идет.

Ряд опытов был затем проведен так, что в колбе имелась жидкая фаза: для этого ампула с водой разбивалась во вторую очередь или путем охлаждения в колбе была получена роса. Отсчеты давления, сделанные при этом после испарения жидкости, действительно показали существенную убыль объема газа. Следовательно, реакция между NO_2 и H_2O идет лишь в жидкой фазе, и очевидно, в процессе переработки SO_2 в газовой фазе она не играет никакой роли.

Вслед затем нами² была изучена гомогенная реакция между SO_2 и окислами азота, для чего был применен динамический метод исследования (фиг. 2). Газовая бескислородная смесь с определенным со-



Фиг. 2. Установка по изучению реакции окисления SO_2 двуокисью азота в газовой фазе

держанием SO_2 , NO_2 , N_2 и паров воды пропускалась через реакционный сосуд, который паходился в воздушном термостате, после чего в газе определялась степень переработки SO_2 . Дозировка SO_2 и NO_2 производилась при помощи градуированных капилляров. Во время

¹ Подробно см. журнал «Химстрой», 1934, № 9, 523.

² Совместно с Э. Я. Турханом и М. С. Архиповой.

опыта непрерывно отбиралась проба газа для анализа на содержание SO_2 (по Рейху). Заданная влажность газа достигалась тем, что смесь перед входом в реакционный сосуд протягивалась через 3 барботера с серной кислотой такой крепости, которая создавала при температуре опыта нужную упругость паров воды. Отдельный небольшой ток азота, очищенного от кислорода, вводился в сосуд с жидкой двуокисью азота, помещенный в таяющий лед. По убыли NO_2 в этом сосуде за опыт вычислялось содержание NO_2 в газе. После того, как оба потока азота (один с SO_2 и H_2O , другой с NO_2) приобретали в термостате необходимую температуру, они поступали в реакционный сосуд, где сразу же перемешивались. Этот сосуд представлял собой стеклянную трубку, внутренним диаметром 8 мм и емкостью 34,9 мл. В термостате температура держалась постоянной — в пределах $\pm 0,5^\circ\text{C}$.

За отсутствием надежных методов анализа на SO_2 в присутствии окислов азота, степень переработки SO_2 в SO_3 за время опыта определялась по наличию NO в газе после реакции. Количество NO стехиометрически равно вступившим в реакцию объемам SO_2 и NO_2 . Для анализа газа после реакции он пропусклся через 3 барботера с H_2SO_4 уд. в. 1,84, что обеспечивало удаление из газа паров воды, эквивалентной смеси NO_2 , NO и остальных, не прореагировавших окислов азота в виде NO_2 . NO_2 , растворяясь в серной кислоте, давала эквивалентную смесь HNO_3 и HNSO_5 . Ввиду высокой концентрации серной кислоты реакция между SO_2 и окислами азота во время анализа не могла иметь места. Вся NO поглощалась в виде N_2O_3 в первом сосуде. После удаления из кислоты растворенного SO_2 (продувка воздухом) одна часть кислоты титровалась раствором KMnO_4 , другая часть — раствором FeSO_4 . Первое титрование давало всю NO_2 в виде N_2O_3 плюс половину поглощенной NO_2 . Вторым титрованием определялась HNO_3 , что указывало на количество поглощенной избыточной NO_2 . По разности определялось количество N_2O_3 в кислоте, а это давало содержание NO в газе и, тем самым, количество вступивших в реакцию SO_2 и NO_2 .

В опытах особое внимание было обращено на отсутствие жидкой фазы в зоне реакции. Опыт длился обычно 30 мин. Кислород в газе отсутствовал, что исключало возможность обратного окисления NO в NO_2 . Значит, опыты были поставлены так, что изучаемая газовая реакция между SO_2 и окислами азота была изолирована от посторонних явлений.

Эти опыты показали, что окисление SO_2 в газовой фазе имеет место и что скорость этой реакции достаточно велика, чтобы играть важную роль в заводских условиях.

В табл. 1 приведены опыты по влиянию паров воды на реакцию, где a и b — начальные проценты SO_2 и NO_2 в газе, P — общее давление в реакционном сосуде (в мм рт. ст.), x — степень переработки SO_2 в долях единицы и t — время пребывания газа в сфере реакции (в сек.). Из табл. 1 видно, что несмотря на различную влажность газа (2%; 1%; 0,1%), во всех опытах окислялось примерно одно и то же количество SO_2 . Несколькими опытами, проведенными с осушкой газов посредством P_2O_5 , показали, что, несмотря на увеличение t с 19 до 26 сек., процент переработки SO_2 с прежних 8—9% упал до ~3%

Таблица 1

№ опыта	%H ₂ O	a	b	P	t	x · 100
1	0,1	7,64	2,82	743	19,6	8,25
2	0,1	7,69	2,31	750	19,2	5,65
3	0,1	7,68	2,43	750	19,7	8,20
4	0,1	7,28	3,65	736	18,9	9,01
5	1,0	7,88	3,53	744	18,9	10,0
6	1,0	7,86	2,94	744	20,4	8,05
7	1,0	7,86	2,60	743	18,9	7,40
8	2,0	7,80	3,62	728	19,6	8,79
9	2,0	7,32	3,08	729	17,9	8,95
10	2,0	7,15	3,22	729	19,4	9,00
11	2,0	7,90	2,78	728	19,5	8,80

(табл. 2). Повидимому, при более тщательной осушке газа реакция может полностью прекратиться.

Таблица 2

№ опыта	a	b	P	t	x · 100
12	7,70	3,37	738	26,0	2,78
13	7,75	2,94	738	26,4	2,80
14	7,75	2,97	735	26,2	4,10
15	7,75	3,02	732	26,0	3,38

Из опытов следует, что для реакции необходимо присутствие паров воды, однако повышение влажности газа, начиная с некоторого уровня, не влияет на скорость процесса. В опытах 1—4 и 12—15 количество вступившего в реакцию SO₂ стехиометрически в несколько раз превысило имеющуюся концентрацию паров воды в газе. Это означает, что в гомогенной системе SO₂—NO₂—H₂O реагируют между собой SO₂ и NO₂, а пары воды играют лишь роль катализатора.

Для того, чтобы установить порядок реакции, мы провели ряд опытов при 80°C, в которых менялись концентрации NO₂ (в пределах 0,36—3,6%) и SO₂ (3,7—4,3%) при влажности газа ~ 0,1% (табл. 3).

Оказалось, что результаты опытов удовлетворительно укладываются в схему бимолекулярной реакции между SO_2 и NO , по В. П. Залескому: константы скорости реакции, вычисленные по уравнению

$$k = \frac{760}{tP} \cdot \frac{100}{a-b} \ln \frac{b(1-x)}{b-ax},$$

несмотря на различное соотношение между NO_2 и SO_2 во всех опытах получились близкими к 0,156 (в сек. и ат).

Таблица 3

№ опыта	a	b	P	t	x · 100	k · 10
16	8,07	0,375	762	20,5	1,28	1,95
17	7,36	0,420	762	19,5	2,60	1,61
18	8,10	0,362	742	20,5	1,26	2,01
19	7,93	1,17	745	20,1	3,61	1,83
20	7,32	0,98	760	19,3	2,76	1,43
21	7,28	3,65	735	18,9	9,01	1,46
22	3,71	2,86	760	16,5	6,75	1,52
23	9,20	2,61	738	17,0	5,45	1,44
24	9,10	2,29	734	16,8	4,41	1,33
25	11,7	2,78	725	17,4	4,70	1,47
26	11,9	2,30	731	17,7	5,60	1,73
27	14,15	2,48	735	20,1	5,50	1,40
28	14,25	2,41	735	20,1	5,53	1,42
29	14,3	2,35	733	20,2	5,60	1,55
30	14,2	2,28	738	21,0	5,59	1,50
—	—	—	—	—	Среднее	1,56

Дальнейшие опыты, результаты которых ради краткости изложения, здесь не приводятся¹, дали следующую зависимость скорости реакции от температуры:

t°	65	80	95	105	115	130	150
k	0,128	0,155	0,188	0,208	0,248	0,318	0,372

Сопоставив эти цифры с примерами из заводской практики (такие расчеты были проделаны в Унихиме нами и Э. Я. Турханом) можно

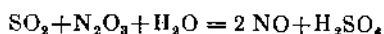
¹ Подробно см. Z. anorg. allgem. Chem. 1936, В. 206, 310; реф., «Ж. хим. пром». 1936, № 10, 615.

притти к заключению, что камерный процесс, как это указал еще 30 лет назад В. П. Залесский, идет преимущественно (на 85—90%) в газовой фазе. Зато в отношении башенного процесса получается совсем обратный вывод, о чем речь будет ниже.

Необходимо оговориться, что, хотя результаты наших опытов и уложились в схему бимолекулярной реакции, это еще не означает, что действительный механизм реакции между NO_2 и SO_2 именно таков. Опыты показали, что константа скорости этой реакции в некоторой мере зависит не только от температуры, но и от таких факторов, как форма реакционного сосуда и длительность реакции. По всем признакам мы здесь имеем дело с цепным механизмом реакции, при чем пары воды участвуют в образовании реакционных цепей. О сложном характере этой реакции свидетельствует тот факт, что ее кажущаяся энергия активации характеризуется весьма малой величиной ($E = 3600$), при чем это плохо согласуется с умеренной скоростью реакции. Поскольку однако в изученном интервале концентраций SO_2 и NO_2 результаты опытов уложились в схему бимолекулярной реакции, это дает право при технических расчетах пользоваться этой схемой и найденными нами величинами константы скорости реакции. Разумеется здесь было бы неверно экстраполировать эту зависимость на те границы (концентраций и температур), которые не были охвачены изучением. Однако, в этом нет надобности, поскольку все условия, встречаемые на практике, охвачены опытами полностью.

Гетерогенный процесс между SO_2 и нитрозой

На фиг. 3 показана схема лабораторной установки, где мы¹ изучали скорость взаимодействия между SO_2 и нитрозой в зависимости от факторов, играющих роль в работе орошаемых башен. Мы исследовали 6 таких факторов: процент SO_2 в газе, крепость кислоты по Боме, ее нитрозность, температуру, линейную скорость газа и плотность орошения. При изучении роли отдельного фактора прочие факторы оставались без изменения. Опыты велись методом орошаемой трубки, которая имела диаметр 10 мм и высоту 250 мм, что дает поверхность орошения $\sim 78 \text{ см}^2$. Для равномерного распределения орошающей кислоты по внутренней поверхности трубки верхний ее край был тщательно отшлифован. В трубке был противоток газа и жидкости. Газовая смесь состояла из SO_2 и N_2 . Кислород тщательно удалялся путем извлечения его из газа в колонках с медными стружками и аммиачным раствором. В этих условиях, благодаря отсутствию кислорода, взаимодействие между газом и нитрозой сводилось к тому, что та или иная часть SO_2 форсировалась жидкой фазой и окислялась там в H_2SO_4 , при чем в соответствии с уравнением



это сопровождалось выделением в газе 2 мол NO на 1 мол SO_2 . На ряду с NO , которая выделялась из нитрозы за счет химической реакции между SO_2 и нитрозой, из жидкости в газ переходило еще некоторое количество эквивалентной смеси $\text{NO}_2 \cdot \text{NO}$ за счет физического про-

¹ Совместно с Е. И. Сурковым.

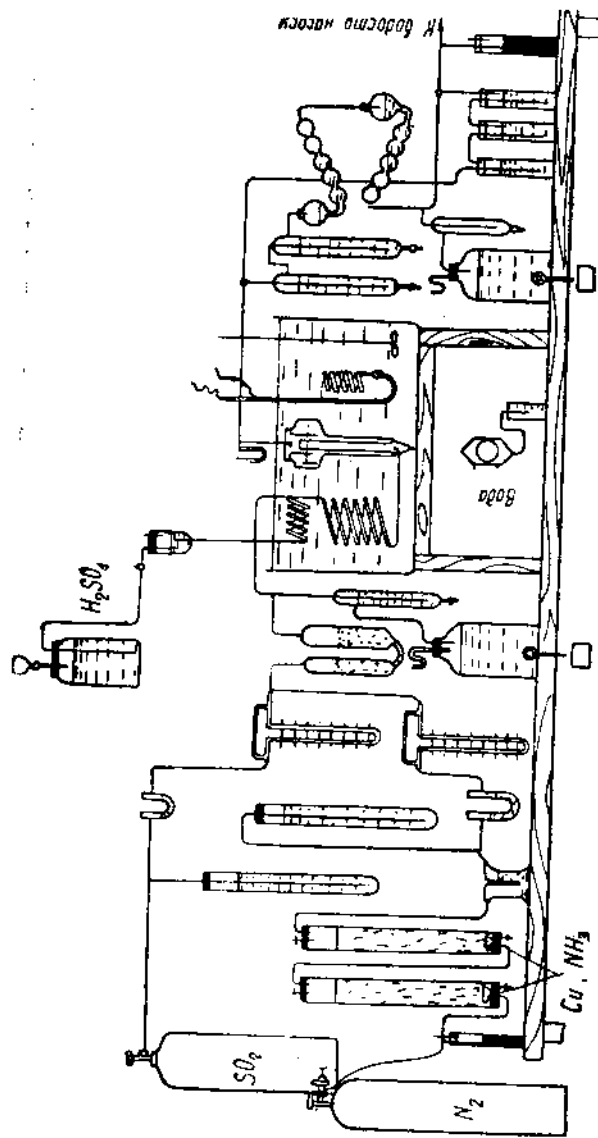
цесса десорбции, обусловленного упругостью N_2O_3 над нитрозой данного состава при данной температуре.

Анализируя газ, вышедший из орошаемой трубки, раздельно на NO_2 и NO , мы могли определить не только количество SO_2 вступившего в реакцию с нитрозой, но и ту роль, которую играет физический процесс десорбции в суммарном процессе денитрации. Анализ газа состоял в пропускании его через поглотители с крепкой холодной H_2SO_4 , где улавливалась смесь $NO_2 \cdot NO$, и затем через трубки Лунге со смесью H_2SO_4 и HNO_3 , где поглощалась NO . Затем газ анализировался на SO_2 по Рейху, при чем учитывался и SO_2 , растворившийся в кислотах. Оттуда растворенный SO_2 выдувался при анализе током сухого азота.

Этим методом проведены опыты с серной кислотой 55—61° Вэ при 50, 70 и 90°С. Нитрозность кислоты варьировала в пределах 0,17—3% N_2O_3 , крепость газа — от 0 до 8,5% SO_2 , линейная скорость газа от 5 до 13 см/сек, интенсивность орошения — от 5 до 20 мл/мин. Каждый опыт длился 30 минут.

В согласии с тем, что было известно и ранее, опыты¹ показали, что скорость переработки SO_2 пропорциональна концентрации SO_2 в газе.

¹ Подробно см. журнал «Химстрой», 1935, № 8, 473.



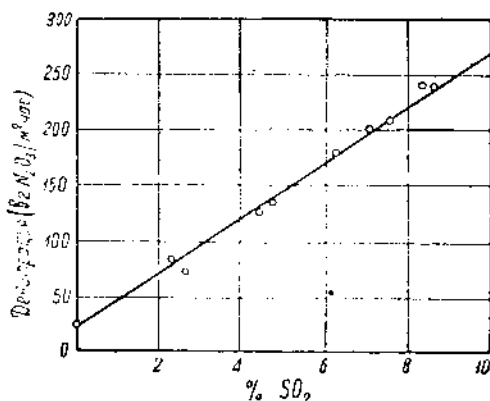
Фиг. 3. Схема установки по измерению скорости денитрации и кислотообразования в газе при отсутствии кислорода в газе.

На скорость денитрации процент SO_2 влияет таким образом, что, как это видно из фиг. 4, эта скорость укладывается в линейное уравнение:

$$k = n + m [\% \text{SO}_2],$$

где n — величина, определяющая долю физической десорбции в суммарном процессе денитрации. Чем выше крепость газа, тем меньшую роль играет десорбция в денитрации. Ее роль в суммарном процессе денитрации, вообще говоря, невелика.

Дальнейшие опыты показали, что температура и крепость орошающей кислоты оказывают на скорость денитрации и переработку SO_2 весьма большое влияние. Например, оказалось, что повышение температуры с 50 до 90°C ускоряет эти процессы примерно вдвое, а понижение концентрации кислоты с 60° до 55° интенсифицирует реакцию между SO_2 и нитрозой примерно в 6 раз. В табл. 4 приведены данные, характеризующие скорость гетерогенного процесса между SO_2 и нитрозой при разных температурах и плотностях кислоты, при чем скорость процесса для кислоты 59° Вé при 50°C принята за единицу.

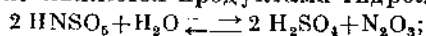


Фиг. 4. Скорость денитрации в зависимости от процента SO_2 в газе.

Таблица 4

Температура нитрозы (в °C)	Плотность нитрозы (в °Вé при 15°C)						
	61	60	59	58	57	56	55
50	0,18	0,53	1,0	1,5	2,0	2,6	3,2
60	0,27	0,64	1,2	1,7	2,5	3,2	4,1
70	0,35	0,76	1,4	2,0	3,0	3,9	5,0
80	0,47	0,98	1,7	2,3	3,4	4,5	6,0
90	0,59	1,2	2,0	2,7	3,8	5,2	7,0

Уменьшение реакционной способности нитрозы по отношению к SO_2 при понижении температуры и при повышении крепости кислоты объясняется тем, что, вопреки прежним теориям (Лунге и др.), SO_2 реагирует в нитрозе не с нитрозилсерной кислотой, а лишь с N_2O_3 или HNO_2 , которые являются продуктами гидролиза HNSO_5 :



и так как степень гидролиза HNSO_5 с повышением температуры и с расслаблением кислоты увеличивается, то вместе с тем возрастает и

скорость реакции между SO_2 и нитрозой. Следовательно, при подаче в башню одного и того же количества нитрозы можно иметь в то же время различное количество реакционно-способных окислов азота, в зависимости от того, насколько температура и крепость кислоты (в градусах Боэ) способствуют или препятствуют процессу гидролиза.

Опыты показали, что скорость переработки SO_2 в жидкой фазе в большой мере зависит еще от линейной скорости газа и от режима орошения насадки, будучи пропорциональна корню квадратному из скорости газового потока (V_g) и из плотности орошения (L). Относительно влияния нитрозности орошающей кислоты на денитрацию и переработку SO_2 найдено, что скорость этих процессов пропорциональна корню квадратному из нитрозности кислоты (CN_{O_2}). Отсюда:

$$\frac{d\text{CN}_{\text{O}_2}}{dt} = k' P_{\text{SO}_2} \sqrt{\text{CN}_{\text{O}_2} V_g L}.$$

Из этих опытов вытекают указания, в каком направлении и насколько нужно изменить тот или иной фактор в работе башни, чтобы усилить в необходимой мере денитрацию (а вместе с тем и переработку SO_2). С другой стороны, эти опыты дают ряд указаний к пониманию гетерогенного процесса между SO_2 и нитрозой. Процесс фиксации SO_2 жидкой фазой состоит из двух последовательно идущих стадий: абсорбции SO_2 нитрозой и окисления SO_2 в жидкой фазе. Скорость суммарного процесса должна при этом определяться скоростью более медленного из этих процессов. Во всех случаях реакция окисления SO_2 в жидкой фазе не может идти быстрее, чем идет растворение SO_2 нитрозой. Здесь однако возможны два случая.

В первом случае SO_2 , растворяясь в нитрозе, мгновенно реагирует с N_2O_3 , и так как концентрация SO_2 в жидкой пленке в любой данный момент будет близка к нулю, то скорость реакции в жидкой фазе определяется скоростью абсорбции SO_2 нитрозой. С точки зрения современной теории абсорбционных процессов, исходящей из наличия на поверхности раздела фаз двух пленок, этот случай равнозначен случаю абсорбции хорошо растворимого газа; при этом сопротивление жидкой пленки играет второстепенную роль, и скорость абсорбционного процесса должна определяться преимущественно сопротивлением газовой пленки.

В другом случае реакция между SO_2 и N_2O_3 (или HNO_2) в жидкой фазе идет с ограниченной скоростью, и в любой данный момент в жидкой пленке будет присутствовать некоторое количество неуспешного прореагировавшего SO_2 , в связи с чем жидкая пленка будет играть роль тем большего препятствия в ходе процесса абсорбции SO_2 , чем медленнее идет в нитрозе превращение SO_2 в H_2SO_4 . Этот случай аналогичен случаю абсорбции мало-или средне-растворимого газа.

Приведенные выше опытные данные со всей очевидностью показывают, что рассматриваемый случай относится ко второй из этих двух категорий. Резкое ускорение денитрации с понижением крепости серной кислоты, т. е. с изменением состава жидкой фазы, говорит за то, что суммарный процесс фиксации и переработки SO_2 нитрозой тормозится не газовой, а жидкой пленкой. Тот факт, что, не меняя сопротивления газовой пленки (температура и линейная скорость газа постоянны), можно резко ускорить процесс за счет расслабления кис-

доты, говорит за то, что окисление SO_2 в жидкой фазе идет с ограниченной скоростью и что в зависимости от свойств жидкости скорость фиксации SO_2 может быть резко различной. Отсюда следует, что было бы неправильно, зная скорость абсорбции SO_2 чистой серной кислотой, пользоваться этими данными для трактовки скорости абсорбции и переработки SO_2 нитрозой.

Превалирующее значение жидкой пленки в переработке SO_2 нитрозой видно и из того, что с повышением температуры скорость абсорбции SO_2 нитрозой значительно возрастает. Между тем для хорошо растворимых газов повышение температуры, вызывая повышение вязкости газа, ведет к утолщению газовой пленки, а это, несмотря на усиление диффузии и в газе, и в жидкости, ведет к замедлению абсорбционного процесса. Для жидкой пленки, наоборот повышение температуры исключительно благоприятно: в отличие от газов вязкость жидкостей с повышением температуры уменьшается, а в связи с этим уменьшается и сопротивление жидкой пленки. При этом возрастает степень гидролиза HNSO_3 в нитрозе, и ускоряется самый процесс гидролиза на ряду с ускорением и реакции между SO_2 и окислами азота в жидкой фазе, а в результате всего этого ускоряется абсорбция SO_2 жидкой фазой.

Скорость любого абсорбционного процесса зависит от режима движения газового потока: с повышением линейной скорости газа конвекция в газе усиливается, режим движения газа становится в большей мере турбулентным, и в связи с этим толщина газовой пленки уменьшается. Для хорошо растворимых газов коэффициент скорости абсорбции обычно пропорционален скорости газа в степени $\sim 0,8$. Изменение линейной скорости газа должно тем меньше влиять на скорость абсорбции, чем большую роль играет при этом сопротивление жидкой пленки, хотя сопротивление самой газовой пленки и остается при этом пропорциональным линейной скорости газа в степени $\sim 0,8$. Поскольку фиксация SO_2 нитрозой представляет собой случай средней растворимости газа и жидкая пленка играет при этом значительную роль, вполне понятен и тот факт, что показатель степени при скорости газа вместо $\sim 0,8$ найден равным 0,5.

Что касается плотности орошения, то известно, что для хорошо растворимых газов скорость абсорбции пропорциональна плотности орошения в степени 0,33; в наших опытах этот показатель степени оказался равным 0,5. Это хорошо согласуется с тем, что мы имеем здесь случай абсорбции среднерастворимого газа, при чем увеличение орошения усиливает приток HNSO_3 из основной массы жидкости в жидкую пленку и сопротивление последней уменьшается, отчего весь процесс фиксации SO_2 нитрозой значительно ускоряется.

Как идет переработка SO_2 в башнях?

На этот вопрос в настоящее время мы с полной определенностью отвечаем: подавляющая часть H_2SO_4 в башнях продуцируется из SO_2 в жидкой фазе, т. е. путем гетерогенного процесса между газом и орошающей насадку нитрозой.

Иллюстрацией к этому может служить следующий пример из практики. Одна из башен, насажденная очень мелкой насадкой (кольца

150 × 150 × 12 мм с заполнением кварцом 20—30 мм), показала, по наблюдениям бригады МХТИ (13), следующую работу (табл. 5). Концентрация NO₂ в газе оставалась в башне почти без изменения (0,49 ± 0,03%).

Таблица 5

Точка наблюдения	Газ (в %)					Нитроза		
	SO ₂	NO ₂	NO	O ₂	t°	%H ₂ SO ₄	%HNO ₃	t°
Вхо	4,09	0,52	1,33	7,79	61	77,17	1,86	34
Выход	0,33	0,46	1,00	6,30	88	77,70	2,02	72,3

Средняя температура газа в башне 74°. Если бы реакция переработки SO₂ шла только в газовой фазе:

$$-\frac{dP_{SO_2}}{dt} = kP_{SO_2} \cdot P_{NO_2},$$

для этого понадобилось бы время:

$$t = \frac{2,3}{kP_{NO_2}} \lg \frac{P_1}{P_2},$$

где $P_{NO_2} = 0,0049$ ат, $P_1 = 0,0409$ ат SO₂ и $P_2 = 0,0033$ ат. Для 74° константа скорости реакции (атм сек.) равна 0,14. Отсюда

$$t \approx 60 \text{ мин.}$$

Свободный объем башни составлял ~ 375 м³; объем газа, проходившего через башню, равнялся 2,2 м³/сек. Отсюда следует, что газ находился в башне всего лишь 170 сек., что меньше вычисленного времени в

$$3600 : 170 = 21 \text{ раз.}$$

Следовательно, за это время в газовой фазе могло окислиться лишь ~ 5% всего SO₂. Главная же, подавляющая масса SO₂ превратилась в H₂SO₄ путем гетерогенной реакции на поверхности жидкой фазы, чему в данной башне способствовала весьма развитая поверхность насадки.

Процесс переработки SO₂ в башнях начинается с того, что под действием SO₂ нитроза выделяет окислы азота в газовую фазу (2 мол NO на 1 мол SO₂). Описанные выше опыты по взаимодействию между SO₂ и нитрозой дали следующее уравнение для скорости денитрации:

$$-\frac{dC_{N_2O_2}}{dt} = k' P_{SO_2} V \frac{C_{N_2O_2}}{C_{N_2O_2} \cdot V_g \cdot L}$$

Отсюда интегрированием получается:

$$t = \frac{V C'_{N_2O_2} - V C''_{N_2O_2}}{k' P_{SO_2} V \frac{C'_{N_2O_2}}{V_g \cdot L}},$$

где C' и C'' — нитрозности кислоты в два разные момента денитрации. Денитрация — процесс гетерогенный, идущий не в объеме башни,

а лишь на поверхности насадки. Для того чтобы приспособить эту формулу для расчета башен, в ней необходимо, во-первых, t заменить на поверхность S и, кроме того, учесть, что при одном и том же перепаде нитрозностей потребная поверхность насадки должна быть пропорциональна нагрузке башни, т. е. объему денитрируемой кислоты. Если плотность орошения L выразить в куб. метрах кислоты на 1 м² сечения башни в час, то количество орошения будет равняться

$$\frac{L \cdot \pi d^2}{4} \text{ м}^3/\text{час},$$

и отсюда:

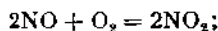
$$S = L \cdot \frac{\pi d^2}{4} \cdot \frac{\sqrt{C' N_2 O_2} - \sqrt{C'' N_2 O_2}}{k' P_{SO_2} \cdot \sqrt{V_0}}$$

или окончательно:

$$S = \frac{(\sqrt{C'} - \sqrt{C''}) \cdot L \cdot \pi d^2}{k' P_{SO_2} \cdot V_0^{0.5}}$$

где P_{SO_2} — среднелогарифмический процент SO_2 в башне, формула показывает, что если мы имеем башню с определенным диаметром и увеличиваем орошение этой башни в n раз, то потребная величина S растёт лишь в $\sqrt{n}$ раз, так как одновременно растёт и плотность орошения, а это в $\sqrt{n}$ раз ускоряет денитрацию. Коэффициент k представляет собой величину, зависящую от температуры и крепости кислоты в градусах Боэ (см. табл. 4); и представляет разность $(\sqrt{C'} - \sqrt{C''})$, если L , d , P_{SO_2} и V_0 равны единице. Это уравнение далеко не охватывает собой башенного процесса в целом; оно выражает лишь диффузионный процесс денитрации. Поэтому и применять его следует лишь к трактовке тех башен, где денитрация составляет главную функцию аппарата. Коэффициент k может быть надежно определен лишь из большого числа заводских примеров; это предстоит сделать в будущем. До тех пор последнее уравнение может быть использовано для того, чтобы, взяв за основу какую-нибудь работающую башню (денитратор или гловер), выявить, как изменятся ее размеры¹, если определенным образом изменятся условия работы башни, т. е. нагрузка, нитрозность, температура, крепость газа, объем газа и т. д.

Выделяясь при денитрации (под действием SO_2) в газовую фазу, NO немедленно начинает реагировать с O_2 :



в результате чего газообразные окислы азота затем снова возвращаются к активному участию в переработке SO_2 .

Это происходит двояким образом. Во-первых, по мере окисления NO в NO_2 , в свободном объеме башен должна идти газовая реакция между NO_2 и SO_2 , однако, как выше указано, доля этой реакции в суммарном процессе кислотообразования невелика. Образующийся при этом газообразный SO_3 даст тут же с парами воды туман H_2SO_4 , наличие которого в башенных газах общеизвестно. Осаждение этого тумана представляет некоторые трудности; с ними при интенсифика-

¹ Пример этого см. в книге И. Кузьминых «Производство серной кислоты», 1937, стр. 481.

ции пришлось встретиться. Поэтому газовую реакцию переработки SO_2 в башнях никак нельзя считать желательной. Она представляет собой побочное явление в ходе башенного процесса, и лучше было бы, если бы ее в башнях не было. Однако это пока не в нашей власти.

Гораздо большее значение для работы башен имеет то, что окислы азота при окислении NO в NO_2 энергично реагируют с SO_2 на поверхности жидкой фазы, что при сколько-нибудь значительном содержании SO_2 в газе приводит к быстрому восстановлению NO_2 (или N_2O_3) обратно в NO , после чего NO возвращается в газ с тем, чтобы снова начать тот же цикл превращений. Между этим процессом и изученным выше первичным воздействием SO_2 на нитрозу есть существенное различие. Первичный процесс денитрации (и переработки SO_2) протекает так, что SO_2 и окислы азота поступают в жидкую пленку, где и происходит реакция, с разных сторон этой пленки. Дальнейшее участие в переработке SO_2 выделенных в газ окислов азота идет таким образом, что все участники реакции — и SO_2 , и окислы азота — попадают в жидкую пленку с одной и той же стороны (из газа), что конечно, обеспечивает очень энергичный и беспрепятственный ход реакции.

Роль этого «вторичного» процесса в работе продуцирующей зоны весьма значительна. Если сравнить убыль SO_2 и денитрацию окислов азота в башне, мы никогда не найдем там теоретического соотношения 1:2; даже в первой башне, где процесс денитрации протекает наиболее энергично, при переработке 1 мол SO_2 переходит в газ лишь 0,7—1 мол NO , а дальше и того меньше (во второй башне 0,3—0,5 мол NO на 1 мол SO_2). С этой поправкой можно по денитрации в башне определять степень переработки SO_2 в данной башне. Таким образом, на долю первичной реакции SO_2 с нитрозой приходится в первой башне от 33 до 50 % всей переработки SO_2 , а во второй башне — от 15 — до 25 %. Остальное продуцируется путем реакции SO_2 с газообразными окислами азота на поверхности жидкой фазы. В стабилизаторе, где обычно нет явной денитрации, вся переработка SO_2 идет этим путем.

Особенностью башенного процесса, где в сфере реакции присутствует серная кислота $59 \pm 0,5^\circ \text{Bé}$, является одновременное течение двух противоположных процессов — денитрации (под действием SO_2 на окислы азота в жидкой фазе) и абсорбции окислов азота (по мере окисления NO в NO_2). Чем больше SO_2 в газе, тем сильнее первый процесс превалирует над вторым и наоборот. Обычно абсорбция начинает брать верх над денитрацией еще до того, как закончена переработка SO_2 . При этом большую роль играют свойства жидкой фазы: чем ниже ее температура и выше крепость кислоты, тем сильнее поглощает и удерживает она окислы азота и тем медленнее реагирует такая нитроза с SO_2 , а в результате этого тем раньше (т. е. при большем содержании SO_2) в газе наступает перевес абсорбции над денитрацией. Следовательно, если орошающая кислота имеет высокую крепость и низкую температуру, абсорбция в стабилизаторе еще не является гарантией полной переработки SO_2 ; точно так же денитрация в стабилизаторе при подаче на него горячей кислоты пониженной крепости может иметь место и при полной переработке SO_2 .

Из всего этого видно, что башенный способ отличается чрезвычайной сложностью. В башнях идут одновременно ряд реакций, гетерогенных и гомогенных, при чем все они влияют друг на друга. Химическим

реакциям сопутствуют и физические явления: теплопередача, различный гидравлический режим потока газа и жидкости и т. д. Все это делает расчет продуцирующей зоны чрезвычайно сложной задачей, которая еще далека от разрешения, хотя в этом направлении и было сделано несколько попыток (В. Н. Шульц (14) Б. Д. Мельник (15), А. Е. Маковецкий (16) и др.) Мы полагаем, что уложить все разнообразие процессов, идущих в башнях, в одну формулу едва ли вообще возможно. Расчет продуцирующей зоны должен базироваться на ряде дифференциальных уравнений, охватывающих собой важнейшие частные процессы в башнях. Однако, совместное решение этих уравнений едва ли будет посылно для современной математики.

Сложность этой задачи видна из следующего примера. Кинетика окисления NO в NO₂ выражается уравнением:

$$\frac{dP_{NO_2}}{dt} = kP^2_{NO} \cdot P_{O_2}.$$

Как известно, эта реакция легко рассчитывается по формуле:

$$ktP^2 = \frac{2,3}{2(n-m)^2} \left[\frac{x(n-m)}{2,3 m(1-x)} + \lg \frac{1-x}{1-\frac{mx}{n}} \right],$$

где t — время (в сек.),

P — общее давление (в атм.),

m — половина начального содержания NO (в долях единицы),

n — начальное содержание O₂,

x — степень окисления NO в NO₂ (в долях единицы) за время t ,

и k — константа скорости реакции (атм, сек.), которая равна:

t°	30	40	50	60	70	80	90	100
k	22,8	20,0	17,3	15,0	13,4	11,9	10,5	9,85

Казалось бы, нет ничего легче рассчитать по этой формуле процесс окисления NO в NO₂, сопровождающий денитрацию и переработку SO₂ в башнях. Однако в применении к головным башням эти расчеты дают гораздо меньше NO₂, чем получается на практике. Это породило предположения, что NO окисляется в башнях не только в газовой, но и в жидкой фазе, экспериментальных доказательств к чему не имеется. Все дело здесь в том, что окисление NO идет одновременно с денитрацией и NO, непрерывно выделяясь из жидкости в газ, распределяется в газе неравномерно: слои газа, примыкающие к жидкости, более богаты содержанием NO, чем остальной объем газа. Поскольку скорость реакции пропорциональна квадрату концентрации NO, подобная неравномерность распределения NO в газе неизбежно ведет к повышению скорости реакции по сравнению с расчетом, в основу которого обычно кладется средняя цифра содержания NO в газе.

Буферность башенного процесса

Продуцирующая зона обычных башенных систем занимает ~ 25 % их объема; при съеме 50—60 кг/м³ это дает объем 4—5 м³ на 1 т H₂SO₄ в сутки, а считая на свободный объем башен, 2—3 м³/т. В камерных системах при съеме 7—8 кг/м³ реакционный объем составляет 140—120 м³/т, т. е. переработка SO₂ в башнях идет в ~ 50 раз скорее, чем в

камерах. Это ускорение процесса достигается переводом реакции в жидкую фазу и более высоким азотооборотом: концентрация окислов азота в башенных газах достигает 2,5—4 % вместо 0,6—1 % в камерах. Вместе с тем подача на орошение башен больших масс нитрозы радикально разрешает вопрос об отводе реакционного тепла из сферы реакции, что также имеет большое значение для интенсивного процесса.

У башенного процесса имеется еще одна особенность, это его буферность, являющаяся результатом того, что реагирующие газы в башнях непрерывно соприкасаются с кислотой $59 \pm 0,5^\circ \text{Be}$. В башнях циркулирует огромный избыток окислов азота (в нитрозе), и, несмотря на это, в башенных газах обычно не бывает переокисления NO в NO_2 . Здесь башенный процесс сам себя регулирует: по мере переработки SO_2 , восстановительное действие SO_2 на окислы азота ослабевает, и реакция окисления NO в NO_2 начинает брать перевес над восстановлением N_2O_5 в NO , чему способствует высокая концентрация NO в башенных газах. Переокисления NO в NO_2 обычно однако не наступает, так как окислы азота по мере окисления NO в NO_2 переходят тут же из газа в жидкую фазу, а в результате этого происходит значительное замедление реакции окисления NO в NO_2 , поскольку скорость последней пропорциональна квадрату концентрации NO .

Буферность башенного процесса дает возможность перерабатывать колеблющиеся по своему составу газы медеплавильных заводов. Поскольку в сфере реакции (в башнях) находится большой запас нитрозы, в реакцию (путем денитрации) само собой вводится тем большее количество окислов азота, чем выше процент SO_2 в газе, и наоборот. Избыток окислов азота при уменьшении процента SO_2 удаляется из газовой фазы также само собой — за счет фиксации смеси $\text{NO}_2 \cdot \text{NO}$ орошающей кислотой $59 \pm 0,5^\circ \text{Be}$, при чем одновременно ослабевает и восстановительное воздействие SO_2 на нитрозу.

В камерных системах мы не встречаем ничего подобного: окислы азота, введенные в Glover в газовую смесь, полностью реагируют на всем протяжении продуцирующей зоны, и при малейшей неточности в дозировке азотооборота получается переокисление или недоокисление NO . Свойства буферности нет даже в тех новых камерных системах (Гайяра, Ларисона), где существует развитая поверхность жидкой фазы путем орошения камер слабой серной кислотой. Эта кислота по своей крепости ($\sim 50^\circ \text{Be}$) не в состоянии абсорбировать окислов азота.

Благодаря свойству буферности, при обслуживании башенных систем нет надобности тщательно дозировать подачу свежей HNO_3 , подавая каждый час ровно столько HNO_3 , сколько потеряно окислов азота. Здесь подача HNO_3 в систему может и должна иметь скорее профилактический характер, в то время как в камерном процессе подача свежей HNO_3 служит непосредственно для регулировки азотооборота и хода реакции в камерах.

Подача одновременно большого количества HNO_3 в башенную систему ведет к повышению нитрозности орошающих кислот и соответственно к некоторому сдвигу процесса в голову системы. Однако это не повлечет, как в камерах, больших потерь HNO_3 с выхлопными газами в виде NO_x («лисий хвост»), так как избыток окислов азота, который мог бы вызвать переокисление NO в NO_2 , сам собой удалится из газа путем абсорбции N_2O_5 жидкой фазой, при чем здесь эта абсорб-

ция начнется раньше, чем это было в предыдущем случае — при меньшей нитрозности орошающих кислот. Во всем этом деле крупную роль играет крепость кислот (в градусах Боме). Повысив последнюю, мы уменьшаем степень гидролиза HNSO_3 и тормозим денитрацию, при чем, несмотря на более высокую нитрозность, которую можно при этом поддерживать в системе, реакции могут пойти хуже, чем при меньшей нитрозности кислот, если их плотность будет понижена.

Буферность башенного процесса имеет и свою отрицательную сторону: в отличие от камерных систем, где окислы азота при входе в гейлуссаки состоят из хорошо абсорбируемой эквивалентной смеси $\text{NO}_2 \cdot \text{NO} (\text{N}_2\text{O}_3)$, в башенных системах окислы азота выходят из продуцирующей зоны с большим избытком NO , что осложняет в дальнейшем их абсорбцию. Обычно степень окисления NO после стабилизатора равна 25—30 %. Это — результат того, что орошающая кислота в стабилизаторе по мере окисления NO в NO_2 фиксирует смесь $\text{NO}_2 \cdot \text{NO}$ из газа, из-за чего концентрация NO в газе уменьшается, и реакция окисления NO замедляется. В это же время SO_2 продолжает энергично восстанавливать N_2O_3 в жидкой фазе до NO . Чем сильнее выражена абсорбционная способность кислоты в стабилизаторе по отношению к смеси $\text{NO}_2 \cdot \text{NO}$ (этому способствует более высокая крепость кислоты и ее пониженная температура), тем больше будет и степень недоокисления NO на выходе газов из продукционной зоны. Наоборот, расслабление этой кислоты и повышение ее температуры будут тормозить абсорбцию в стабилизаторе, а это благодаря более высокой концентрации NO должно усилить реакцию $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$ и тем самым повысить степень окисления NO в NO_2 на выходе из стабилизатора.

Переработка SO_2 в условиях барботажа

Поскольку скорость реакции между SO_2 и нитрозой в первую очередь определяется жидкой пленкой, следует ожидать, что всякая мера, ведущая к обновлению этой пленки, поведет и к ускорению переработки SO_2 . Поэтому барботаж имеет все шансы на то, чтобы найти в будущем применение при интенсификации продуцирующей зоны башенных систем. В установке, показанной на фиг. 5, мы¹ исследовали скорость переработки SO_2 в зависимости от состава газовой (% SO_2 , % O_2) и жидкой (° Bé, % N_2O_3) фаз, температуры и высоты слоя жидкости в барботере. Последний представлял собой стеклянную трубку высотой 26 см и диаметром 3 см; диаметр пузырьков газа равнялся ~ 7 мм. Установлено, что при отсутствии кислорода в газе скорость переработки SO_2 пропорциональна концентрации SO_2 в газе, нитрозности кислоты (n весовых % N_2O_3) и высоте слоя жидкости в барботере (h м)

$$\lg \frac{1}{1-z} = k_1 n \cdot h;$$

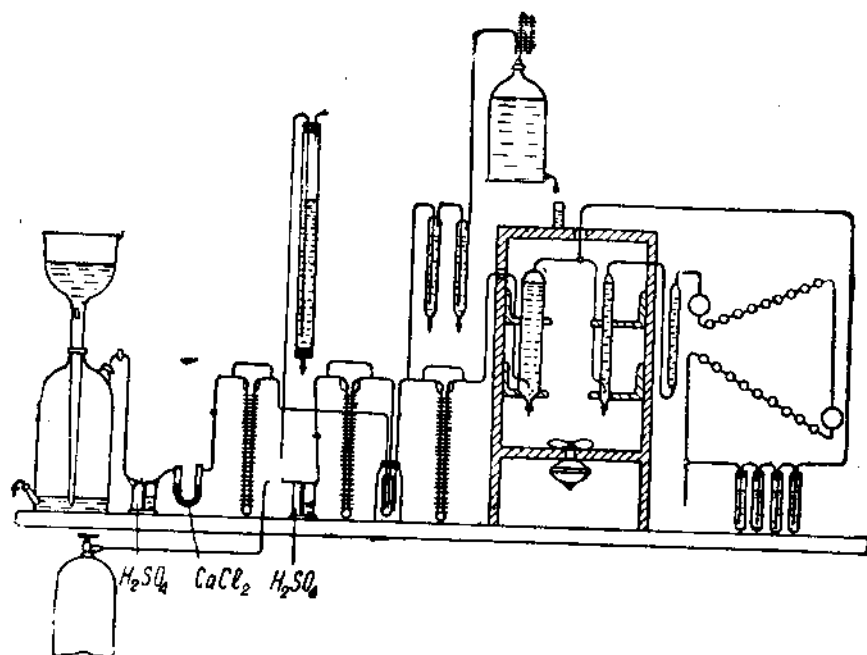
где z — степень переработки SO_2 (в долях единицы). При диаметре пузырьков газа ~ 7 мм найдено², что коэффициент k_1 , зависит от температуры и крепости кислоты следующим образом:

¹ Совместно с Е. И. Сурковым, В. И. Юдиной, Е. А. Андреевой.

² Подробно см. «Журнал прикладной химии», 1937, т. X. № 6, 1020—1034.

t°	...	45	50	70	76	при 58°Be_{15}
k_1	...	0,9	1,3	1,8	2,8	
$^\circ \text{Be}_{15}$	...		56	58	60	при 70°C .
k_1	...		2,48	1,8	1,12	

Экстраполируя эти результаты можно прийти к заключению, что при крепости кислоты $\sim 63^\circ \text{Be}$ реакция между SO_2 и нитрозой в барботере



Фиг. 5. Схема установки для изучения переработки SO_2 в условиях барботажки.

при 70°C должна практически прекратиться. Причиной этому является уменьшение степени гидролиза HNSO_2 в нитрозе с повышением ее крепости (в градусах Боме).

Замечательно то, что при барботажке, в отличие от орошаемых аппаратов (см. стр. 14) переработка SO_2 пропорциональна не $\sqrt{C_{\text{N}_2\text{O}_2}}$, а $C_{\text{N}_2\text{O}_2}$. Это различие объясняется тем, что при барботажке жидкая пленка непрерывно обновляется, и в ней всегда имеется достаточно N_2O_2 для того, чтобы процесс не зависел ни от диффузии N_2O_2 из нитрозы в пленку, ни от скорости гидролиза HNSO_2 . В барботере находится, считая на единицу SO_2 , большая масса нитрозы, и потому процесс гидролиза не отстает в своей скорости от переработки SO_2 .

Опыты показали, что присутствие кислорода в газе значительно ускоряет переработку SO_2 в барботере:

$\% \text{O}_2$ в газе	...	0	1,44	5,08	$58^\circ \text{Be}_{15}, 76^\circ \text{C}$
k_1	...	1,8	7,1	9,2	

Скорость переработки SO_2 в условиях барботажа, вообще говоря, очень высока: процент переработки SO_2 при однократном пробулькивании газа через 22-см слой нитрозы крепостью 58° Вё достиг в наших опытах 88%; нитрозность кислоты при этом равнялась ~1% N_2O_5 (1,66% HNO_3), температура +76°C; процент SO_2 в газе ~5%; размер газовых пузырьков 7 мм. Для того, чтобы процент переработки SO_2 в барботере увеличился с 88 до 98%, необходимо ускорить реакцию в

$$\lg = \frac{1}{1-0,98} : \lg \frac{1}{1-0,88} = 1,85 \text{ раза,}$$

для чего было бы достаточно сделать одно из двух — или увеличить слой нитрозы с 22 до 40 см, или повысить ее нитрозность до 3% HNO_3 .

Все это показывает, что к применению метода барботажа в практике имеются весьма серьезные основания. Однако здесь имеются и очень большие аппаратурно-технические затруднения: разбить огромную массу газа на мелкие пузырьки — задача далеко не простая.

Литература

1. E. Berl. «Ж. хим. пром.», 1933, № 4, 71.
2. W. Müller. Zt. Elektrochem. 1933, № 5, 309.
3. L. Szegő. «Ж. хим. пром.», 1933, № 5, 63.
4. G. Lunge und E. Berl. Z. angew. Chem. 1907, 1713.
5. A. Graire. Chem. et Ind. 1926, № 3, 181.
6. В. П. Залесский. «Ж. хим. пром.», 1926, № 16, 1279; 1927, № 1, 12.
7. G. Lunge. Handb. d. Schwefelsäurefabrikation, 1916, II, 1023.
8. M. Bodenstein. Zt. Elektrochem. 1918, 24, 183.
9. M. Matsui. «Ж. хим. пром.», 1930, № 7, 502.
10. E. Briner, M. Rossignol. Chem. met. Eng. 1923, N 11, 12.
11. E. Bitterli. Thèse 687, Paris.
12. Burdick & Freed. J. Amer. Chem. Soc. 1921, т. 43, 518.
13. В. Н. Шульц. «Ж. хим. пром.», 1933, № 6, 26.
14. В. Н. Шульц. «Ж. хим. пром.», 1934, № 3, 42.
15. Б. Д. Мельник. «Ж. хим. пром.», 1936, № 10, 589.
16. А. Е. Маковецкий. «Химстрой», 1934, № 4, 211.

И. КУЗЬМИНЫХ

ГЛАВА II

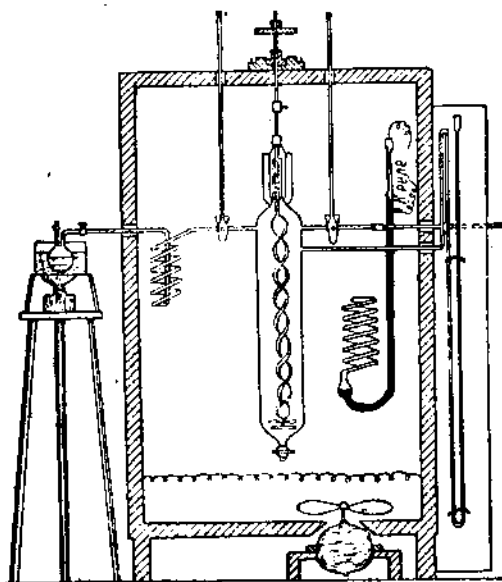
ТЕОРИЯ АБСОРБЦИИ ОКИСЛОВ АЗОТА СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ

Башни Гей-Люссака известны более 100 лет и широко распространены на практике, работа их однако получила свою теоретическую трактовку лишь в самые последние годы, благодаря исследованиям, проведенным в Советском Союзе. Это открыло чрезвычайно большие возможности в деле усовершенствования абсорбционной зоны башенных систем и интенсификации всего башенного процесса.

Кинетика абсорбции окислов азота

Как зависят скорость и полнота поглощения окислов азота от степени окисления NO в NO_2 ? Каково влияние здесь температуры и крепости кислоты? Как выражать движущую силу при наличии в газе

NO_2 и NO ? Для получения ответа на эти первоочередные вопросы нами¹ проведены лабораторные опыты статическим (манометрическим) методом (фиг. 6). Давая за каждый опыт непрерывную кривую хода абсорбции, этот метод удобен тем, что он позволяет определить скорость процесса на любом отрезке опыта, откуда могут быть получены прямые выводы о размерности движущей силы абсорбции.



Фиг. 6. Установка для изучения скорости поглощения окислов азота серной кислотой.

Смесь NO_2 и воздуха или смесь NO_2 , NO и N_2 в замкнутом пространстве приводилась в соприкосновение с H_2SO_4 определенной крепости; убыль объема газа и, тем самым, ход процесса абсорбции фиксировались по показаниям бромнафталинового манометра. Прибор представлял собой помещенную в воздушный термостат стеклянную колонку 50×300 мм, через нижний кран которой в начале опыта вводился определенный объем серной кислоты требуемой крепости. Внутри колонка была снабжена винтообразной стеклянной мешалкой, вращавшейся во всех опытах одинаково.

Посредством капилляра к колонке был присоединен стеклянный баллончик с 100-проц. жидкой двуокисью азота. При подогреве в баллончике создавалось некоторое давление, после чего на короткий промежуток времени открывался кран, соединяющий баллончик с колонкой, и газообразная NO_2 переходила в колонку. Посредством вентилятора, установленного внизу термостата под нагревателем, достигалось равномерное распределение температуры в термостате. Последняя регулировалась при помощи змеевикового терморегулятора с толуолом с точностью до $\pm 0,1^\circ \text{C}$ (± 2 мм бромнафталина). Для того чтобы можно было учесть и эти колебания температуры, в термостат рядом с колонкой был помещен контрольный сосуд таких же размеров, также соединенный с бромнафталиновым манометром. После установки на нуль показания этого манометра записывались одновременно с показаниями главного манометра, и это позволяло корректировать результаты наблюдений, приводя их к стабильной температуре. Опыт считается законченным, если через 10—15 мин. показания манометра не изменялись.

В опытах по абсорбции NO , роль инертного газа играл воздух. В опытах со смесью NO_2 и NO колонка сначала заполнялась смесью NO и N_2 (из газометра), куда затем вводился необходимый объем NO_2 из баллончика и после этого начинался опыт.

¹ Совместно с Е. И. Сурковым и Е. Л. Яхонтовой.

Движущая сила абсорбции в конце опыта становилась равной нулю. Это позволяло нам, поместив на абсорбционной кривой начало координат на одном уровне с концом опыта, делать по этой кривой отсчеты, дающие сразу движущую силу абсорбции (фиг. 7).

Этим методом нами изучена скорость поглощения NO_2 и N_2O_4 серной кислотой $57-65^\circ \text{В}$ при 20, 35 и 50°С . Содержание окислов азота в газе в начале опыта равнялось 3—4%. По абсорбционной кривой, зная объем сосуда, мы могли вычислить весовое количество окислов азота, поглощенное на том или ином участке опыта, при чем была учтена частичная полимеризация NO_2 в N_2O_4 .

В опытах с NO_2 нужно было прежде всего выяснить, в виде чего— NO_2 или N_2O_4 —идет здесь абсорбция. Если бы, как это утверждали Л. Шегё, Ломбарди и Малагути (1), двуокись азота поглощается серной кислотой в форме N_2O_4 , движущая сила абсорбции P_0 должна быть при этом пропорциональна квадрату концентрации NO_2 :

$$P_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{P^2_{\text{NO}_2}}{k_p}$$

и абсорбционная кривая должна следовать уравнению:

$$-\frac{dP}{dt} = k'P^2.$$

Отсюда после интегрирования получается:

$$\frac{1}{P} - \frac{1}{P_0} = kt,$$

где P_0 —начальная концентрация NO_2 ,

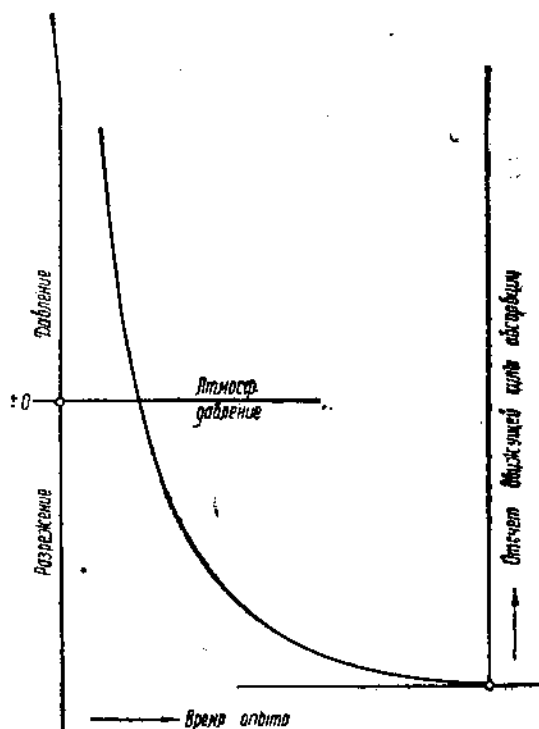
t —время, через которое концентрация NO_2 в газе снизилась до P (ат или мм).

В случае, если абсорбция идет в виде NO_2 (а не N_2O_4), ход абсорбции должен следовать уравнению:

$$-\frac{dP}{dt} = k'P;$$

или

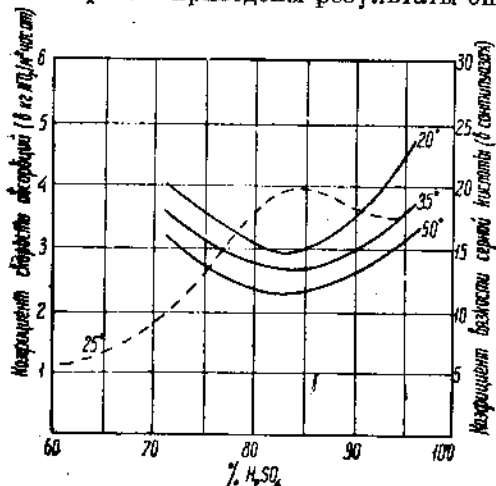
$$\lg P - \lg P_0 = kt.$$



Фиг. 7. Вид абсорбционной кривой.

Методика эксперимента была такова, что форма абсорбционных кривых могла дать четкий ответ на вопрос, которое из этих уравнений выражает истинный ход абсорбции. Оказалось, что если нанести данные опытов на полулогарифмическую сетку (абсциссы — t , ординаты — логарифмы P_g), то все опыты дают прямые линии. Это не оставляет сомнений в том, что двуокись азота абсорбируется серной кислотой в форме NO_2 и что движущую силу абсорбции при этом следует выражать, как P_{NO_2} с пересчетом полимера N_2O_4 в NO_2 .

На фиг. 8 приведены результаты опытов¹ по скорости поглощения



Фиг. 8. Скорость абсорбции NO_2 серной кислотой; пунктир — вязкость серной кислоты при 25°.

крепости серной кислоты 62—63°Вé. Это объясняется тем, что серная кислота имеет при крепости 61—63°Вé максимум вязкости (пунктирная линия на фиг. 8). Замедление абсорбции NO_2 при повышении температуры связано с тем, что при этом возрастает вязкость газа:

$$\eta = \eta_0 \frac{1 + \alpha C}{1 + \frac{\alpha C}{T}} \sqrt{1 + \alpha T},$$

где η_0 и η — коэффициенты внутреннего трения газов при 0° и $t^\circ\text{C}$,

α — коэффициент теплового расширения,

C — константа, равная по Соезерленду (2):

Газы . . .	N_2	O_2	Пары воды	NO	CO_2
C	102,7	136	961	162,2	228,8

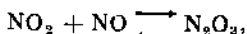
Хотя с повышением температуры скорость диффузии в газах и в жидкостях возрастает, однако увеличение вязкости газов приводит к утолщению газовой пленки, в результате чего диффузионное сопро-

¹ Подробно о ходе и результатах опытов см. «Ж. хим. пром.», 1934, № 11, 88.

тивление ее возрастает и ее проводимость по отношению к молекулам абсорбируемого вещества несколько уменьшается.

В опытах по поглощению смеси NO_2 и NO колонка сначала заполнялась азотом с известным содержанием NO , после чего вводилась NO_2 из баллончика. В остальном методика опыта была прежней; в целях большей точности опытов, поверхность S при этих опытах была уменьшена до $4,7 \text{ см}^2$.

Как известно (3) из статики реакции



газы сернокислотных систем могут содержать лишь исчезающе малые количества недиссоциированного N_2O_3 . Так, при содержании в газе 1% эквивалентной смеси $\text{NO}_2 + \text{NO}$, равновесная величина $P_{\text{N}_2\text{O}_3}$ равна при 25°C всего лишь $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ атм.}$, при чем в форме N_2O_3 находится лишь 0,3% всей смеси $\text{NO}_2 + \text{NO}$. При повышении температуры с 25 до 45°C , $P_{\text{N}_2\text{O}_3}$ понижается более чем в 3 раза. Несмотря на это смесь $\text{NO}_2 + \text{NO}$ ведет себя по отношению к щелочам и концентрированной серной кислоте, как N_2O_3 , т. е. при соприкосновении газовой смеси, содержащей NO_2 и NO , с серной кислотой окислы азота поглощаются последней в соотношении $\text{NO}_2 : \text{NO} = 1 : 1$, образуя при этом нитрозил-серную кислоту. Это тем более замечательно, что сама по себе NO_2 также способна растворяться в серной кислоте. Между тем при наличии в газах NO нитроза, получаемая в башнях Гей-Люссака, обычно не обнаруживает присутствия HNO_3 . Известно (4), что смесь $\text{NO}_2 + \text{NO}$ (N_2O_3) поглощается щелочами и концентрированной H_2SO_4 значительно быстрее и полнее, нежели одна NO_2 .

Опытами требовалось в первую очередь разрешить вопрос о том, как выражать движущую силу абсорбции. Если бы, несмотря на малое содержание N_2O_3 в газе, кислота поглощала именно эти готовые молекулы N_2O_3 , скорость абсорбции была бы пропорциональна $P_{\text{N}_2\text{O}_3}$, или, что то же, пропорциональна произведению концентраций NO_2 и NO :

$$P_{\text{N}_2\text{O}_3} = \frac{P_{\text{NO}_2} \cdot P_{\text{NO}}}{k_p},$$

т. е. в этом случае для поглощения имеющейся в газе эквивалентной смеси $\text{NO}_2 \cdot \text{NO}$ понадобилось бы тем меньше времени (или поверхности), чем больше был бы избыток NO по отношению к NO_2 .

Для проверки этого, на первый взгляд наиболее правдоподобного представления мы провели ряд опытов, отличавшихся различным избытком NO , а именно: при 1% NO_2 газ содержал от 2,4 до 10% NO . В табл. 6 показано время t (в мин.), которое понадобилось для того, чтобы имеющаяся в газе эквивалентная смесь, составлявшая по объему 2%, поглотилась на $\frac{3}{4}$ серной кислотой 59°Вé при 35°C .

Оказалось, что избыток NO не оказывает на скорость поглощения смеси $\text{NO}_2 \cdot \text{NO}$ никакого влияния и что размерность P_g выражается не произведением $P_{\text{NO}_2} \cdot P_{\text{NO}}$, а лишь концентрацией эквивалентной смеси $\text{NO}_2 \cdot \text{NO}$ в газе.

Это же с полной наглядностью выявилось из формы кривых поглощения. Если при наличии в газе смеси NO_2 и NO движущая сила абсорбции не зависит от избытка NO , то абсорбция должна идти по уравнению:

Таблица 6

№ опыта	P_{NO_2}		P_{NO}		t
	Начало	Конец	Начало	Конец	
43	0,01	0,0025	0,0244	0,0167	23,4
44	0,01	0,0025	0,0254	0,0177	24,0
45	0,01	0,0025	0,0323	0,0246	23,6
46	0,01	0,0025	0,0730	0,0653	24,0
47	0,01	0,0025	0,0750	0,0673	25,4
48	0,01	0,0025	0,1019	0,0942	23,6

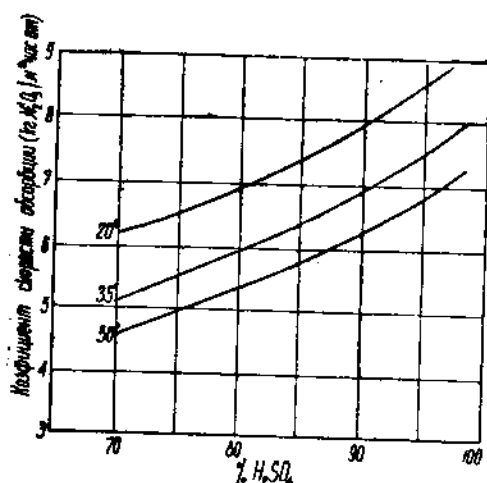
$$-\frac{dP}{dt} = kP_g ;$$

где:

$$P_g = 2P_{NO_2}.$$

График этой функции должен представлять собой на полулогарифмической сетке прямую. Проверка показала, что все опыты по поглощению смеси NO_2 , NO (с 2% до остатка 0,5%) полностью удовлетворяют этому требованию.

На фиг. 9 даны результаты дальнейших опытов, где выявлена зависимость скорости абсорбции NO_2 , NO от температуры и крепости



Фиг. 9. Скорость абсорбции эквимолекулярной смеси NO_2 , NO серной кислотой.

серной кислоты. В отличие от NO_2 , смесь NO_2 , NO поглощается серной кислотой тем энергичнее, чем выше концентрация серной кислоты. При повышении крепости кислоты с 57—59° до 65° Вé поглощение ускоряется в среднем в 1,3 раза, т. е. повышение крепости орошающей кислоты на 1—2° Вé не может заметно изменить скорости поглощения окислов азота; однако на статику процесса это должно повлиять значительным образом.

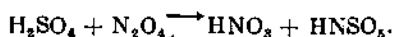
С повышением температуры скорость поглощения окислов азота в форме N_2O , несколько уменьшается. Как и

для NO_2 , этот факт объясняется тем, что с повышением температуры увеличивается вязкость газа, а вместе с тем возрастает и толщина газовой пленки, которая, поскольку мы имеем здесь случай

хорошо растворимого газа, играет главную роль в процессе абсорбции. Таким образом, повышение температуры в башнях Гей-Люссака является вредным не только с точки зрения статистики процесса (возрастают потери вследствие увеличения упругости N_2O_3 над нитрозой), но одновременно понижается и скорость абсорбции, считая на единицу движущей силы. Таким образом, стремление к поддержанию в башнях Гей-Люссака низкой температуры имеет под собой веские основания.

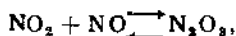
Сопоставляя наблюдаемые скорости поглощения NO_2 и смеси $NO_2 \cdot NO$, можно видеть, что эквимолекулярная смесь $NO_2 \cdot NO$ поглощается в среднем в 2 раза скорее, нежели одна NO_2 , а для наиболее вязких концентраций серной кислоты, где скорость абсорбции NO_2 заметно замедляется, получается еще большее увеличение скорости поглощения смеси $NO_2 \cdot NO$. Отсюда следует, что степень окисления NO в NO_2 играет крайне важную роль для абсорбции окислов азота. Избыток NO не только не может поглотиться серной кислотой, но он никак не способствует поглощению и той части окислов азота, которая по своему составу способна абсорбироваться. Следовательно, и с точки зрения возможной полноты поглощения, и в целях достижения наибольшей скорости абсорбционного процесса необходимо иметь окислы азота в газе с такой степенью окисления, чтобы они состояли пополам из NO_2 и NO .

Если в газе имеется избыток NO_2 по отношению к NO , то после энергичного поглощения эквимолекулярной смеси $NO_2 \cdot NO$ абсорбция избыточной NO_2 пойдет медленнее и хуже, что на практике и наблюдается. Повидимому, здесь играет роль и то обстоятельство, что NO_2 , абсорбируясь серной кислотой, реагирует с ней по уравнению:



Эта реакция является обратимой; если в нитрозе и особенно — в ее жидкой пленке, присутствуют значительные количества HNO_3 , равновесие неизбежно сдвигается справа палево. Если же абсорбируется смесь $NO_2 \cdot NO$, в этом случае из H_2SO_4 и N_2O_3 в жидкой пленке легко образуется нитрозилсерная кислота, что понижает концентрацию в жидкой пленке свободного N_2O_3 , и потому абсорбция свежих порций $NO_2 \cdot NO$ может идти беспрепятственно. Таким образом, химический процесс, сопровождающий здесь абсорбцию, сильно способствует интенсивному поглощению $NO_2 \cdot NO$. При абсорбции же нитрозой одной NO_2 , в жидкой пленке NO_2 реагирует с H_2SO_4 менее полно, а потому скорость абсорбции сильно зависит от того, с какой скоростью NO_2 или продукты ее реакции с H_2SO_4 будут переходить из жидкой пленки в главную массу жидкости. Это в свою очередь не может не зависеть от вязкости жидкости, что и обнаруживают опыты.

Итак, обычное представление о механизме абсорбции $NO_2 \cdot NO$, которое связывает абсорбцию с газовой реакцией:



неверно. Но каков же здесь механизм процесса? Не идет ли абсорбция смеси $NO_2 \cdot NO$ так, что сначала поглощается NO с образованием HNO ,

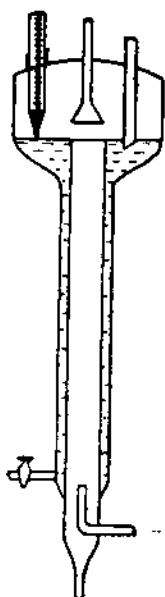
и HNSO_3 , а затем HNO_3 фиксирует NO из газа, давая также HNSO_3 ? В этом случае, поскольку свободная HNO_3 в питроне не обнаруживается, скорость абсорбции окислов азота определялась бы ходом поглощения NO_2 , и опыты с $\text{NO}_2 \cdot \text{NO}$ должны были показать тот же минимум скорости абсорбции для $61-63^\circ \text{Вé}$, как и для NO_2 . На деле этого не оказалось: скорость абсорбции $\text{NO}_2 \cdot \text{NO}$ плавно растет с повышением крепости H_2SO_4 . Таким образом, это объяснение отпадает.

Мы склонны объяснить механизм поглощения смеси $\text{NO}_2 \cdot \text{NO}$ следующим образом. Поскольку скорость абсорбции смеси $\text{NO}_2 \cdot \text{NO}$ пропорциональна P_{NO_2} , ход процесса здесь определяется как и для одной NO_2 , количеством полезных ударов молекул NO_2 о поверхность жидкости. Более легкие и потому более подвижные молекулы NO успевают при этом удариться одновременно с NO_2 в одну и ту же точку, что дает комплекс N_2O_3 , который прочно связывается с H_2SO_4 . Это обеспечивает дальнейший беспрепятственный ход абсорбции. Не будучи в состоянии увеличить количество полезных ударов молекул NO_2 , избыток NO не может повлиять и на скорость абсорбции. Это объяснение является грубо схематичным и нуждается в проверке. Однако, оно ничего не меняет: факт, для которого мы ищем объяснения, является реальностью, на которой можно и должно базировать выводы по работе башен Гей-Люссака.

Влияние режима газового потока на абсорбцию окислов азота

Скорость поглощения газов жидкостями должна зависеть не только от изученных выше факторов, но и от режима движения газа и жидкости. Усиленное движение газа и жидкости должно вести к уменьшению толщины пограничных пленок, а отсюда и к повышению их проводимости по отношению к абсорбируемому веществу. Так, например, Хаслам, Хиршей и Кип (5), а затем Адамс (6) нашли, что скорость поглощения SO_2 и NH_3 водой пропорциональна линейной скорости газа в степени 0,8—0,86.

Полагая, что действие этого фактора распространяется и на случай абсорбции смеси $\text{NO}_2 \cdot \text{NO}$ серной кислотой, мы¹ провели в этом направлении ряд опытов, пользуясь методом орошаемой трубки (фиг. 10). Последняя имела размеры 10×200 мм. Верхний край трубки был тщательно отполирован, что обеспечивало равномерное распределение жидкости по всей внутренней поверхности трубки. Опыты велись большей частью в условиях противотока; несколько опытов проведено и при параллельном токе жидкости и газа. Газ необходимого состава получался путем смешения NO с азотом, содержавшим 2% O_2 . Дозировка газов контролировалась при помощи градуированных капилляров. Перед подачей в трубку газовая смесь пропусклась через стеклянный змеевик такой длины,



Фиг. 10. Орошаемая трубка.

¹ Совместно с В. И. Юдиной.

чтобы NO успевала в нем окисляться на половину в NO_2 . Практически степень окисления, как показали анализы, достигалась равной 45—49% при общем содержании в газе 0,8—1,2% $\text{NO}_2 + \text{NO}$.

Опыты велись при комнатной температуре. Каждый опыт длился 30 мин., при чем отбирались пробы газа и кислоты до и после трубки. Анализ газа на NO_2 и NO производился по методу В. Н. Шульца (7): смесь NO_2 . NO извлекалась из газа крепкой H_2SO_4 , избыток NO — серной кислотой с 3% HNO_3 . Титрование раствором KMnO_4 давало затем цифры содержания NO_2 и NO в газе до и после орошаемой трубки.

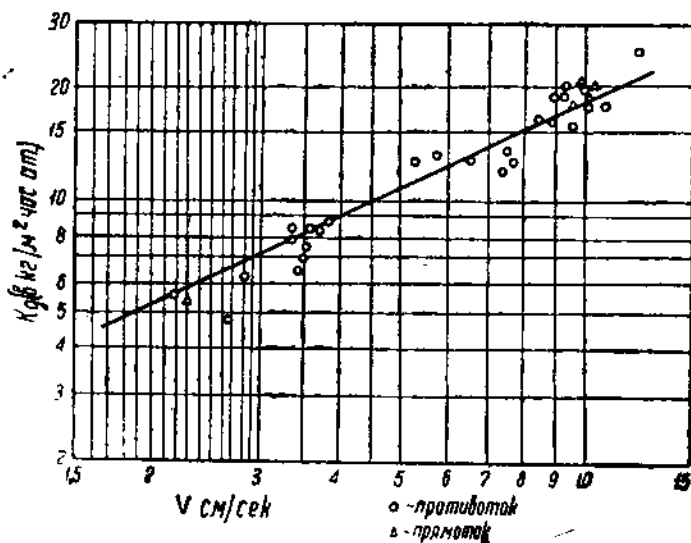
Крепость кислоты во всех опытах была одна и та же—59° Вё. Линейная скорость газа изменялась от опыта к опыту в пределах от 2 до 10 см/сек. На орошение трубки подавалось 3—12 мл кислоты в минуту. Из каждого опыта вычислен коэффициент скорости абсорбции по уравнению:

$$k_g = \frac{W}{S \cdot t \cdot P_g} \cdot \frac{\text{кг } \text{N}_2\text{O}_5}{\text{м}^2 \cdot \text{час} \cdot \text{ат}},$$

где S равнялась 62,8 см². Движущая сила абсорбции P_g вычислялась как среднелогарифмическое между концентрациями смеси NO_2 . NO (в ат) на входе и выходе из трубки.

Результаты опытов¹, будучи нанесены на логарифмическую сетку (по оси ординат $\lg k_g$, по оси абсцисс — $\lg V$), дали прямую с наклоном ~0,9 (фиг. 11). Отсюда следует, что

$$k_g = C \cdot V^{0,9}$$



Фиг. 11. Скорость абсорбции NO_2 . NO серной кислотой при разных скоростях газового потока.

Абсорбционный процесс в своем механизме глубоко аналогичен процессу теплопередачи. Оба эти процесса лимитируются в своей ско-

¹ Подробно см. журнал «Химстрой», 1934, № 6, 315

рости наличием пленок, сопротивление которых при абсорбции преодолевается путем диффузии, а при теплопередаче — путем теплопроводности. Известно, что при турбулентном режиме движения газа коэффициент теплопередачи пропорционален скорости газового потока в степени 0,8, при чем эта зависимость экспериментально подтверждена в весьма широких границах — до скоростей порядка 100—200 м/сек (8). Это заставляет, ради осторожности в выводах, принять показатель степени при V равным 0,8:

$$k_g = k_1 V^{0,8},$$

при чем, по аналогии с теплопередачей, эту зависимость, очевидно, можно экстраполировать и в сторону более высоких линейных скоростей газа (хотя бы до 1 м/сек).

Опыты в условиях встречного и параллельного токов газа и жидкости дали одни и те же величины k_g , т.е. скорость поглощения окислов азота серной кислотой от направления газового потока не зависит, если, конечно, от этого не изменяется движущаяся сила абсорбции. Так и было в наших опытах, поскольку упругость окислов азота над нитрозой в трубке была совсем незначительной. Если же по высоте башни состав газа и жидкости сильно меняется, то в этом случае движущая сила абсорбции при противотоке должна заметно превышать таковую в условиях параллельного тока. Значит, направление газа в башнях, не влияя на величину самой константы k_g , может существенно влиять на полноту поглощения окислов азота в башнях Гей-Люссака за счет статистики процесса и вытекающего отсюда уменьшения величины P_g .

Изменение плотности орошения в опытах не оказало заметного влияния на скорость абсорбции, чего и можно было ожидать, поскольку здесь имеется случай абсорбции хорошо растворимого газа. Скорость абсорбции в подобных случаях определяется главным образом сопротивлением газовой, а не жидкой пленки. Хотя увеличение плотности орошения в гей-люссаках и не может существенно повлиять на величину k_g , оно однако является в некоторой мере желательным, так как это способствует более полному смачиванию насадки и, следовательно, более эффективной работе башни.

Из всех факторов, влияющих на скорость абсорбции смеси $\text{NO}_2 \cdot \text{NO}$ в гей-люссаках, линейная скорость газа в башнях представляет собой наиболее сильно действующее средство к интенсификации процесса. Как следует из равенства:

$$\frac{k_1}{k_2} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{0,8},$$

повышение линейной скорости газа в башнях Гей-Люссака в 2—3 раза, при одной и той же насадке, обеспечивает ускорение процесса абсорбции в 1,74—2,4 раза. В то же время изменение крепости кислоты с 58 до 65° Вé или снижение температуры в башнях Гей-Люссака с 50 до 20° С может ускорить абсорбцию всего лишь в ~ 1,3 раза. Увеличить же значение k_g — значит в такой же мере сократить потребность в насадке гей-люссаков.

Отсюда следует, что две башни Гей-Люссака одного и того же объема, но развитые — одна — в высоту, а другая — в ширину — должны работать различно. При одной и той же поверхности насадки узкая (и высокая)

башня, поскольку газ будет двигаться в ней с более высокой линейной скоростью, покажет лучшие результаты работы, нежели башня большего диаметра. Развивая башню в высоту и обуславливая, тем самым уменьшение диаметра башни в n раз, мы достигаем повышения линейной скорости газа в n^2 раз, что в свою очередь обеспечит ускорение процесса абсорбции в $n^{1,6}$ раз и позволит достигнуть прежнего эффекта с поверхностью насадки в $n^{1,6}$ раз меньшей. Если поверхность насадки в единице объема остается одна и та же, уменьшение диаметра башни Гей-Люссака в n раз позволяет сократить насаженный объем башни в $n^{1,6}$ раз.

Строго говоря, коэффициент скорости абсорбции должен зависеть еще от сорта насадки. Можно представить себе две насадки с одинаковой удельной поверхностью, но с различной геометрической конфигурацией, что при одинаковой линейной скорости газа может обуславливать различную степень турбулентности газового потока, а вместе с тем и различную толщину газовой пленки. Так можно думать (15), что одна и та же насадка должна работать по-разному, в зависимости от способа укладки колец. Если кольца в беспорядке засыпаны в башню, газовый поток будет часто встречать препятствия на своем пути, что заставит его часто менять направление и должно усилить абсорбцию. Если степень смачивания будет одинакова в обоих случаях, та же насадка при правильной укладке колец будет работать хуже, зато она будет создавать меньшее сопротивление. Если иметь насадку с различным размером кусков (колец), то переход к более мелкой насадке должен усилить абсорбцию не только за счет большего развития поверхности (обратно пропорционально среднему диаметру кусков), но и за счет повышения самого коэффициента скорости абсорбции в связи с большей турбулентностью газового потока. Этот вопрос сейчас изучается Унихимом.

Расчет башен Гей-Люссака

Выводы приведенных выше опытов позволяют дать рациональный теоретически обоснованный метод расчета башен Гей-Люссака.

Пусть окислы азота поступают на абсорбцию в виде эквивалентной смеси $\text{NO}_2 \cdot \text{NO}$. В этом случае в башнях Гей-Люссака идет типичный гетерогенный процесс абсорбции, ход и скорость которого не зависят от газовой реакции окисления NO в NO_2 . Как выше указано, работа гей-люссаков при этом выражается равенством:

$$W = k_g S P_g t;$$

при чем

$$k_g = k_1 V^{0,8}.$$

Совместив эти равенства, получаем основное уравнение для расчета гей-люссаков:

$$S = \frac{1000 W}{k_1 V^{0,8} P_g t};$$

где S — поверхность, необходимая для абсорбции (в м^2),

W — количество N_2O_5 за t часов работы башни (в кг),

V — линейная скорость в башне, отнесенная к свободному сечению башни (в м/сек),

k_1 — частный коэффициент скорости абсорбции ($\text{г N}_2\text{O}_5$ на 1 м^2 в час на 1 мм рт. ст.) при $V = 1 \text{ м/сек.}$

Движущая сила абсорбции P_d (мм рт. ст.) вычисляется как средне-логарифмическое из величин движущих сил P_1 и P_2 на входе и выходе из башни, P_1 и P_2 представляют собой разность между парциальным давлением эквивалентной смеси $\text{NO}_2 \cdot \text{NO}$ в газе и упругостью окислов азота над нитрозой данной крепости, нитрозности и температуры. Для вычисления этой упругости С. В. Бешковским (9) предложена формула:

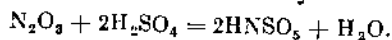
$$P = d \cdot 10^{0,2(71,8-B)+0,023(t-35)},$$

где d — нитрозность кислоты ($\% \text{HNO}_3$),

B — процентное содержание H_2SO_4 в кислоте,

t° — температура ($^\circ \text{C}$).

Формула рекомендована для нитрозности до $3,5\% \text{HNO}_3$ и крепости кислоты $57-60^\circ \text{B}_6$ в интервале $30-90^\circ \text{C}$. Основой для нее послужили экспериментальные данные Матеун (10), А. Тихонова (11), Берля и Зенгера (12), которые не могут считаться окончательными; в них имеются существенные расхождения. Цифры Берля и Зенгера, вероятно, являются преувеличенными; эти авторы определяли упругость окислов азота над нитрозой как разность между полной упругостью пара над нитрозой и упругостью паров воды над чистой кислотой этой крепости. Между тем последняя величина с повышением нитрозности кислоты должна расти, поскольку образование HNSO_5 в нитрозе дает воду и как бы разбавляет кислоту:



Температура, крепость кислоты и плотность орошения не входят в уравнение для расчета гей-люссаков, так как влияние этих факторов на величину k_d , вообще говоря, невелико и, кроме того, в обычных условиях работы башен, температура и крепость орошающей кислоты меняются в узких пределах, чего совсем нельзя сказать про линейную скорость газа в башнях. Несомненно, температура, крепость кислоты и ее нитрозность сильно влияют на полноту абсорбции окислов азота, однако это происходит не столько за счет кинетики, сколько за счет статики процесса. Влияние, оказываемое этими факторами на скорость абсорбции, охватывается величиной P_d .

Лабораторные опыты не могут дать реальной величины коэффициента k_d или k_1 , так как в лаборатории невозможно воспроизвести заводской режим движения газа и жидкости. Поэтому реальный коэффициент k_1 может быть получен лишь из заводских данных. Подобные подсчеты, произведенные нами¹ в 1935 г., дали следующее выражение коэффициента:

$$k_1 = 11,6 \frac{\text{г N}_2\text{O}_5}{\text{м}^2 \cdot \text{час мм. рт. ст.}}$$

Позднее на примере работы гей-люссаков камерной системы Полевского завода мы² получили:

$$k_1 = 15,5.$$

¹ Совместно с Э. Я. Турханом и А. Ф. Андреевым, журн. «Химстрой», 1935, № 5, 278.

² Совместно с Е. И. Сурковым и А. Ф. Андреевым «Ж. хим. пром.», 1936, № 10, 594.

Из подробных данных (13) о работе гей-люссака Войковского завода (11) вычисляется:

$$k_1 = 15 \div 20.$$

Отсюда следует, что для обычных условий работы гей-люссаков (35—50° крепость кислоты 58—59° Вé), когда насадка башни не загрязнена и полностью смачивается кислотой, коэффициент скорости абсорбции k_1 может быть принят равным 15. Вводя эту величину в расчеты, совсем нет надобности предусматривать еще какой-либо запас, поскольку коэффициент взят не теоретически, а из реальных заводских данных. По этой же причине нельзя базировать расчет абсорбции окислов азота на коэффициентах скорости, полученных лабораторным путем; между тем в нашей литературе (16) имеется несколько подобных расчетов, основанных на лабораторных коэффициентах Шеге.

Введем обозначения:

D и H — внутренний диаметр и высота насадки в башне (в м),
 s_0 — удельная поверхность насадки (в $\text{м}^2/\text{м}^3$),
 μ — свободный объем насадки (в долях единицы),
 N — производительность системы ($\text{м}^3 \text{H}_2\text{SO}_4$ в сутки),
 w — абсорбируемое количество окислов азота ($\text{кг N}_2\text{O}_5$) на 1 м^3 продуцируемой H_2SO_4 .

Возьмем наиболее типичный случай работы сернокислотных систем, когда крепость газа при входе в систему равна $\sim 8\% \text{SO}_2 + \text{SO}_3$; при работе на колчедане, не содержащем угли, это отвечает содержанию кислорода на выходе $\sim 7\%$. Объем газа, проходящего через гей-люссаки с температурой 40°, может быть при этом вычислен равным $\sim 3000 \text{ м}^3$ на 1 $\text{м}^3 \text{H}_2\text{SO}_4$. Для внутреннего диаметра башни выводится уравнение:

$$\frac{3000 N}{24 \cdot 3600} = \frac{\pi D^2 \mu V}{4},$$

$$D = 0.21 \sqrt{\frac{N}{\mu V}}.$$

Так как потребная поверхность насадки из предыдущего равна

$$S = \frac{1000 W}{15 P_g V^{0.8} s_0} \ll,$$

то объем насадки получается равным:

$$Q = \frac{S}{s_0} = \frac{1000 W}{15 t P_g V^{0.8} s_0}.$$

Часовое количество абсорбируемых окислов азота равно:

$$\frac{W}{t} = \frac{w N}{24}.$$

Отсюда

$$Q = \frac{1000 w N}{15 \cdot 24 \cdot P_g s_0 V^{0.8}},$$

или

$$Q = \frac{2.78 w N}{P_g V^{0.8} s_0}.$$

Высота насадки равна:

$$H = Q : \frac{\pi D^2}{4}.$$

Комбинируя эти уравнения, получаем:

$$H = \frac{2,78 \pi N}{P_g V^{0,8} s_0} : \left[-\frac{\pi}{4} \cdot 0,21^2 \frac{N}{wV} \right],$$

или

$$H = \frac{80 \pi \mu V^{0,2}}{P_g s_0}.$$

Пример. Задано рассчитать башни Гей-Люссака для камерной системы, работающей с азотооборотом 75 кг HNO_3 на 1 т H_2SO_4 (45,2 кг N_2O_5). Потери окислов азота на выхлопе не должны превышать 10% (7,5 кг HNO_3). Производительность системы — 40 т H_2SO_4 в сутки.

Предусматриваем в башнях противоток газа и кислоты; пусть на орошение последнего гей-люссака поступает кислота крепостью 58,8° Вё с 0,2% HNO_3 при 40° С и при абсорбции получается нитроза крепостью 58,3° Вё с 2% HNO_3 при 45° С.

В башнях должно поглощаться:

$$w = 45,2 \cdot 0,9 = 40,6 \text{ кг } \text{N}_2\text{O}_5 \text{ на 1 т } \text{H}_2\text{SO}_4.$$

Объем выхлопных газов — 3000 м³/т при 40°. С газом поступает окислов азота:

$$\frac{45,2 \cdot 2 \cdot 22,4 \cdot 1,15}{76} = 30,6 \text{ м}^3 \text{ при } 40^\circ,$$

или

$$\frac{30,6}{3000 + 30,6} = 1,0\% \text{ (7,6 мм рт. ст.)}.$$

В выхлопном газе останется ~ 3 м³ или 0,1% окислов азота (0,76 мм рт. ст.). Упругость окислов азота над орошающей нитрозой вычислится, по Беньковскому, равной:

для входящей кислоты — 0,04 мм рт. ст.,

для вытекающей нитрозы — 0,67 мм рт. ст.

Движущая сила абсорбции равна:

$$P_g = \frac{(7,6 - 0,67) - (0,76 - 0,04)}{2,3 \lg \frac{7,6 - 0,67}{0,76 - 0,04}} = 2,75 \text{ мм рт. ст.}$$

Пусть для башен выбран в качестве насадки 75-мм кусковой кварц, для которого $s_p = 42$ и $\mu = 0,46$. Выбираем линейную скорость газа $V = 0,4$ м/сек. Отсюда:

$$D = 0,21 \sqrt{\frac{46}{0,46 \cdot 0,4}} = 3,1 \text{ м.}$$

Прибавив сюда толщину стенок башни (по 250 мм), находим, что внешний диаметр гей-люссаков равен 3,6 м. Высота насадки равна:

$$H = \frac{80 \cdot 40,6 \cdot 0,46 \cdot 0,4^{0,2}}{2,75 \cdot 42} = 12 \text{ м.}$$

Добавив высоту колосниковой решетки и пустого пространства над насадкой, получаем высоту башни 14—15 м. Объем башни составит:

$$\frac{3,14 \cdot 3,6^2 \cdot 14,5}{4} = 148 \text{ м}^3.$$

Если этот абсорбционный объем оформить в виде двух гей-люссаков, каждый из них будет иметь высоту

$$\frac{12}{2} + 2,5 = 8,5 \text{ м.}$$

при чем объем их будет равен 173 м^3 , что составит 4—4,3 м^3 на суточную тонну продукции.

Нужно заметить, что на орошение гей-люссаков камерных систем обычно подается сравнительно мало кислоты, и потому их насадка нередко орошается неполно; с учетом этого дефекта величина S_0 требует поправки в сторону ее уменьшения на $1/4$ — $1/3$. Кроме того, линейная скорость в гей-люссаках часто бывает ниже $0,4 \text{ м/сек.}$ Все это и дает обычную норму объема башен Гей-Люссака на единицу продукции камерных систем (6 — $7 \text{ м}^3/\text{т}$).

Выведенные формулы позволяют решать расчетным путем все вопросы проектирования и эксплуатации башен Гей-Люссака. Нужно особо подчеркнуть, что вопреки общепринятому представлению время пребывания газа в башне не влияет на работу башни и не входит в уравнение для расчета гей-люссаков; нет в этом уравнении и объема башни. Это станет вполне понятным, если учесть, что абсорбция — гетерогенный процесс, который идет не в объеме башни, а лишь на орошаемой поверхности насадки. Если мы сможем путем соответствующего выбора насадки создать потребную поверхность в меньшем объеме, абсорбция в нем пойдет не хуже, чем в значительно большем объеме башни, хотя время пребывания газа в башне в этом случае и будет сильно разниться. В литературе (1934 г.) опубликован следующий факт (14): на одном из французских заводов гей-люссак камерной системы объемом 40 м^3 , имевший малоэффективную насадку (с общей поверхностью 1000 м^2), был заменен башенкой с $4,8 \text{ м}^3$ насадки (в 8 раз меньше!) поверхностью 1200 м^2 , и, хотя время пребывания газа в башне резко сократилось, от этого абсорбция не только не ухудшилась, а наоборот — расход HNO_3 снизился.

При определении размеров гей-люссаков в обычной практике считается, что объем должен составлять определенный процент от объема системы. Из предыдущего следует, что эта эмпирическая «норма» не имеет под собой оснований. Потребный объем гей-люссаков зависит от ряда факторов и более всего — от выбора насадки и линейной скорости газа, при чем эти факторы могут меняться в широких пределах. Следовательно, и процентной нормы для объема гей-люссаков (по отношению к объему системы) существовать не может. Эмпирические традиции в этом вопросе являются лженаучными и лишь мешают движению техники вперед.

Нельзя также определять объем гей-люссаков по времени пребывания газа в башнях. Для орошаемых башен, если в них протекает только абсорбционный процесс, имеет значение лишь поверхность насадки и те условия, которые влияют на величину коэффициента k_g , но никак не время пребывания газа в башне. Конечно, абсорбционный процесс протекает во времени, однако это время является величиной сугубо переменной, зависящей от сорта насадки и линейной скорости газа, т. е. факторы времени здесь не может служить основой для определения размеров башен. Ведь не ведут же расчет процесса теплопере-

дачи и определение размера теплообменных аппаратов по времени пребывания охлаждаемой среды в аппарате, хотя эта среда и находится там какое-то время. Абсорбция и теплопередача глубоко аналогичны одна другой. Поэтому и к расчету гей-люссаков нужно подходить не эмпирически, а в соответствии с гетерогенным характером идущего в гей-люссаках процесса абсорбции.

Особенности работы гей-люссаков башенных систем

Сравнение объемов башен Гей-Люссака на единицу продукции камерных и башенных систем показывает, что новый башенный способ является по сравнению со старым камерным способом менее совершенным. Объем гей-люссаков камерных систем, составляя в среднем 4—5 % от объема камер, обычно равен 6—7 м³ на 1 т H₂SO₄ в сутки. В то же время абсорбционная зона в башенных системах занимает 70—75 % объема системы; при интенсивности 30—35 кг/м², когда расход HNO₃ подобно камерным системам может быть равен ~ 10 кг на 1 т H₂SO₄, объем гей-люссаков составляет ~ 22 м³/т, что примерно в 3—4 раза больше, нежели в камерных системах.

Причина такого чрезмерного развития хвоста башенных систем, чрезвычайно удорожающего их сооружение, заключается в том, что здесь в отличие от камерного способа окислы азота поступают в гей-люссаки неподготовленными к поглощению: степень окисления NO в башенных газах перед абсорбцией равна 20—30 %, т. е. половина, или по меньшей мере одна треть окислов азота, поступающих на абсорбцию, представляет собой неабсорбируемую NO. Поэтому в гей-люссаках башенных систем наряду с чисто гетерогенным процессом абсорбции в широком масштабе идет газовая реакция окисления NO в NO₂, для которой имеют значение лишь время пребывания газа в башнях, концентрация окислов азота и температура. Ни величина орошаемой поверхности, ни характер орошения насадки не оказывают на эту гомогенную реакцию, идущую в свободном объеме гей-люссаков, никакого влияния.

Абсорбционный процесс в башенных системах протекает таким образом, что имеющаяся в газе NO₂ и эквивалентная часть NO быстро абсорбируются кислотой, после чего поглощение остальной массы окислов азота может идти лишь по мере окисления избыточной NO в NO₂ (до N₂O₅). Скорость этой реакции, как выше сказано, пропорциональна P^2_{NO} . При поглощении смеси NO₂ · NO в гей-люссаках, содержание NO в газе убывает, и это неизбежно сопровождается прогрессирующим замедлением реакции окисления NO. К концу абсорбционного процесса, когда в газе остаются десятые доли процента NO, окислительный процесс становится особо замедленным. Поэтому совмещение в одной и той же аппаратуре двух процессов — окисления NO и абсорбции смеси NO₂ · NO неизбежно приводит к затыжке обоих процессов. Во избежание больших потерь HNO₃ с выхлопными газами в форме NO в башенном способе, приходится удлинять время пребывания газа в гей-люссаках, т. е. увеличивается объем гей-люссаков на тонну продукции; между тем сам по себе абсорбционный процесс, если бы окислы азота были готовы к поглощению, мог завершиться в значительно меньшем объеме башен.

Иллюстрацией к этому могут служить наши наблюдения за работой гей-люссаков одного из серпокислотных заводов (май 1936 г.). Насадка башен — кварц. Второй гей-люссак работал прямоотком, остальные — в условиях противотока газа и кислоты. При съеме 27 кг/м² и азотообороте 279 кг HNO₃ на 1 т H₂SO₄, на абсорбцию поступали газы с 4,2 % окислов азота и 0,38 % SO₂. Как видно из табл. 7, перед первым гей-люссаком половина окислов азота представляла собой из-

Таблица 7

Точка наблюдения	N ₂ O + NO		Температура газа (в °C)	Орошение			
	%	Степень окисления (в %)		м ³ /т	% HNO ₃	°Be ₁₅	Температу- ра кислоты
Перед 1-м гей-люссаком	4,18	25,6	87,0	16,3	2,19—3,24	58,5	43—53
• 2-м •	0,82	20,0	43,5	8,5	1,42—1,73	—	35
• 3-м »	0,30	17,3	38,0	4,7	1,18—1,29	58,6	35
Выхлоп	0,17	11,8	37,0	—	—	—	—

быточную NO, и по пути газа в башнях степень окисления NO в NO₂ уменьшалась. На выхлопе 3/4 окислов азота терялись в виде неабсорбируемой NO. Поскольку степень окисления NO по мере движения газа к хвосту системы уменьшается, это означает, что газовая реакция окисления NO в NO₂ отстает в своей скорости от абсорбционного процесса. Являясь более медленной, эта реакция неизбежно тормозит собой абсорбцию окислов азота, и чем ниже концентрация NO в газе, тем сильнее должно сказываться неблагоприятное влияние этой реакции на абсорбцию. В проведенных опытах это наглядно выразилось в том, что если первый гей-люссак абсорбировал 78,2 % поступивших в него окислов, то во втором гей-люссаке, степень абсорбции упала до 43,8 %, а третий гей-люссак поглотил лишь 46,7 % поступивших в него окислов. Дальнейшие опыты показали, что тот же первый гей-люссак может абсорбировать окислы на 90—95 %, если они предварительно окислены до N₂O₃.

Подача в гей-люссаки неподготовленных к абсорбции окислов азота не только резко увеличивает потребный объем гей-люссаков на 1 т H₂SO₄. Не менее важно и то, что повышение нагрузки на башенные системы при этом обычно сопровождается повышением расхода HNO₃. Это происходит потому, что для работы гей-люссаков башенных систем большую роль играет время пребывания газа в башнях. Расход HNO₃ зависит здесь в первую очередь от того, в какой мере в башнях успеет пройти газовая реакция окисления NO в NO₂ (до N₂O₃), а для этого нужен свободный объем (и только объем). Таким образом, гей-люссаки башенных систем, в отличие от башен камерных систем, работают не столько своей поверхностью, сколько своим объемом.

Действительно, если абсорбционный процесс лимитируется скоростью газовой реакции окисления NO в NO_2 , работа башен может быть улучшена лишь теми мероприятиями, которые способствуют успешному ходу этой, более медленной реакции. Повышение линейной скорости газа может ускорить лишь гетерогенный процесс абсорбции; что же касается газовой реакции окисления NO , то в этом случае произойдет, наоборот, даже ухудшение процесса, поскольку время пребывания газа в башне при этом сократится. Точно так же, как указано выше, переход к насадкам с более развитой поверхностью, вообще говоря, позволяет сократить объем, необходимый для абсорбции; однако, если окислы азота подаются на абсорбцию с избытком NO , такая рационализация гей-люссаков не может иметь места, поскольку более медленной здесь является газовая реакция, для которой нужен объем. Применение же более эффективной насадки никак не ускоряет газовой реакции и лишь уменьшает этот объем.

Словом, поскольку в гей-люссаках башенных систем более медленной является газовая реакция окисления NO , работа башен не может быть улучшена мероприятиями, ускоряющими лишь самый процесс абсорбции. Этот процесс и без того идет по сравнению с газовой реакцией достаточно интенсивно. Если окислы азота поданы на абсорбцию без подготовки, любая попытка сократить объем гей-люссаков на единицу продукции, неизбежно ведет к повышенным потерям HNO_3 из-за недоокисления (в форме NO). Несомненно, это — серьезный дефект башенного способа в том его виде, как он пришел к нам из-за границы.

Литература

1. L. Szegő, A. Malaguti, M. Lombardi. «Ж. хим. пром.», 1933, № 2, 53.
2. Сборник физических констант. Под ред. Я. Г. Дорфмана и С. Э. Фриша. Химтеорет, ОНТИ, 1937, стр. 41.
3. F. Verhoek F. Daniels. J. Amer. Chem. Soc. 1931, № 4, 1250.
4. F. Förster u. J. Blick Z. angew. Chem. 1910, 2017.
5. R. Haslam, R. Hershey, R. Keen. Ind. eng. Chem., 1924, 1224.
6. F. Adams. Ind. eng. Chem. 1933, № 4, 424. Перевод в сборнике «Сера и серная кислота», 1935, 263—274.
7. В. Н. Шульц. «Ж. хим. пром.» 1931, № 18, 1.
8. А. Шак. Теплопередача в промышленных установках, 1933, стр. 410.
9. С. В. Беньковский. «Ж. хим. пром.», 1936, № 6, 330.
10. М. Matsui. «Ж. хим. пром.», 1930, № 28—30, 1837.
11. А. Тихонов. «Ж. хим. пром.», 1933, № 8, 58.
12. E. Berl u. H. Saenger. Z. anorg. allgem. Chem. 1931, B. 202, 113.
13. И. Н. Кузьминых и Э. Я. Турхан. «Ж. хим. пром.», 1937, № 1, 13.
14. Henry Corbille. Chem. et Ind. 1934, N 4, 759.
15. И. Н. Кузьминых. «Химстрой», 1934, № 8.
16. С. В. Беньковский и Н. И. Отвагин. Расчеты и справочные таблицы по производству серной кислоты камерным и башенным способом, 1938, стр. 84.

МЕТОДЫ ИНТЕНСИФИКАЦИИ БАШЕННОГО ПРОЦЕССА¹

Опыт работы передовых заводов и выводы нашей науки, полученные за последние годы при углубленном изучении башенного процесса, гласят, что башенные системы, дававшие сначала ~ 20 кг H_2SO_4 на 1 м^3 в сутки, тают в себе огромные резервы мощности. Возможность достижения съема в 100 кг/м^3 на любой системе сегодня не вызывает никаких сомнений. Речь идет лишь о том, чтобы этот съем был достигнут без ущерба для качества работы — с невысоким расходом HNO_3 и без преждевременного износа оборудования.

Сегодня теория в состоянии четко формулировать указания о том, какими методами и путями можно усилить и улучшить работу башен. В деле интенсификации башенного процесса сегодня можно различить два основных направления.

1) Обычный прием интенсификации сводится к тому, что увеличивается подача SO_2 в систему и для того, чтобы башни справились с этой более высокой нагрузкой, стараются увеличить азотооборот, т. е. усиливают подачу в башни окислов азота, для чего в первую очередь увеличивается нитрозность кислот, поступающих на голову системы.

2) Более прогрессивный метод интенсификации башенного процесса состоит в том, что для переработки в тех же башнях большего количества SO_2 проводится усовершенствование хвоста системы — вводится подготовка окислов азота к поглощению, что позволяет обойтись меньшим объемом гей-люссаков и увеличить за счет этого продуктивную зону системы; рационализированная таким путем система в состоянии дать высокий объем без чрезмерного повышения нитрозности орошающих кислот, а это имеет огромное значение для сохранности свинцового оборудования.

Повышение азотооборота²

Если башенная система работает без подготовки окислов азота к поглощению, неперемешным мероприятием по ее интенсификации является более высокий азотооборот, для чего в свою очередь необходимы увеличение орошения головы системы и повышение нитрозности орошающих кислот. Это делается с той целью, чтобы, несмотря на повышенные нагрузки, процесс переработки SO_2 заканчивался в отведенном для этого объеме, т. е. чтобы не было проскока SO_2 в абсорбционную зону системы. Следовательно, интенсификация обычного башенного процесса сводится к максимальному сдвигу процесса в голову системы с тем, чтобы возможно большая часть объема служила для поглощения окислов азота.

¹ Основные положения доложены на сернокислотной конференции в мае 1937 г. в Воскресенске (реф. «Ж. хим. пром.», 1937, № 13, 964).

² Термином «азотооборот» обозначается количество окислов азота (кг HNO_3), переводимое из жидкой фазы в газовую, считая на единицу продукции системы в моногидрате.

При увеличении нагрузки башенной системы не приходится опасаться, как это бывает в контактном способе, повышенных потерь SO_2 на выхлопе: проскок SO_2 через гей-люссаки при этом не наступает, так как хвост системы, обильно орошаемый нитрозной кислотой, принимает на себя доработку SO_2 . Однако, расход азотной кислоты чрезвычайно зависит от своевременной переработки SO_2 в отведенном для этого объеме башен. Повышение нагрузки (а вместе с тем и съема) уменьшает время пребывания газов в башнях, и, если окислы азота поступают в зону абсорбции с избытком NO , увеличение производительности системы при этом неизбежно ухудшает условия абсорбции: для окисления NO в свободном объеме гей-люссаков остается меньше времени, и проскок окислов с выхлопными газами (вследствие недоокисления NO) неизбежно возрастает. Особенно неблагоприятно отражается на расходе HNO_3 проскок SO_2 в гей-люссаки, где SO_2 действует на нитрозу и возвращает в газовую фазу окись азота NO , потери которой на выхлопе возрастают.

Следовательно, забота о том, чтобы переработка всегда заканчивалась в продукционной зоне, должна быть у персонала башенных систем на первом месте. При интенсификации систем, работающих без подготовки окислов азота, не только нельзя допускать удлинения зоны переработки SO_2 , но наоборот, — для того, чтобы компенсировать возрастающую скорость прохождения газа в гей-люссаках, необходимо максимально сдвигать процесс к голове системы путем увеличения орошения головы системы (примерно, пропорционально увеличению выработки) и одновременного повышения нитрозности орошающих кислот. Обе эти меры позволяют ввести в реакцию больше окислов азота, а это ведет к ускорению всех окислительных реакций, идущих в башнях. Увеличение азотооборота, без которого нельзя осуществить интенсификацию обычного башенного процесса, связано в первую очередь с усилением процесса денитрации, т. е. в целях усиления работы продуцирующей зоны следует заботиться не только об увеличении подачи окислов азота в башне (с нитрозой), но и о том, чтобы больше окислов азота вступило в реакцию. Показателем этого является процесс денитрации или, иначе говоря, азотооборот.

На орошение продуцирующей зоны башенных систем обычно подается $\sim 20 \text{ м}^3$ орошающих кислот на 1 т H_2SO_4 ; нитрозность кислоты при увеличении съема до $40\text{--}70 \text{ кг/м}^3$ повышается до $4\text{--}5\%$ HNO_3 .

Азотооборот при этом достигает $250\text{--}350 \text{ кг/т}$, что отвечает содержанию в башенных газах $3,5\text{--}4,5\%$ окислов азота. Как указывается ниже, для создания высокого азотооборота очень большую роль играют такие факторы, как температура и крепость орошающих нитроз. Высокая нитрозность кислот обуславливает сильный износ свинца.

В том, в какой мере переработка SO_2 в башнях ускоряется от повышения азотооборота, можно заключить из данных, приведенных в табл. 8 (по наблюдениям МХТИ¹). В этой таблице даны цифры, характеризующие работу двух аппаратов продуцирующей зоны (гловера и вальцен-кастена) в условиях различного азотооборота. Производительность системы при этом была постоянной. Повышение азотооборота повлекло за собой сдвиг процесса к голове системы.

¹ Московский химико-технологический институт им. Менделеева.

В крайнем правом столбце таблицы приведены цифры, показывающие отношение убыли SO_2 в башне к среднему (логарифмическому) проценту SO_2 в газе. Поскольку производительность системы оставалась одинаковой, эти цифры можно считать показателями скорости процесса переработки SO_2 в том или ином аппарате. Переработка SO_2 в первом Glover'e возросла (ускорила) в $0,74 : 0,41 = 1,8$ раза за счет такого же примерно увеличения концентрации окислов азота в газе. Это в свою очередь произошло в результате увеличения орошения на одну треть и повышения питрзости кислоты в 1,3 раза.

В первом вальцен-кастене переработка SO_2 усилилась почти в 2 раза за счет увеличения орошения (на $\sim 40\%$) и повышения питрзости орошающей кислоты с 2 до 2,28% HNO_3 . Если сравнить средние питрзости кислоты, то питрзность здесь возросла в $(2,37 : 1,85) = 1,3$ раза. В общей сложности во втором случае в вальцен-кастене, считая на 1 м H_2SO_4 , участвовало окислов азота в

$$\frac{8,6 \cdot 2,37}{6,2 \cdot 1,85} = 1,8 \text{ раза.}$$

больше, нежели в первом этапе работы. Переработка SO_2 за счет этого ускорилась в $(0,57 : 0,3) = 1,9$ раза.

Таблица 8

Аппарат	Стадия опытов	Орошение		%($\text{NO}_2 + \text{NO}$) в газе	% SO_2				Убыль SO_2 Средний % SO_2
		м ³ /т	% HNO_3		Вход	Выход	Убыль	Среднее	
1-й Glover	I	3,3	1,86—0,03	— 1,41	8,27	5,54	2,73	6,8	0,41
	II	4,4	2,39—0,04	— 2,46	8,37	2,96	4,41	5,94	0,74
1-й вальцен-кастен	I	6,2	2,02—1,68	1,41—1,85	5,54	4,09	1,45	4,85	0,30
	II	8,6	2,28—2,46	2,46—2,02	2,96	2,24	1,72	3,0	0,57

Примечание. Как в табл. 8, так и в последующем изложении книги питрзность кислот дается в пересчете на HNO_3 , хотя окислы азота фактически находятся в кислоте в виде N_2O_5 ; такой порядок принят на заводах, и мы не сочли нужным его менять.

Необходимо отметить, что более высокая концентрация окислов азота в газе не только усиливает работу головы системы, но и способствует более успешному ходу абсорбции, хотя, на первый взгляд, можно было бы думать, что с увеличением питрзости газа гей-люссаки должны ухудшить свою работу. Если бы это был типичный абсорбционный процесс, процент поглощения в той или иной башне не зависел бы от состава газа. Здесь же работа башен определяется не столько природой самого абсорбционного процесса, сколько газовой реакцией окисления NO в NO_2 , скорость которой с повышением питрзости газов резко возрастает, а вместе с тем ускоряется и абсорбция.

Пример: наблюдениями бригады Унихима (2) на одном из заводов (апрель 1936 г.) зафиксирован режим абсорбции, показанный в табл. 9.

Таблица 9

Стадия опытов	% $\text{NO}_2 + \text{NO}$ в газе	% абсорбции по гей- люссакам				Азотообо- рот (в $\text{кг}/\text{м}^3$)
		I	II	III	Вы- хлоп	
I	3,26	72,5	44,7	7,1	5,7	217
II	4,18	78,2	44,1	3,6	4,1	279

Производительность системы при этом оставалась без изменений ($27 \text{ кг}/\text{м}^3$). Цифры показывают, что во втором этапе опытов, несмотря на увеличение нагрузки на гей-люссаки (в $279 : 217 = 1,3$ раза), абсорбционный процесс при этом не только не ухудшился, а наоборот, явственно сдвинулся к первому гей-люссаку и общие потери HNO_3 несколько даже снизились. Это произошло в результате того, что с повышением азотооборота и нитрозности газов возросла скорость реакции окисления NO в NO_2 .

Таким образом, увеличение азотооборота несколько компенсирует собою ухудшение в работе гей-люссаков, протекающее из уменьшения времени пребывания газа в гей-люссаках при повышении нагрузки на систему. Из уравнения Боденштейна (стр.19) можно заключить, что при одной и той же температуре время, необходимое для окисления NO до N_2O_4 , обратно пропорционально начальному проценту NO в газе (т. е. азотообороту). Следовательно, меньшее время пребывания газа в гей-люссаках можно лишь в том случае компенсировать более высоким азотооборотом, если азотооборот растет пропорционально съему. Практика однако показывает, что азотооборот свыше $\sim 300 \text{ кг}/\text{м}^3$ получается с трудом. Следовательно, интенсификация башенных систем путем увеличения азотооборота (без подготовки окислов азота к абсорбции) в редких случаях может протекать без увеличения расхода HNO_3 , что на практике и наблюдается.

Расход HNO_3 при этом методе интенсификации возрастает еще и потому, что работа продуцирующей зоны здесь весьма напряженно и достаточно малейшего нарушения режима орошения головы, как возникает проскок SO_2 в зону абсорбции, а это сразу увеличивает потери HNO_3 на выхлопе. Вообще нужно заметить, что средние цифры расхода HNO_3 обычно скрывают за собой весьма неравномерную работу системы. Если установить более тщательный контроль за потерями окислов азота на выхлопе (при помощи колориметра), можно увидеть, что большую часть времени любая система работает с умеренным (или даже нормальным) расходом HNO_3 , и лишь в отдельные периоды потери HNO_3 резко возрастают, при чем это чаще всего является результатом попадания SO_2 в гей-люссаки из-за ухудшения в работе головы системы. Поводов для такого ухудшения может быть много (перебой в работе насосов, загрязнение брауза, неподлежащая подача воды в башню и т. д.). И понятно, чем напряженнее работает голова системы, тем больше вреда принесит любая, даже малейшая ненормальность в ходе переработки SO_2 .

Во избежание подобных нарушений режима, в башенных системах должны быть введены более чувствительные методы контроля (см. главу VIII). Слишком напряженной работы головы системы при интенсификации башен можно избежать, используя принцип подготовки окислов азота к абсорбции, о чем будет сказано ниже.

Горячее орошение головы системы

Интенсивный ход переработки SO_2 в башнях зависит не только от подачи на голову системы большого количества высоконитрозной кислоты, но и от температуры этой кислоты. Заводскими опытами Унихима (2,3) в 1936 г. показано, что для интенсивной работы головы системы необходимо избежать чрезмерного охлаждения орошающей нитрозы. Повышение температуры здесь с обычных 35—40° до 50—60° весьма благотворно влияет на работу системы и в то же время не затрудняет эксплуатации насосов. Некоторые заводы в последнее время довели температуру орошающих нитроз до 70—75° С и не испытывают никаких неудобств с перекачкой таких кислот.

По нашим лабораторным данным (4), скорость денитрации удваивается при повышении температуры с 50 до 90°. На основе заводских наблюдений инж. Б. Д. Мельник (5) также пришел к выводу, что скорость переработки SO_2 в башнях пропорциональна температуре орошающей кислоты (в градусах Цельсия). Такое действие этого фактора обусловлено тем, что степень гидролиза HNSO_3 в нитрозе с повышением температуры возрастает и, следовательно, реакционная способность нитрозы по отношению к SO_2 повышается. Одновременно с тем ускоряется и сама реакция между SO_2 и окислами азота. Все это усиливает переработку SO_2 в жидкой фазе и создает более высокую концентрацию окислов азота в газе.

Так как реакция окисления NO в NO_2 с повышением температуры замедляется, здесь возникает вопрос, не окажет ли тем самым более высокая температура орошающей кислоты тормозящего влияния на ход переработки SO_2 в башне. На это мы отвечаем отрицательно: хотя с повышением температуры и наступает уменьшение константы скорости реакции окисления NO в NO_2 , однако сама реакция при этом не только не замедляется, а, наоборот, ускоряется, поскольку за счет более высокой температуры в башнях усиливается процесс денитрации и тем самым достигается такое повышение концентрации окислов азота в газе, которое не только компенсирует, но и перерывает замедление реакции, обусловленное уменьшением константы скорости.

В настоящее время преимущества горячего орошения головы системы являются общепризнанными, в том числе и со стороны проф. Шульца, который ранее высказывался за максимальное охлаждение кислот (6). Как это видно из опытов МХТИ, проведенных (7) в январе 1936 г., низкая температура орошающих кислот ведет к резкому замедлению реакции между SO_2 и нитрозами, и потому тогда проф. Шульцу пришлось работать с нитрозностью орошающих кислот до 4% HNO_3 . Замедление реакции между SO_2 и холодной нитрозой, как это наблюдалось в тех опытах МХТИ, может доходить до того, что нитроза не успевает прореагировать с растворенным в ней SO_2 внутри башни и выделяет NO уже за пределами башни (в желобах и

сборниках). Как показали наши опыты (3) на том же заводе в августе 1936 г., эту работу можно выполнять с нитрозами порядка 2,5—3% HNO_3 , если подавать их на голову системы с температурой 50—55°, а не 30°. В вытекающих нитрозах при этом уже не идет реакция с выделением NO .

Вред холодного орошения головы системы состоит не только в замедленной переработке SO_2 , но и в том, что это обуславливает преждевременную абсорбцию окислов азота. В опытах проф. Шульца стабилизатор абсорбировал больше половины всех окислов азота, хотя процесс проработки SO_2 еще не был полностью закончен. Это — понижало нитрозность газов перед входом их в гей-люссаки, на ряду с попаданием туда заметных количеств SO_2 . Все это имело результатом большое недоокисление NO в зоне гей-люссаков, а вместе с тем и повышенный расход HNO_3 .

Поскольку понижение температуры ведет к замедлению процесса переработки SO_2 , можно предвидеть, что с увеличением подачи нитрозы на башню (при постоянной производительности системы) может наступить момент, начиная с которого переработка SO_2 будет ухудшаться; дальнейшее увеличение орошения будет здесь лишь охлаждать башню и не увеличивать азотооборот, а понижать его.

Оптимальная плотность нитроз

Степень гидролиза HNSO_3 в нитрозе, а вместе с тем и реакционная способность нитрозы по отношению к SO_2 , может быть усилена еще снижением крепости нитрозы (в градусах Боме). Как показали лабораторные опыты (4), при изменении крепости от 60° до 55° Вё скорость реакции между SO_2 и нитрозой возрастает примерно в 6 раз. Этот фактор также должен быть использован для интенсификации башенного процесса.

Значительное понижение крепости орошающих кислот встречается на практике следующие препятствия и ограничения.

1) Для абсорбции полезна возможно более высокая крепость кислот, и так как большая часть кислот из головы системы поступает на орошение башен Гей-Люссака, то крепость орошающих кислот может быть понижена лишь в той мере, поскольку это допускается интересами абсорбционного процесса.

2) При снижении крепости нитроз, присущая им упругость окислов азота возрастает, что при современном устройстве башенных систем, когда сборники, холодильники и желоба делаются открытыми, может вести к отравлению атмосферы рабочих помещений окислами азота и к повышению потерь азотной кислоты.

Крепость орошающих кислот в башенных системах следует поддерживать на уровне ~ 58,5° Вё. И по своим абсорбционным свойствам, и в отношении требований охраны труда эта крепость кислот является вполне приемлемой. Как видно из табл. 4, понижение крепости кислоты с 59,5 до 58,5° Вё означает повышение скорости реакции между SO_2 и нитрозой в 1 1/2 раза. Упругость окислов азота падает нитрозой ~ 58,5° Вё, содержащей 1% HNO_3 (или 0,61% N_2O_5), при 35—40° равна ~ 0,2 мм рт.ст., что соответствует статическим потерям абсорбции

в 2,5—3 кг на 1 т H_2SO_4 . Между тем на заводах нередко без надобности работают с более крепкими нитрозами, порядка 59,5—60° Вё, что неизбежно ведет к торможению процесса переработки SO_2 и тем самым к увеличению нитрозности орошающих кислот. Применяемая иногда высокая нитрозность кислот (4—5 % HNO_3) является для свинца весьма губительной. Снизив крепость кислот до 58,5° Вё можно ту же (или даже более эффективную) переработку SO_2 обеспечить при значительно меньшей нитрозности орошающих кислот. Возможность и целесообразность такого мероприятия, как и горячего режима орошения, зафиксирована в решениях сернокислотной конференции (8) в мае 1937 г.

К. М. Малли («Хим. рефер. журн.» 1938, № 4—5, 96) приводит против этого тот довод, что понижение крепости орошающей кислоты «поведет к усиленной коррозии аппаратуры и к усиленному выделению окислов азота в атмосферу цеха», а потому «лучше повышать нитрозность кислоты, чем понижать ее крепость». Последние работы Уинхима по коррозии (см. главу 7 настоящей книги) показали, что с повышением крепости кислоты, коррозия свинца нитрозами не только не ослабляется, а наоборот, возрастает; усиливается износ свинца и с повышением нитрозности. Следовательно, понижение плотности кислот до 58—58,5° Вё для свинцовой аппаратуры желательнее со всех точек зрения. О выделении окислов азота в атмосферу цеха здесь тоже не приходится говорить, поскольку в тех системах, где аппаратура не герметизирована, мы не предлагаем снижать крепость нитроз ниже 58—58,5° Вё. Из данных по упругости окислов азота над нитрозой (см. главу 2) можно заключить, что понижение крепости кислоты на 1° Вё равносильно повышению температуры на 15°C. Поскольку при горячем орошении головы системы температура кислоты с прежних 30—40° поднята до 50—70° (и это признано полезным), нет никаких оснований считать, что понижение крепости нитроз на 0,5—1° Вё вызовет чрезмерное повышение упругости окислов азота, тем более что расслабление кислоты по Боме позволяет понизить нитрозность орошающих кислот.

Сторонники орошения крепкими кислотами обычно мотивируют свою точку зрения и тем, что более крепкая кислота лучше и полнее поглощает окислы азота, при чем этот довод фигурирует даже и в том случае, когда, несмотря на высокую плотность кислот, расход HNO_3 на системе остается высоким. Как это ни парадоксально, но в ряде случаев повышение крепости кислот не только не снижает, а, наоборот, повышает расход азотной кислоты на единицу продукции.

Если на хвост системы подается холодная (~ 35—40°) кислота ~ 58,5° Вё с нитрозностью 0,5—1% HNO_3 , статические потери абсорбции, обусловленные упругостью N_2O над этой нитрозой, составляют всего лишь 2—3 кг HNO_3 на 1 т H_2SO_4 ; повысив крепость кислот на 1° Вё (до 59,5°), можно снизить статические потери на 1—1,5 кг HNO_3 . Поскольку расход HNO_3 обычно составляет ~ 15 кг/т, главная масса окислов азота здесь теряется, очевидно, не из-за упругости. Эти потери обычно вызываются неадекватным составом окислов азота в гей-люссаках, чаще всего их недоокислением. В этом случае, понизив крепость кислот с 59,5 до 58,5°, можно усилить реакцию между SO_2 и нитрозой в голове системы, и хотя статические потери окислов

азота при этом несколько возрастут, зато недоокисление NO будет значительно меньшим и потери HNO_3 на выходе сократятся. Если хвост системы орошается надлежащим образом, расход HNO_3 зависит не от статистики, а от кинетики процессов, идущих в гей-люссаках (в первую очередь от реакции окисления NO). Иная картина может наблюдаться лишь в тех случаях, когда на хвост системы подается недостаточно охлажденная или слишком нитрозная кислота.

Таким образом, от понижения крепости кислот до $58,5^\circ \text{Вé}$ расход HNO_3 не должен возрасти, зато работа головы системы должна при этом улучшиться, что должно оказать благотворное влияние и на работу гей-люссаков. Иногда, при попытке быстро снизить на бабешных системах крепость кислот, это сопровождается значительными потерями окислов азота — система работает «с лихим хвостом». Это есть результат того, что с понижением крепости реакционная способность нитрозы по отношению к SO_2 возрастает и, таким образом, в системе образуется избыток окислов азота, который и теряется (в виде NO_2) с выхлопным газом. Как только нитрозность кислот понизится до уровня, соответствующего новой, пониженной плотности, «хвост» исчезнет, и система войдет в нормальную колею работы. При осторожном понижении крепости орошающих кислот можно перейти на новую, меньшую нитрозность кислот и без «хвоста»; для этого следует временно прекратить подачу на башню свежей HNO_3 и тщательно контролировать потери окислов азота на выхлопе (колориметром).

Дальнейшее использование этого фактора может идти по линии изменения схемы орошения: если башня — стабилизатор в основном орошается на себя, это позволяет снизить крепость этой кислоты примерно до 58°Вé и создать здесь самые благоприятные условия для доработки SO_2 . В опытах на одном из заводов (май 1936 г.) бригада Унихима (2) поддерживала в стабилизаторе крепость $\sim 58^\circ \text{Вé}$, при чем оказалось, что малейшее изменение крепости кислоты (даже на $0,1^\circ \text{Вé}$), сильно сказывается на работе стабилизатора. На ряду с усилением переработки SO_2 такое орошение стабилизатора уменьшает абсорбцию окислов азота в этой башне, а это является весьма желательным, поскольку минимальный проскок SO_2 в зону гей-люссаков и высокая нитрозность газов являются здесь факторами, обеспечивающими наиболее успешную абсорбцию.

В обычной практике принято считать, что если температура газа на выходе из стабилизатора возрастает, значит процесс сдвигается в хвост. Это верно лишь отчасти. Если температура кислот, орошающих голову системы, будет повышена, то это повысит и температуру газов, однако проскок SO_2 при этом может быть даже меньше, чем раньше, при менее высоких температурах в голове системы. Точно так же обычно считают, что если в стабилизаторе идет абсорбция, это одно гарантирует хорошую работу головы системы. Однако это далеко не так. Здесь нужно обращать внимание не только на нитрозность, но на крепость и температуру орошающей кислоты стабилизатора. Если стабилизатор орошается холодной кислотой, абсорбция в нем начинается задолго до того, как закончится переработка SO_2 . Повышение крепости кислоты также может повлечь за собою абсорбцию окислов азота в стабилизаторе, хотя вместе с тем процесс переработки SO_2 ухудшится и возрастет проскок SO_2 в зону абсорбции. Поэтому,

оценивая работу головы системы, следует учитывать все условия работы, а не выхватывать какой-нибудь один показатель. Лучше всего вообще не полагаться на внешние ненадежные признаки, а решать вопрос о том, успешно ли идет переработка SO_2 в системе, путем газовых анализов.

В целях борьбы с выделением окислов азота из нитрозы в атмосферу рабочих помещений, на одном из заводов применена заливка поверхности нитрозы в сборниках и холодильниках парфюмерным маслом. Этот опыт дал хорошие результаты.

Подготовка окислов азота к абсорбции

Башенные системы в том виде, как они пришли к нам из-за границы, характеризуются чрезвычайным развитием хвоста: под абсорбцию окислов азота отведено 70—75 % всего объема системы. В отношении абсорбционной зоны новый башенный способ менее совершенен, чем старый камерный способ. Причина этого явления, чрезвычайно удорожающего строительство и эксплуатацию башенных систем, лежит в том, что в башенном способе в отличие от камерных систем окислы азота подаются на абсорбцию не подготовленными к поглощению, и гей-люссаки башенных систем совмещают в себе две функции — абсорбцию, идущую на орошаемой поверхности насадки, и газовую реакцию окисления NO в NO_2 (до N_2O_3), идущую в свободном объеме башни. Совмещение этих процессов и привело к увеличению абсорбционного объема на единицу продукции башен по сравнению с камерными системами, в 3—4 раза.

Вместо того, чтобы интенсифицировать башенный процесс за счет высокой нитрозности орошающих кислот, гораздо рациональнее устранить в первую очередь дефект, ведущий к чрезмерному развитию хвоста башенных систем, путем осуществления принципа предварительной подготовки окислов азота к поглощению. В этих условиях, как показывают расчеты (9) и как это неоспоримо следует из многолетней практики камерного способа, для абсорбции подготовленных окислов азота понадобится, как и в камерных системах, значительно меньший объем башен Гей-Люссака на единицу продукции. При этом гей-люссаки башенных систем перестанут работать своим объемом и будут работать, как абсорберы, лишь своей поверхностью. Сам по себе абсорбционный процесс, если он не будет зависеть от газовой реакции окисления NO , в состоянии идти настолько энергично, что для этого будет достаточен в 3 раза меньший объем башен Гей-Люссака, нежели это имеется в обычных башенных системах.

Задача сводится к тому, чтобы окислы азота при входе в гей-люссаки не содержали избытка NO и соответствовали по своему составу окислу N_2O_3 , т. е. состояли пополам из NO_2 и NO . При этом необходимо считаться еще с тем, что башенные газы на выходе из продуцирующей зоны содержат 0,2—0,3 % SO_2 , и это следует считать вполне нормальным, иначе работа стабилизатора была бы чрезвычайно затруднена. Такой проскок SO_2 может переноситься гей-люссаками безболезненно, если его учесть при подготовке окислов к поглощению. Для того, чтобы компенсировать восстановительное действие SO_2 в гей-люссаках, перед абсорбцией следует окислять NO в NO_2 настолько, чтобы в газе получился избыток NO_2 (сверх эквимолекулярной смеси NO_2NO),

равный по своему количеству удвоенному объему SO_2 . После того, как избыток NO_2 прореагирует с SO_2 (независимо от того, в какой фазе), окислы азота полностью окажутся в форме наиболее абсорбируемого окисла $\text{NO}_2 \cdot \text{NO}$, и, несмотря на просок SO_2 , недоокисление в гей-люссаках будет предотвращено, т. е. потери HNO_3 будут поэтому минимальными.

Пример: если в газе содержится 3% окислов азота и 0,3% SO_2 , для компенсации восстановительного действия SO_2 в газе должен быть избыток NO_2 равный 0,6%. Остальные окислы азота — 2,4% — представит собой эквивалентную смесь $\text{NO}_2 \cdot \text{NO}$. Таким образом, полная подготовка окислов азота к поглощению выразится в том, что степень окисления NO в NO_2 будет равна не 50%, а $(1,8:3,0) \times 100 = 60\%$. Значит достаточно некоторого переокисления NO в NO_2 , чтобы гей-люссаки не только полно и энергично абсорбировали окислы азота, но и приняли на себя функцию доработки SO_2 . Следовательно, подготовка окислов азота к поглощению одновременно облегчает и работу головы системы. Доработка остатка SO_2 в условиях высокого съема представляет собой наибольшую трудность, и если бы эта задача была возложена на стабилизатор, это привело бы к необходимости дезинтенсифицировать эту башню.

Устраняя зависимость абсорбционного процесса от более медленной газовой реакции окисления NO , подготовка окислов к абсорбции является мерой, позволяющей резко сократить потребный абсорбционный объем на 1 т H_2SO_4 . Расчеты (9) показывают, что при подаче на абсорбцию хорошо подготовленных окислов для их поглощения может быть достаточно той поверхности насадки, которая имеется в одном гей-люссаке. Если же для абсорбции оставить два гей-люссака, то тем самым будет предусмотрен еще и крупный резерв на случай не вполне точного окисления NO в N_2O_5 . В обычных системах, работающих без подготовки окислов к абсорбции, имеется 3—4 гей-люссака. Из них 1—2 башни станут в хвосте лишними и могут быть использованы для расширения продуцирующей зоны, что в свою очередь открывает очень легкий путь к достижению высокого съема без применения высоко нитрозного орошения и, тем самым, без угрозы преждевременного износа свинца. Вместе с тем, поскольку в гей-люссаках не будет недоокисления NO , абсорбция окислов азота пойдет более полно, что позволит сохранить расход HNO_3 при любом съеме на низком уровне. Повышение съема при этом не повлечет повышенного расхода HNO_3 потому, что для чисто абсорбционного процесса существует зависимость

$$W = k_1 V^{0,8} S t P_0,$$

согласно которой абсорбционная способность башен возрастает почти пропорционально увеличению нагрузки.

Из всего этого следует, что подготовка окислов азота к поглощению представляет собой для башенного способа мероприятие первостепенной важности и полезности. Позволяя более рационально распределить кубатуру системы между продукционной и абсорбционной зонами (1:1 вместо прежнего отношения 1:3), этот метод дает самый легкий и самый верный путь к достижению высокого съема при низком расходе HNO_3 .

Подготовка окислов к абсорбции должна заключаться в том, чтобы башенные газы, миновав продуцирующую зону, не сразу поступали на абсорбцию в гей-люссаки, а были бы выдержаны некоторое время для окисления NO на 50—60% в NO₂. Для этого в середине башенных систем — на грани между продуцирующей и абсорбционной зонами, должен быть устроен полый не орошаемый кислотой объем, кубатура которого для обычных башенных газов (с 3—4% окислов и 6—7% O₂) для температур 60—70° вычисляется равной ~ 1 м³ на 1 т H₂SO₄ в сутки. При съеме 30—40 кг/м³ объем гей-люссаков в обычных системах равен 25—30 м³/т. За счет подготовки окислов азота к поглощению этот объем может быть снижен минимум в 2 раза, т. е. включение 1 м³ полого неорошаемого окислительного объема освобождает минимум 10 м³ объема гей-люссаков, при чем расход HNO₃ не только не возрастает, а, наоборот, сокращается. Отсюда видна высокая рентабельность этого мероприятия.

Потребная емкость окислительного объема непосредственно связана с нитрозностью газа: чем выше последняя, тем меньшее время необходимо для того, чтобы превратить окислы в N₂O₅, и тем меньше необходимый для этого объем. Поэтому его следует устраивать в такой точке системы, где концентрация NO₂+NO является наивысшей, т. е. до абсорбции. Абсорбция окислов азота в стабилизаторе (до окислительного объема) является нежелательной, она ухудшает подготовку окислов. Для успешной работы окислительного объема пропуск SO₂ должен быть минимальным, что зависит от работы стабилизатора. Нужно заметить, что при работе с подготовкой окислов между продуцирующей и абсорбционной зонами устанавливается резкая грань. Работа при этом должна вестись так, чтобы переработка SO₂ в стабилизаторе была возможно более полной, а абсорбция наименьшей. Чрезмерный сдвиг процесса в голову системы в этих условиях не только не полезен, а даже вреден, так как при этом в стабилизаторе неизбежно начинается абсорбция и в окислительный объем попадает газ с недостаточным содержанием NO. Вследствие этого окислы не успевают окисляться в N₂O₅ и в гей-люссаках наблюдается недоокисление NO, со всеми вытекающими отсюда вредными последствиями (растянутый абсорбционный процесс, повышенные потери HNO₃ на выхлопе и т. п.). Это заставляет, работая с окислительным объемом, вести процесс в системе так, чтобы переработка SO₂ была растянута на весь объем продуцирующей зоны, что существенно отличает этот режим от обычных приемов ведения башенного процесса. Если пока на некоторых заводах окислительный объем еще не дал разительных результатов, то это в значительной мере происходит из-за того, что, имея в системе окислительное пространство, заводские работники по привычке стремятся работать на высоких нитрозах и максимально сдвигают процесс в голову, в результате чего половина окислов азота абсорбируется из газа еще до подготовки, а затем окислительное пространство оказывается не в состоянии дать требуемую степень окисления NO.

Вопрос о применении окислительного объема дебатировался в советской печати с 1932 г., однако внедрение этого принципа на заводах развернулось лишь в самое последнее время. Эта задержка произошла в значительной мере из-за разногласий между сторонниками окис-

лительного объема и проф. В. Н. Шульцом в вопросе о полезности этого метода. Анализу этой дискуссии посвящена следующая (четвертая) глава настоящей книги.

Заводские испытания регулируемого окислительного объема

Конструктивное оформление окислительного объема должно быть таким, чтобы, несмотря на колебания процесса в продуцирующей зоне, окислы азота всегда поступали на абсорбцию с надлежащей степенью окисления. Лишь при этом условии можно целиком использовать все преимущества подготовки окислов азота, т. е. ограничить абсорбцию весьма небольшим объемом и вместе с тем не повысить, а даже понизить расход HNO_3 . О том, насколько точной должна быть подготовка окислов, можно судить из следующего: при содержании в газе 3—4 % окислов азота неточность окисления на 1 % (49 или 51 % вместо 50 %) означает появление в газе избытка NO или NO_2 в размере 0,06—0,08 %, что увеличивает расход HNO_3 на ~ 5 кг/т.

Из этих соображений мы (и независимо от нас К. М. Малин) в 1934 г. предложили (11) сделать окислительный объем регулируемым, что позволяло при всех колебаниях в работе головы системы (разумеется, за исключением глубоких расстройств и аварий) подавать окислы азота в гей-люссаки подготовленными к поглощению. Что касается этих колебаний, то они могут происходить от очень многих причин (колебания крепости газа, температуры газа и кислот, орошения, крепости и нитрозности кислот и т. п.) Во всех этих случаях в составе газа, выходящего из продукционной зоны, неизбежно происходят изменения: изменяются проскок SO_2 , концентрация окислов азота и степень окисления NO в NO_2 . Если иметь окислительный объем, как это предлагалось до нас, в виде нерегулируемого стационарного объема, через который пропускается весь газовый поток, это при колебаниях в ходе процесса неизбежно приводило бы к тому, что в составе окислов азота появлялся бы избыток NO_2 или NO , а вместе с тем увеличивались бы и потери азотной кислоты вследствие неполноты поглощения.

С целью регулировки окислительный объем (сокращенно — окислитель) должен включаться через шунт в газокход, соединяющий продуцирующую зону с абсорбционной. В средине этого газокхода устанавливается дроссель, придавая которому то или иное положение, можно направлять в окислитель необходимую часть газового потока и тем самым всегда поддерживать в газе перед абсорбцией оптимальную степень окисления NO в NO_2 . Перед входом в гей-люссак оба потока газа должны быть тщательно перемешаны, иначе абсорбция пойдет неудовлетворительно и неравномерно по сечению башни.

Можно было предвидеть, что регулируемый окислительный объем лишь в том случае найдет себе применение в заводской практике, если цеховой персонал будет располагать простым и удобным методом для оценки работы окислителя, позволяющим за несколько минут определять (хотя бы и приближенно) степень окисления NO в газе. Для этого нами был разработан экспрессный колориметрический метод раздельного определения NO_2 и NO в газе, основанный на сравнении окраски анализируемого газа с эталонами, содержащими известную концентрацию NO_2 . Первый отсчет дает содержание NO_2 в газе; второй

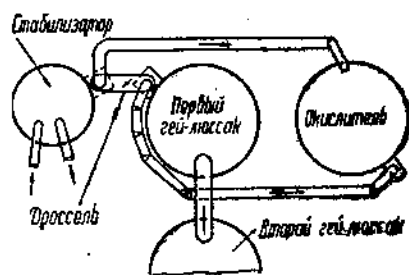
отсчет, делаемый после окисления NO в NO₂, позволяет определить сумму NO₂ + NO, а отсюда и степень окисления NO в NO₂.

Опыт показал, что при работе с окислительным объемом следует руководствоваться колориметрическими анализами не перед первым гей-люссаком, а после него или даже в хвосте системы. Это объясняется тем, что в самой абсорбционной зоне (особенно в первой башне Гей-Люссака) происходят процессы, изменяющие степень окисления NO; там продолжается реакция окисления NO в NO₂, и с другой стороны SO₂, реагируя с окислами азота нитрозы (и отчасти газа), обуславливает восстановление окислов азота в NO. Если же анализ газа, выходящего из гей-люссака, показывает, что окислы азота на выходе из башни представляют собой смесь равных количеств NO₂ и NO, это означает, что и внутри башни имеются наиболее благоприятные условия для успешной абсорбции окислов азота.

В 1936 г. Унихимом (2) были проведены опыты с окислительным объемом на одном из заводов. Для опытов с окислительным объемом использована полая железная башня объемом — 700 м³, которая ранее, в течение 1½ лет эксплуатировалась в качестве последнего гей-люссака. Башни Гловера были включены параллельно.

Схема расположения башен дана на фиг. 12. Газоходы, прилегающие к окислительной башне, как и сама башня, были из железа, без футеровки. Долю газа, направленного в окислитель, оказалось возможным вычислять по трем температурам перед первым гей-люссаком: t — в газоходе из стабилизатора, t_1 — в газоходе из окислителя и t_2 — после смешения этих потоков газа. Так как теплоемкости всех газов одинаковы, то доля газа x , поступающего в окислитель, равна:

$$x = \frac{t - t_2}{t - t_1}.$$



Фиг. 12. Схема включения окислительного объема в опытах Унихима.

Благодаря тому, что в железных газоходах и через стенки окислительной башни происходило значительное охлаждение газа, разница между этими температурами была достаточна для сравнительно точных измерений и подсчетов.

Сначала в течение 14 смеи велись наблюдения за работой системы без окислителя; в этот период железная башня была совсем выключена из системы. Один из параллельных гловеров служил для выпуска продукционной кислоты; для этого на его орошение подавалось примерно вдвое меньше нитрозы, нежели на второй гловер. Схема орошения при работе без окислителя была такова: крепкая нитроза из первого гей-люссака полностью передавалась на орошение головы системы; около половины этой кислоты шло на орошение башен Гловера, остальная кислота поступала на стабилизатор. Примерно две трети кислоты, вытекающей из стабилизатора, возвращалось обратно на ту же башню, так что в основном стабилизатор орошался «на себя». Остальная кислота из стабилизатора подавалась на первый гей-люс-

сак, куда также поступала кислота из второго гей-люссака. Избыток (сверх продукции) малонитрозной кислоты из первого Glovera направлялся на третий гей-люссак, который в значительной мере орошался «на себя». Вся кислота из второго Glovera шла на второй гей-люссак, куда в небольшом количестве также поступала кислота из третьего гей-люссака; второй гей-люссак частично орошался еще «на себя».

Данные о работе системы за весь период опытов приведены в таблице 10. При работе без окислителя съём равнялся 27 кг/м^3 . За этот период степень окисления NO после стабилизатора составляла $\sim 25\%$, при чем на дальнейшем пути газа в гей-люссаках окисленность NO не только не возрастает, а падает. Окислы азота в выхлопном газе при этом представляют собой почти одну NO. Это свидетельствует о том, что окисление NO в N_2O_5 в гей-люссаках башенных систем идет с меньшей скоростью, нежели поглощение N_2O_5 , и что абсорбционный процесс при этом, вследствие неготовности окислов азота к абсорбции, находится в прямой зависимости от идущей в газе реакции окисления NO в NO_2 . Это выявляется еще и в том, что абсорбция окислов азота растянута на все башни Гей-Люссака.

При переходе на работу с окислительным объемом орошение на последний гей-люссак было снято, так как можно было ожидать, что при надлежащей подготовке окислов азота к абсорбции и две оставшиеся башни Гей-Люссака справятся со своим назначением. Из-за выключения третьего гей-люссака съём, считал на орошаемые башни, был выше прежнего ($32,9$ вместо 27 кг/м^3). С учетом необходимого окислительного пространства (1 м^3 на $1 \text{ т H}_2\text{SO}_4$ в сутки) съём составлял $31,8 \text{ кг/м}^3$. Схема орошения системы в этот период была аналогична прежней; в связи с сокращением количества гей-люссаков, малонитрозная кислота из первого Glovera, ранее подававшаяся на третий гей-люссак, при этом подавалась на второй гей-люссак.

Весьма резкое изменение, как этого можно было ожидать, произошло в распределении абсорбции окислов азота по башням: благодаря подготовке к поглощению, в первом гей-люссаке абсорбировалось $95,2\%$ всех окислов (вместо прежних $76,6\%$); при этом во втором гей-люссаке поглощалось всего лишь $2,7\%$ в то время, как без окислителя на долю второго и третьего гей-люссаков приходилось $14,3$ и $4,6\%$ всех окислов азота. В выхлопных газах, несмотря на сокращение абсорбционного объема, оставалось всего лишь $0,09\% \text{ NO}_2 + \text{NO}$ (вместо прежних $0,175\%$). Эти данные, представленные на фиг. 13, показывают, что окислительный объем полезен и что теоретические предположки к его применению в практике вполне обоснованы. Весьма характерно пересечение на фиг. 13 кривых абсорбции в первом гей-люссаке.

Регулировка работы окислительного объема (при помощи дросселя) велась по показаниям колориметра, расположенного после первого гей-люссака; наибольшая полнота поглощения окислов азота в первом гей-люссаке, как и во всем абсорбционном объеме, наблюдалась в те периоды, когда окислы азота на выходе из первого гей-люссака состояли пополам из NO_2 и NO. Это однако удавалось далеко не всегда, в первую очередь в связи с частыми изменениями концентрации NO в газе, поступающем в систему из-за специфических особенностей печей пылевидного обжига.

Таблица 10

Показатели работы	Без окислительного объема			С окислит. объемом
	За первые 4 смены	За остальные 10 смен	Среднее за 14 смен	За 22 смены
SO ₂ и (SO ₂ +SO ₃) в газе (в %)	7,9 (8,7)	8,2 (9,0)	8,1 (8,9)	8,9 (9,63)
Температура газа перед Gloverами (в °C) . . .	330	350	345	270
Первый Glover				
SO ₂ в газе из башни (в %)	6,0	5,7	5,8	5,63
NO ₂ +NO в газе из башни (в %)	2,86	3,28	3,45	3,30
Температура газа (в °C)	103	105	104	105
Орошение (в м ³ /т) . . .	2,2	2,1	2,15	1,7
Температура кислоты (вход-выход) (в °C) . .	49—129	45—130	46—130	51—126
Содержание HNO ₃ в кислоте (в %)	2,47—0,07	3,02—0,07	2,86—0,07	3,34—0,04
Крепость (в °Be при 15° C)	58,7	58,7	58,7	58,6
Второй Glover				
SO ₂ в газе из башни (в %)	3,5	3,6	3,6	4,66
NO ₂ +NO в газе из башни (в %)	2,80	4,14	3,76	3,41
Температура газа из башни (в °C)	100	108	102	100
Орошение (в м ³ /т) . . .	4,0	4,2	4,1	3,4
Температура кислоты (в °C)	49—112	45—120	46—118	51—112
Содержание HNO ₃ в кислоте (в %)	2,47—1,17	3,02—1,19	2,86—1,15	3,34—1,3
Крепость (в °Be при 15° C)	59,1	58,8	58,9	58,7
Стабилизатор				
SO ₂ в газе из башни (в %)	1,15	0,38	0,60	0,60
NO ₂ +NO в газе из башни (в %)	3,26	4,18	3,92	4,43
Степень окисления NO .	22	25,6	24,6	20,9

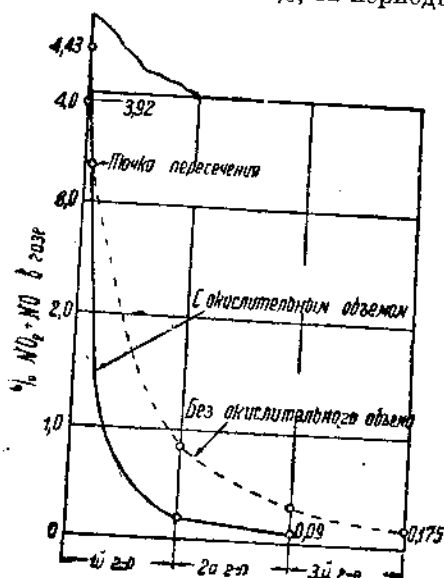
Таблица 10 (продолжение)

Показатели работы	Без окислительного объема			С окислит. объемом
	За первые 4 смены	За остальные 10 смен	Среднее за 14 смен	За 22 смены
Температура газа из башни (в °C)	90	87	88	92
Орошение (в м³/т)	16,3	16,5	16,4	15,7
Температура кислоты (в °C)	52—73	51—79	51—77	55—79
Содержание HNO ₃ в кислоте (в %)	2,15—2,05	2,80—2,71	2,6—2,51	3,06—2,89
Крепость (в °Be при 15°C)	58,8	58,4	58,5	58,6
Первый гей-люссак				
NO ₂ +NO в газе из башни (в %)	0,96	0,82	0,86	0,21
Степень окисления NO	19,2	20,0	19,5	39,6/54,5
Температура газа из башни (в °C)	49	43,5	45	39
Орошение (в м³/т)	9,4	12,2	11,4	13,9
Температура кислоты (в °C)	46—60	43—53	44—55	41—50
Содержание HNO ₃ в кислоте (в %)	1,78—2,73	2,19—3,24	2,07—3,11	2,27—3,42
Крепость (в °Be при 15°C)	58,8	58,5	58,6	58,5
Второй гей-люссак				
NO ₂ +NO в газе из башни (в %)	0,44	0,30	0,33	0,09
Степень окисления NO	13,5	17,3	15,5	34,9/66,6
Температура газа из башни (в °C)	41	38	39	30
Орошение (в м³/т)	8,6	8,4	8,5	7,0
Температура кислоты (в °C)	41—41	35—35	32—37	30—31
Содержание HNO ₃ в кислоте (в %)	1,47—1,69	1,42—1,73	1,44—1,72	1,13—1,19
Крепость (в °Be при 15°C)	58,9	58,5	58,6	58,5

Таблица 10 (продолжение)

Показатели работы	Без окислительного объема			С окислит. объемом
	За первые 4 смены	За остальные 10 смен	Среднее за 14 смен	За 22 смены
Третий гей-люссак				
$\text{NO}_2 + \text{NO}$ в газе из башни (в %)	0,19	0,17	0,175	Не работал
Степень окисления NO	11,5	11,8	11,7	—
Температура газа у башни (в °C)	41	37	38	—
Орошение (в $\text{м}^3/\text{т}$)	4,7	4,8	4,8	—
Температура кислоты (в °C)	38	35	36	—
Содержание HNO_3 в кислоте (в %)	1,24—1,43	1,18—1,29	1,20—1,33	—
Крепость (в °Be при 15°C)	59,0	58,6	58,7	—
Азотооборот кг HNO_3 . . .	217	279	261	280
Переработка SO_2 (в %)				
а) первый Glover	14,5	16,3	15,8	18,6
б) второй	30,3	28,0	29,1	27,5
в) стабилизатор	48,2	51,7	48,7	47,7
г) первый гей-люссак	12,4	4,0	6,4	6,2
Денитрация (в %)				
а) первый Glover	46,2	40,6	41,7	36,2
б) второй	43,8	50,8	48,8	43,0
в) стабилизатор	10,0	8,6	9,5	20,8
Абсорбция N_2O_3 (в %)				
а) первый гей-люссак	72,5	78,2	76,6	95,2
б) второй »	14,7	14,1	14,3	2,7
в) третий »	7,1	3,6	4,6	Не работал
г) выхлоп »	5,7	4,1	4,5	2,1

Как видно из табл. 10, степень окисления в NO в газе из первого гей-люссака за периоды, когда наблюдалось недоокисление NO, в среднем составила ~ 40 %, за периоды, когда было переокисление — 54,5 %, при чем на дальнейшем пути газа



Фиг. 13. Влияние окислительного объема на абсорбцию окислов азота (данные Уинхиза).

при чем на дальнейшем пути газа в первом случае степень окисления NO понижалась, во втором — возрастала. Это говорит за то, что при более точной регулировке окислителя абсорбционный процесс в еще большей мере мог быть сосредоточен в первой башне Гей-Люссака. Если бы одновременно с тем нитрозность кислоты, поступающей на первый гей-люссак, была ниже (у нас она равнялась 2,27 % HNO_3 при 58,5° В°) и упругость окислов азота была бы при выходе газа из башни также ниже, можно было бы ожидать завершения всего абсорбционного процесса в одном гей-люссаке. Этот результат тем более замечателен, что, как выяснилось вскоре после опытов первый гей-люссак работал далеко не всей своей насадкой (из-за отложенной грязи).

Расход HNO_3 при работе с окислителем составил 10 кг/т (вместо прежних 15—16 кг/т), т. е. наличие в системе окислительного объема позволило снизить расход HNO_3 в полтора раза, хотя в работе при этом были две башни Гей-Люссака вместо обычных трех.

Проскок SO_2 в абсорбционную зону составлял 0,6 %, без всякого ущерба для работы гей-люссаков. Для этого было достаточно создать в газе перед абсорбцией некоторый избыток NO_2 (степень окисления NO равнялась 55—60 %). Для этой цели в окислитель, из-за его чрезмерной емкости, подавалось 40—60 % газового потока. Чем выше нитрозность газа, тем легче осуществляется подготовка окислов к абсорбции и тем больший проскок SO_2 в гей-люссаки допустим без вреда для процесса.

За счет осаждения кислотного тумана в окислительном объеме получается незначительное количество конденсата нитрозной серной кислоты, которое не оказывает влияния на работу окислителя и на баланс абсорбционного процесса, в виду малости количества кислоты. С ним необходимо считаться лишь при выборе материала для сооружения окислительного объема. По нашим наблюдениям, в большинстве случаев крепость конденсата была порядка 57—58° В°, при нитрозности 5—6 %; в кислоте были лишь следы свободной HNO_3 . Оказалось, что крепость конденсата, а отсюда и его нитрозность могут регулироваться путем изменения крепости и температуры кислоты в стабилизаторе. Когда, при проскоке через стабилизатор 0,3—0,4 % SO_2 и вследствие повышенной влажности газа из-за горячего хода стабили-

затора, в окислителе началось снижение крепости конденсата (до 55°Вé), опасное для материала окислителя, оказалось достаточным поднять крепость кислоты в стабилизаторе на $0,2—0,3^{\circ}\text{Вé}$, чтобы про-
 скок SO_2 возрос до $0,6—0,8\%$, и крепость конденсата в окислителе
 снова поднялась до уровня $\sim 58^{\circ}\text{Вé}$.

Эти заводские опыты, проведенные Улихимом, дали убедительное
 доказательство высокой эффективности принципа подготовки окис-
 лов азота к абсорбции. Если бы на системе не было частых колеба-
 ний крепости газа (из печей пылевидного обжига), опыты дали бы еще
 меньший расход HNO_3 , так как настройка окислительного объема
 при этом была бы устойчивее. Тем не менее и то, что эти опыты дали
 (сокращение расхода HNO_3 в $1\frac{1}{2}$ раза при сокращении числа гей-
 люссаков с 3 до 2), наглядно доказывает полезность регулируемого
 окислительного объема как средств к интенсификации абсорбцион-
 ного процесса. Сравнивая составы газа первого гей-люссака при ра-
 боте с окислителем и без него, можно видеть, что абсорбции окис-
 лов азота с их подготовкой усилилась в

$$\lg \frac{4,93}{0,21} : \lg \frac{3,92}{0,86} = 2 \text{ раза.}$$

Фактически, с учетом поправки на упругость N_2O_5 над нитрозами,
 ускорение абсорбции в первом гей-люссаке, достигнутое в опытах,
 было еще выше.

Опыты на интенсивной башенной системе

Результаты описанных выше опытов Улихима с окислительным
 объемом в июне 1936 г. были рассмотрены на специальном совещании
 в Главхимпроме с участием специалистов с производства. Совещание
 признало полезность окислительного объема нашими опытами дока-
 занной (12). С целью выяснения некоторых практических вопросов,
 связанных с применением этого метода в интенсивном процессе, бри-
 гадой Улихима¹ в августе 1936 г. были проведены кратковременные
 опыты на интенсивной башенной системе одного из заводов.

На этой системе стабилизатор и второй гей-люссак работали в ус-
 ловиях параллельного тока газа и кислоты. За недостатком времени,
 испытаний системы без окислительного объема мы не вели, распола-
 гая по этому вопросу данными МХТИ (7) за десятисуточный опыт в
 январе 1936 г., когда был на этой системе достигнут съем $77,5 \text{ кг/м}^3$
 при расходе HNO_3 $17,5 \text{ кг/т}$.

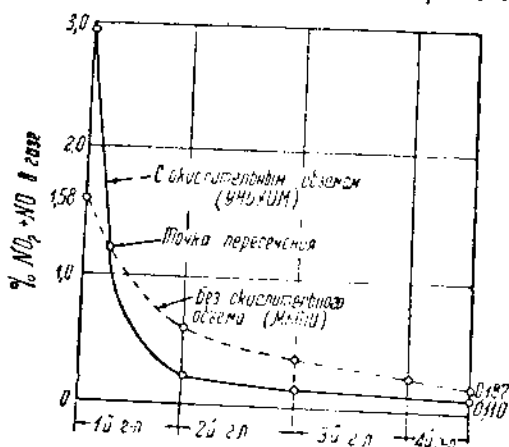
На этой системе имелся длинный — 26-метровый газопровод между
 стабилизатором и первым гей-люссаком емкостью 16 м^3 , что состав-
 ляло $0,5 \text{ м}^3$ на 1 т суточной выработки. В шунт по отношению к этому
 газопроводу нами была включена полная свинцовая башня (емкостью
 46 м^3). Посредством дросселей, которые не были достаточно хорошо
 пригнаны, можно было направлять в окислитель $30—70\%$ газового по-
 тока. Ход абсорбции окислов азота контролировался колориметрами.
 Регулировка окислителя велась по колориметру, расположенному
 после второго гей-люссака.

Цифры, характеризующие работу системы с окислительным объе-

¹ Состав бригады Улихима: Кузьминых (руков.), Турхан, Юшманов, Сур-
 ков, Л. Г. Риттер, С. В. Беньковский, В. И. Юдина, А. А. Попова, И. А. Ко-
 жемякина и др.

мом (за $4\frac{1}{2}$ суток 5—9 августа) приведены в табл. 11 вместе с данными бригады МХТИ за январь 1936 г. Производительность системы была в оба периода опытов одинакова. Расход HNO_3 при работе с окислителем составил 13,4 кг/т (против прежних 17,5 кг/т), при чем цеховой персонал лишь осваивал новую методику работы, и имелось все шансы на дальнейшее снижение потерь HNO_3 . Считая на орошаемый объем системы (с поправкой на толщину футеровки), интенсивность системы составила: в опытах МХТИ — 77,5 кг/м³, в опытах Унихима — 76,3 кг/м³. С учетом необходимого окислительного объема (1,2 м³/т или 36 м³) сьем у нас равнялся 70 кг/м³. Анализируя работу головы системы, можно видеть, что наш режим отличался от предыдущего значительно меньшей нитрозностью кислот, что было достигнуто переходом на горячий режим орошения бащей. Кроме того, стабилизатор был разгружен нами от несвойственной ему абсорбционной функции. Ранее же он работал, по существу, как первый гей-люссак, абсорбируя 58% всех окислов азота. Разгрузив голову системы от абсорбционной функции, мы этим почти вдвое (с 1,58 до 2,92% $\text{NO}_2 + \text{NO}$) повысили нагрузку бащей Гей-Люссака по количеству поглощаемых окислов азота. При температуре $\sim 65^\circ$ мы подавали в окислитель примерно половину всего газа; степень окисления NO в NO_2 при входе газа в первый гей-люссак представляла собой величину порядка 55%. Избыток NO_2 расходовался в первом гей-люссаке на то, чтобы связать в N_2O_5 ту NO , которая должна была получиться в башне за счет реакции между SO_2 и нитрозой.

В первом гей-люссаке, несмотря на почти удвоенную по сравнению с опытами МХТИ концентрацию окислов азота в газе, содержание $\text{NO}_2 + \text{NO}$ снижалось до 0,22% вместо 0,59% по данным МХТИ, хотя температура кислоты в первом гей-люссаке у нас была значи-



Фиг. 14. Влияние окислительного объема на абсорбцию окислов азота (по данным Унихима и МХТИ).

тельно выше ($41-47^\circ$ вместо $24-26^\circ$). Это показывает, что подготовка окислов азота к поглощению резко ускоряет абсорбционный процесс. На фиг. 14 приведены кривые абсорбции с окислителем и без него, при чем вид этих графиков близко напоминает наши предыдущие опыты (фиг. 13). Очень характерной является точка пересечения двух кривых абсорбции.

В первом гей-люссаке у нас абсорбировалось 79,2% всех окислов вместо 26,9% за период работы без окислителя. Потери окислов азо-

та с выходящими газами составляли 0,11% окислов вместо прежних 0,187%. И на этот раз (при высоком сьеме) опыты показали, что подготовка окислов азота резко улучшает работу гей-люссаков, ускоряя абсорбцию и снижая потери HNO_3 на выхлопе. В следующей главе

это ускорение абсорбции иллюстрируется рядом цифр из заводской практики.

В окислительной башне конденсировался кислотный туман в количестве равном 1—1,5 % продукции системы. В виду понижения концентрации кислоты и повышенной температуры в стабилизаторе, газы в окислителе были богаты влагой, и конденсат серной кислоты получался небольшой крепости ($\sim 52^\circ \text{Be}$) при нитрозности $\sim 1,5\% \text{HNO}_3$.

Таблица 11

Показатели работы системы	Без окислительного объема (данные МХТИ)	С окислительным объемом (данные Унихима)
$\text{SO}_2(\text{SO}_2+\text{SO}_3)$ в газе (в %)	9,2	9,15(9,55)
Температура печного газа (в $^\circ\text{C}$)	319	297
Денитратор		
SO_2 в газе из башни (в %)	7,65	8,3
NO_2+NO в газе из башни (в %)	0,93	0,60
Температура газа из башни (в $^\circ\text{C}$)	83	89
Орошение (в $\text{м}^3/\text{м}$)	1,2	0,88—1,04
Температура кислоты (вход-выход)	30—113	47—122
% HNO_3 в кислоте (вход-выход)	3,3—0,05	2,37—0,04
$^\circ\text{Be}$ при 15°C	57,5—58,9	57,8—59,0
Гловер		
SO_2 в газе из башни (в %)	1,74	2,10
NO_2+NO в газе из башни (в %)	3,71	3,60
Температура газа из башни (в $^\circ\text{C}$)	71	72
Орошение (в $\text{м}^3/\text{м}$)	7,55	12,5—13,1
Температура кислоты (в $^\circ\text{C}$)	31—76	47—85
% HNO_3 в кислоте	4,03—2,42	2,37—1,32
$^\circ\text{Be}$ при 15°C	57,5—57,7	57,8—57,9
Стабилизатор		
SO_2 в газе из башни (в %)	0,33	0,26
NO_2+NO в газе из башни (в %)	4,58	2,92
Степень окисления NO (в %)	46	36

Таблица 41 (продолжение)

Показатели работы системы	Без окислительного объема (данные МХТИ)	С окислительным объемом (данные Унихима)
Температура газа из башни (в °C)	32	66
Орошение (в м³/т)	47,3	19,1
Температура кислоты (в °C)	29—39	51—64
%HNO ₃ в кислоте	3,54—4,03	3,25—3,36
°Вé при 15° C	57,5—57,5	57,8—57,9
Первый гей-люссак		
NO ₂ +NO в газе из башни (в %)	0,59	0,22
Степень окисления NO (в %)	37	35
Температура газа из башни (в °C)	24,4	41
Орошение (в м³/т)	15,7	13,4
Температура кислоты (в °C)	24—26	41—47
%HNO ₃ в кислоте	2,74—3,00	1,39—2,25
°Вé при 15° C	57,6—57,7	57,7—57,7
Второй гей-люссак		
NO ₂ +NO в газе из башни (в %)	0,37	0,15
Степень окисления NO (в %)	33	30
Температура газа из башни (в °C)	25,5	41
Орошение (в м³/т)	10,3	5,6
% HNO ₃ в кислоте	2,43—2,50	1,35—1,40
°Вé при 15° C	57,6—57,5	57,7—57,7
Третий гей-люссак		
NO ₂ +NO в газе из башни (в %)	0,24	не опр.
Температура газа из башни (в °C)	23	41
Орошение (в м³/т)	5,8	9,3
Температура кислоты (в °C)	25—24	41—41
%HNO ₃ в кислоте	2,33—2,43	1,33—1,35
°Вé при 15° C	57,6—57,6	57,8—57,8

Таблица 11 (продолжение)

Показатели работы системы	Без окис- лительного объема (данные МХТИ)	С окисли- тельным объемом (данные Унихима)	
Четвертый гей-люссак			
$\text{NO}_2 + \text{NO}$ в газе из башни (в %)	0,187	0,11	
Степень окисления NO (в %)	21	24	
Температура газа из башни (в °C)	18	36	
Орошение (в $\text{м}^3/\text{т}$)	7,6	3,0	
Температура кислоты (в °C)	19—18	35	
% HNO_3 в кислоте	0,55—0,56	0,68—0,69	
$^\circ\text{B}_\text{E}$ при 15°C	58,4—58,4	54,4—58,4	
Азотооборот ($\text{кг}/\text{т}$)	254	243	
Переработка SO_2 (в %)			
Денитратор	18,23	11,4	
Гловер	63,73	67,5	
Стабилизатор	15,30	48,6	
1-й гей-люссак	2,74	2,5	
Денитрации (в %):			
Денитратор	23,3	14,5	
Гловер	76,7	85,5	
Абсорбция N_2O_5 (в %)			
Стабилизатор	57,9	44,2	
1-й гей-люссак	26,9	79,2	
2-й	5,1	4,8	
3-й	3,7	4,3	1,4
4-й	0,6		
Потери с газом	5,8	3,4	

Опыты подтвердили применимость уравнения Боденштейна для расчета окислительного объема. Объем гей-люссаков равнялся $7,5 \text{ м}^3$

на 1 т H_2SO_4 в сутки. Имеются основания утверждать, что при более тщательной подготовке окислов он может быть далее уменьшен. Именно, в первом гей-люссаке, при объеме насадки 20,75 м³ и ее поверхности 3970 м², содержание окислов азота в газе при линейной скорости газа в башне $\sim 0,3$ м/сек снижалось с 2,92 до 0,22%. Значит, для доведения остатка окислов азота в газе при тех же условиях работы до 0,08% будет достаточно поверхность насадки, равная:

$$3970 \left[\lg \frac{2,92}{0,08} : \lg \frac{2,92}{0,22} \right] = 5200 \text{ м}^2 \text{ или } \sim 173 \text{ м}^3$$

на 1 суточную тонну продукции. Таким образом, при надлежащей степени окисления NO в NO_2 , для поглощения окислов азота на данной системе могло быть достаточно первых двух башен Гей-Люссака.

Опытами Унихима на данном заводе доказана также возможность значительной интенсификации холодильного отделения за счет горячего режима орошения; поверхность холодильников, несмотря на жаркую погоду, составляла, всего лишь 6,1 м²/т. Этот вопрос подробно изложен в главе V.

Окислительное пространство в виде выемки насадки

На тех башенных системах, где не стоит вопрос о достижении очень высокого съема и где, следовательно, нет надобности в слишком большом сжатии абсорбционного объема, можно устроить окислительный объем и без постройки добавочного аппарата. Это достигается путем частичной выемки насадки в середине системы, для чего последнюю башню продуцирующей зоны лучше всего иметь работающей в условиях противотока. Тем самым обеспечивается охлаждение газа перед подготовкой окислов азота к абсорбции, что для окисления NO в NO_2 является положительным фактором. Если эта башня соединяется с первым гей-люссаком верхним газоходом, это позволяет сделать выемку насадки в обеих башнях. Если, например, система дает кислоты 200 т/сутки и работа идет на нормальном газе, можно в каждой из этих башен оставить над насадкой по 100 м³ окислительного, пустого объема; при диаметре башен 8 м, эта пустота будет иметь в высоту всего лишь ~ 2 м. Если выемка делается в одной башне, она должна иметь глубину соответственно больше.

Такое оформление окислительного пространства отличается крайней простотой, однако у него есть большой недостаток — отсутствие регулировки. Даже в этом виде, без всякой регулировки, окислительный объем может значительно содействовать успешной работе и снижению потерь HNO_3 , обусловливаемых обычно недоокислением. Однако в отдельные моменты при этом легко получается переокисление NO , и система начинает работать с «лисыим хвостом». Обычно это происходит в период пуска системы или в случаях понижения крепости газа, снижения нагрузки, расслабления крепости нитров по Боме и т. п. Вообще это оформление не может обеспечить полную подготовку окислов азота к абсорбции, так как нерегулируемый окислитель не может следовать за колебаниями в ходе процесса, а они бывают постоянно. Поэтому, имея в системе такой окислитель, нельзя пойти на значительное сокращение объема гей-люссаков.

Частичная регулировка подобного окислительного объема может быть достигнута подачей в него SO_2 из головы системы, однако это позволяет регулировать подготовку окислов лишь в одном направлении — устранять переокисление, восстанавливая избыточную NO_2 в N_2O_5 действием SO_2 . Такой метод работы был испытан по нашей инициативе (13) на одном из заводов (1937 г.), при чем получились хорошие результаты. Он получил одобрение сернокислотной конференции (8) в Воскресенске (май 1937 г.). Сернистый газ подводится в окислительное пространство (или в хвост системы) по небольшому газоходу (диаметром 0,2—0,3 м) из любой башни в голове системы. Дозировка этого SO_2 производится при помощи дросселя на основе колориметрических анализов выхлопного газа; работа должна вестись так, чтобы SO_2 восстанавливал NO_2 в N_2O_5 , но не больше, иначе на выхлопе увеличивается потеря HNO_3 в виде NO .

Этот метод работы — подача SO_2 в хвост системы применим не только при работе с окислительным объемом, но и во всяком другом случае, когда на выхлопе теряется избыточная NO_2 . В этом случае руководствуясь показаниями колориметра достаточно подать в зону гей-люссаков соответствующую дозу SO_2 , как «хвост» исчезает, и окислы азота в виде N_2O_5 полно абсорбируются серной кислотой. Этот способ полезно применять, например, при промывке башен водой, при выключении орошения на отдельные башни и т. п.

Для того, чтобы этим путем было можно регулировать степень окисления NO в обе стороны (и при переокислении, и при недоокислении), окислитель по своей кубатуре и режиму работы должен быть рассчитан на некоторое переокисление NO в NO_2 , с тем, чтобы, как правило, некоторое количество SO_2 всегда поступало в хвост системы. Если в газе почему-либо наступит недоокисление, тогда сокращается подача SO_2 , и степень окисления NO должна возрасти. При таком методе работы выемка насадки может обеспечить результаты, почти не уступающие работе регулируемого окислителя. Конечно такая регулировка требует специального обслуживания. Что касается проскока SO_2 в гей-люссаки, то для абсорбции окислов азота, если они надлежащим образом окислены, этот SO_2 ни в коей мере не вреден. Наоборот, имеются основания считать, что в присутствии SO_2 скорость абсорбции окислов азота даже возрастает.

За последнее время на ряде башенных систем Союза сделаны выемки насадки для подготовки окислов азота к поглощению. Однако, далеко не везде они дают хороший результат. Следует помнить, что каждый окислительный объем может успешно работать лишь при достаточной концентрации окислов азота в газе и при незначительном проскоке SO_2 . Как мы уже указывали выше, преждевременная абсорбция окислов азота только ухудшает работу окислителя, так как реакция окисления NO при этом замедляется, и имеющийся объем оказывается не в состоянии окислить NO в N_2O_5 . Чем меньше кубатура пустого объема на единицу продукции, тем выше должна быть нитрозность газов при входе в окислитель.

Это особенно резко проявляется на тех заводах, где выемка насадки устроена между первым и вторым гей-люссаками. Создав в системе такой объем, необходимо так перестроить режим работы системы, чтобы в окислительное пространство поступал газ с достаточ-

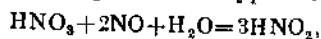
ным содержанием окислов азота. Вопреки обычному представлению здесь для успеха работы нужно не сдвигать процесс в голову, а растянуть его на всю продуцирующую зону, включая и первый гей-люссак. Расположив окислительное пространство после гей-люссака, мы тем самым переключили его в продуцирующую зону. Уменьшив при этом абсорбцию в первом гей-люссаке, мы усилим реакцию окисления NO в NO₂ в окислительном объеме, и полнота поглощения в остальных гей-люссаках от этого возрастет. При ведении процесса «постаринке», хвост системы обычно работает с недоокислением, хотя в башнях и имеется выемка насадки. Для того, чтобы исправить это положение, нужно или увеличить подачу SO₂ в систему или понизить нитрозность кислот в голове системы; тогда абсорбция в первом гей-люссаке уменьшится, зато хвост системы получит подготовленные окислы азота, которые и будут полно улавливаться в остальных двух гей-люссаках.

Подобную картину мы¹ наблюдали на одном из заводов, где при капитальном ремонте системы была произведена перенасадка первого гей-люссака, с составлением в этой башне пустоты высотой ~ 4 м. Вместе с наднасадочным пространством следующей башни эта выемка насадки образовала окислительный объем около 2 м³ на 1 т H₂SO₄ в сутки. Это сразу изменило весь «прав» системы, она стала работать не устойчиво и часто «хвостить». Устранить «лисий хвост», как выше отмечено, нам удалось подачей SO₂ в гей-люссаки. Съем на системе сначала был ~ 30 кг/м³. Вскоре он был повышен до 37 кг/м³; азотооборот при этом равнялся всего лишь ~ 170 кг HNO₃ на 1 т H₂SO₄. Нитрозность кислот была на уровне 2,7—2,8% и все-таки это было еще много: первый гей-люссак при этом абсорбировал половину всех окислов азота, и в окислительное пространство поступал газ с нитрозностью 0,8 1%. При этой нитрозности газа имевшийся в башнях ненасаженный объем был недостаточен для окисления всей NO в N₂O₅. В результате этого на хвосте системы часто наблюдалось недоокисление NO, устранив которое можно было снизить расход HNO₃. Для того, чтобы окислительный объем обеспечил полную подготовку окислов, необходимо было иметь в газе ~ 1,5% NO₂ + NO. Получить такую нитрозность газа было возможно только за счет уменьшения абсорбции в первом гей-люссаке, т. е. за счет более растянутого процесса.

Из этих наблюдений можно заключить, что, если окислительный объем делит башенную систему примерно, пополам, съем 40—50 кг/м³ может быть достигнут при нитрозности кислот не выше 2,5% HNO₃.

Подача азотной кислоты на гей-люссаки

Если на абсорбцию поступают недоокисленные окислы азота, имеется еще одна возможность несколько компенсировать недоокисление и сократить тем самым потери азотной кислоты на выходе. Это — подача свежей азотной кислоты вместо Glovera на один из гей-люссаков. Образующийся при этом раствор HNO₃ в нитрозе обладает значительной абсорбционной способностью по отношению к NO. Реакция идет практически необратимо по уравнению:



¹ Совместно с Е. И. Сурковым.

при чем оба вещества — и HNO_3 и NO — дают азотистую кислоту, т. е. нитрозу.

Из этого уравнения видно, что одна молекула HNO_3 способна окислить в N_2O две молекулы NO , т. е. каждый кг свежей HNO_3 , будучи подан на гей-люссаки, может предотвратить просок (иначе говоря — потерю) 2 кг HNO_3 в виде NO . Если на гей-люссаки подавать всю свежую азотную кислоту (10—15 кг на единицу продукции), тем самым можно поглотить 20—30 кг HNO_3 , находящихся в газе в виде NO . Это должно резко улучшить абсорбцию при недоокислении и снизить потери окислов азота на выходе.

В свое время этот метод был выдвинут (19) для камерных систем, но он не нашел там распространения. Это станет понятным, если учесть, что при камерном способе азотооборот составляет 60—80 кг HNO_3 на 1 т H_2SO_4 и за счет свежей азотной кислоты, подаваемой на Glover, обеспечивается ~15% этого азотооборота. Иначе говоря, подача свежей HNO_3 здесь служит для целей регулирования всего хода процесса в камерах. Подавать в этих условиях азотную кислоту не на Glover, а в гей-люссаки означает — отставать с регулировкой азотооборота, что, конечно, недопустимо.

Гораздо больше шансов на успешное применение этого метода имеется в башенных системах, где подача азотной кислоты по существу служит не для регулировки азотооборота, а лишь для восполнения потерь окислов азота. В отличие от камерных систем, подача свежей HNO_3 в башенном способе имеет более всего профилактическое значение. Где подавать при этом свежую HNO_3 — на Glover или на хвост системы — для процесса безразлично, так как доля этой HNO_3 в общей массе окислов азота, вводимых на орошение продуцирующей зоны, крайне незначительна (менее 2%).

Наилучшим местом для ввода свежей азотной кислоты при недоокислении следует признать предпоследний гей-люссак. Подавать ее на последний гей-люссак нецелесообразно, так как тем самым повысится нитрозность орошающей кислоты в последней башне, что вредно для абсорбции. Если система работает на трех гей-люссаках, подавать свежую HNO_3 на первый гей-люссак тоже не следует: при недоокислении важно создать все условия к тому, чтобы в гей-люссаках прежде эта реакция пошла реакция окисления NO в NO_2 . В свою очередь эта реакция пойдет тем энергичнее, чем выше концентрация NO в газе. Подать в этих условиях свежую HNO_3 на первый гей-люссак означает — понизить тем концентрацию NO и тем самым замедлить окислительный процесс. Гораздо лучше использовать HNO_3 , как окислитель для NO , во втором гей-люссаке, где газовая реакция окисления NO идет значительно медленнее, нежели в первом гей-люссаке. Кроме того, если свежая HNO_3 , будучи подана во второй гей-люссак, не успела бы там прореагировать с NO , она перейдет затем с орошающей нитрозой в первый гей-люссак, и тем самым окислительная способность HNO_3 по отношению к NO будет целиком использована. Впрочем, опасаться этого явления при наличии в газе избыточной NO не следует: реакция между NO и нитрозой, содержащей свободную HNO_3 , идет энергично.

В системах без окислительного объема, которые имеют в хвосте недоокисленные окислы азота, этот метод может значительно снизить

расход HNO_3 : он устраняет трудности окисления NO в конце абсорбционного процесса, из-за которых и происходит обычно высокий расход HNO_3 . Подаваемая на гей-люссак свежая азотная кислота должна быть равномерно распределена по всей орошающей кислоте.

При переокислении окислов азота подача свежей HNO_3 на гей-люссаки принесет лишь вред: при наличии в орошающей кислоте свободной HNO_3 , абсорбция NO_2 резко ухудшится. Переокисление, однако, может быть легко устранено — путем подачи в гей-люссаки сернистого газа из головы системы, что, как выше указано, уже применяется для регулировки процесса при наличии в середине системы выемки пасадаки. Такая же регулировка сернистым газом может быть введена и при отсутствии в системе окислительного объема, если всю свежую азотную кислоту подавать вместо Glover'a на гей-люссак. Метод контроля, как и при работе с окислительным объемом, будет заключаться в колориметрических анализах выхлопного газа на окислы азота: при избытке NO надо уменьшить или совсем закрыть ввод SO_2 в гей-люссаки; при появлении избытка NO_2 следует ввести в абсорбционную зону столько SO_2 , чтобы избыточная NO_2 была восстановлена в N_2O_3 .

В системах, снабженных окислительным объемом в том или ином виде, подача свежей азотной кислоты на хвост системы также имеет все шансы на успех. Тем самым будет усилено окисление NO в NO_2 , что явится дополнением к работе окислительного объема и как бы увеличит его эффективный объем, поскольку на долю окислительного пространства при этом ляжет меньшая работа по окислению NO в NO_2 . Там, где окислительный объем мал и не обеспечивает полной подготовки окислов азота к поглощению, полезность подачи свежей HNO_3 в гей-люссаки является очевидной.

В тех случаях, когда окислительный объем успешно выполняет свое назначение, подача свежей азотной кислоты вместо Glover'a на хвост системы также может принести пользу: при этом процесс в системе можно будет вести с меньшим азотооборотом и допускать несколько больший проскок SO_2 в абсорбционную зону. Это, в свою очередь, позволит вести работу с меньшим напряжением продуцирующей зоны и с меньшими нитрозностями орошающих кислот. Поскольку свинец страдает тем сильнее, чем выше нитрозность кислот, и, кроме того, с понижением нитрозности кислот облегчается абсорбция окислов азота, ясно, что к такому режиму орошения следует стремиться. Кроме того, это увеличит резервы, присущие башенному процессу, и даст добавочные возможности к повышению съема при низком расходе азотной кислоты.

Оптимальная крепость газа

Для того чтобы башенные системы работали с наиболее рациональным режимом, необходимо знать, какая крепость газа (по содержанию SO_2 перед системой) является для них наиболее выгодной. Этот вопрос решается далее путем расчета.

Пусть система работает на колчедане с 42% серы; в огарке 1,5% серы. Если содержание O_2 в воздухе считать равным 20,9%, теоретическая крепость колчеданного газа при полном выжиге серы вычи-

сляется равной 16,1%. С учетом того, что невыгоревшая сера остается в огарке в виде FeS (для флотационного колчедана это вполне правильно), находим, что теоретическая крепость газа за счет этого невыгара повышается до 16,4%¹. Отсюда выводится следующая зависимость между SO_2 и O_2 в колчедальном газе:

$$\% \text{SO}_2 = 16,4 - 0,784(\% \text{O}_2);$$

$$\% \text{O}_2 = 20,9 - 1,275(\% \text{SO}_2).$$

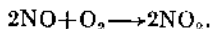
При крепости газа 5—10%, начальное содержание O_2 в газе равно:

$\% \text{SO}_2$. . .	5	6	7	8	9	10
$\% \text{O}_2$. . .	16,5	13,25	12	10,7	9,4	8,15

Пусть система работает с азотооборотом 250 кг HNO_3 на 1 т H_2SO_4 . Объем окислов азота, выделяемый в газ на 1 т H_2SO_4 , равен:

$$\frac{250 \cdot 22,4}{63} = 89 \text{ м}^3 (0^\circ, 760 \text{ мм}).$$

Чем выше содержание SO_2 в газе, тем энергичнее должны идти все реакции с участием SO_2 . Однако крепость газа не может быть любой потому, что с повышением процента SO_2 понижается процент O_2 в газе и это должно сказываться на реакции, идущей с участием кислорода.



Здесь уменьшение процента O_2 в газе до известного момента будет компенсироваться увеличением нитрозности газа (при постоянном азотообороте), т. е. до какого-то предела скорость реакции

$$\frac{dP_{\text{NO}_2}}{dt} = k \cdot P^2_{\text{NO}} \cdot P_{\text{O}_2}$$

будет возрастать вместе с повышением начальной крепости газа. После того, как замедление этой реакции, вызываемое убывающим содержанием O_2 , не сможет быть перекрыто ускорением реакции за счет повышения концентрации NO , дальнейшее повышение крепости газа будет идти уже в ущерб всему ходу процесса. Следовательно, optimum состава газа следует искать, базируясь на реакции окисления NO в NO_2 .

Наиболее ответственным моментом в ходе башенного процесса, как это видно из предыдущего, является подготовка окислов азота к абсорбции. Поэтому поставленная задача — найти оптимальную крепость газа — может быть сведена к вычислению времени, необходимого при том или ином составе газа для перевода NO в N_2O_3 . Для этого необходимо исходить из данных о составе башенных газов при входе в окислительный объем. Этот состав газов вычислен нижеследующим путем: 1) по данным о начальном содержании SO_2 и O_2 в газе найдено содержание O_2 на выходе:

$$(\% \text{O}_2)_{\text{вых}} = \frac{(\% \text{O}_2)_{\text{нач}} - 0,5(\% \text{SO}_2)}{100 - 1,5(\% \text{SO}_2)} \cdot 100;$$

2) определен объем выходного газа ($0^\circ, 760 \text{ мм}$) на 1 т H_2SO_4 :

$$V = \frac{23300}{\% \text{SO}_2} - 350;$$

¹ Подробно см. Кузьминых «Производство серной кислоты», 1937, стр. 96—98.

² Там же, стр. 30.

3) вычислено количество O_2 в выхлопном газе на 1 т H_2SO_4 (путем умножения V на содержание O_2);

4) с целью перейти к составу газа, поступающего в окислитель, к V прибавлен объем окислов азота ($89 м^3$). Кроме того, к вычисленному выше объему кислорода (и газа) добавлен объем кислорода, который расходуется в окислительном объеме на реакцию окисления NO до N_2O_3 ; он равен

$$89 : 4 = 22,25 м^3;$$

и 5) отсюда определен суммарный объем газа (на 1 т H_2SO_4), а затем вычислен процент NO и O_2 в газе.

В результате этого получено:

% SO_2	5	6	7	8	9	10
(% O_2) _{выкл.}	13	11,3	9,5	7,6	5,65	3,7
$V_{\text{выкл.}}$	4340	3530	2980	2570	2240	1980
В нем O_2	560	390	282	195	127	73,4
V перед окислением	4421	3641	3091	2681	2351	2091
В нем O_2	582	421	304	217	149	95,6
% NO в газе	2,02	2,44	2,88	3,32	3,79	4,26
% O_2 *	13,2	11,6	9,85	8,1	6,35	4,58

Отсюда по уравнению Боденштейна вычислено время (в сек.), необходимое для окисления NO на 50% в NO_2 , т. е. $x = 0,5$. Температура принята везде равной $60^\circ C$ ($k = 15$). Подсчеты дали следующие результаты:

% SO_2	5	6	7	8	9	10
$t(\text{сек})$	25,5	25,2	24,6	25,9	30,5	40,0

т. е. имеется оптимум для скорости реакции при крепости газа $\sim 7\%$. Фактический оптимум крепости газа лежит однако выше, так как с повышением начального % SO_2 в газе, объем газа на 1 т H_2SO_4 убывает.

Показателем оптимальной крепости газа здесь явится минимальный окислительный объем на одну суточную тонну продукции. Для этого мы вычислили секундный объем газа в окислительном объеме на 1 т H_2SO_4 в сутки при $60^\circ C$ и затем умножили полученную цифру на время t :

% SO_2	5	6	7	8	8,6	8,8	9	9,2	10
$V_{\text{сек}}$	0,062	0,051	0,0435	0,038	0,035	0,034	0,033	0,032	00,29
Окислительный объем на 1 т H_2SO_4 в сут. (в $м^3$)	1,6	1,27	1,07	0,98	0,98	0,99	1,01	1,02	1,18

Отсюда следует, что при работе на обычном колчедане оптimum крепости газа лежит при 8—9%, при чем, конечно, следует предпочесть работу на 9-процентном газе. По сравнению с 8-процентным газом это дает:

- а) уменьшение объема газа на 1 м H_2SO_4 на 15%, что позволяет при той же тяге повысить на 15% производительность системы;
- б) ускорение процесса переработки SO_2 в голове системы

$$\lg \frac{9}{0,3} : \lg \frac{8}{0,3} = 1,12 \text{ раза}$$

т. е. на 12%, что способствует интенсивной работе системы¹;

в) сокращение потерь HNO_3 с выхлопным газом, пропорциональное уменьшению объема этого газа на 1 м H_2SO_4 (на 15%), при одном и том же содержании окислов азота на выходе;

г) повышение движущей силы абсорбции в гей-люссаках (за счет повышения нитрозности газов) и соответствующее ускорение абсорбционного процесса.

Линейная скорость газа как фактор интенсивности

Как установлено лабораторными исследованиями Унихима, скорость гетерогенных процессов переработки SO_2 и абсорбции окислов азота в большой мере зависит от линейной скорости газового потока; эта зависимость проявляется тем сильнее, чем большую роль играет в процессе газовая пленка (4).

Поэтому параллельное расположение башен Гловера, которое ранее широко практиковалось, нельзя признать рациональным. Те же башни, будучи переключены на последовательное соединение, в состоянии работать гораздо более интенсивно. При этом газовый поток будет целиком проходить через каждую башню, и за счет удвоения линейной скорости газа значительно усилится и денитрация, и переработка SO_2 . В противоточном гловере нижняя половина насадки обычно работает без окислов азота, выполняя функцию уварки кислоты. Если же башни Гловера соединить последовательно, то по всей высоте второго гловера будут созданы благоприятные условия для переработки SO_2 . Особенно эффективно второй гловер будет работать в условиях параллельного тока газа и кислоты, когда по всей высоте башни поддерживается высокая концентрация окислов азота в газе. В настоящее время на большинстве наших систем параллельное соединение башен заменяется на последовательное, что существенно облегчает интенсификацию головы системы.

В еще большей мере линейная скорость газа влияет на абсорбцию окислов азота, если они вполне подготовлены для поглощения: скорость поглощения при этом пропорциональна линейной скорости газов (14) в степени 0,8. На действующих системах действие этого фактора выражается в следующем: если нагрузка на имеющиеся башни Гей-Люссака увеличивается в 2—3 раза, то одновременно в такой же мере растет и линейная скорость газа, что и дает ускорение абсорбционного процесса в 1,75—2,5 раза. Тем самым при повыше-

¹ Здесь 0,3 — содержание SO в газе на выходе из продуцирующей зоны.

нии линейной скорости газа в гей-люссаках абсорбционный процесс интенсифицируется почти в той же мере, в какой увеличивается нагрузка на башенную систему. Это дает возможность увеличивать сьем без значительного увеличения расхода HNO_3 .

Если окислы азота не подготовлены к поглощению, повышение линейной скорости газа неизбежно ведет к повышенному расходу HNO_3 ; время пребывания газа в башнях при этом уменьшается и газовая реакция окисления NO в N_2O_5 не успевает пройти в нужном размере. Чем выше при этом скорость газа, тем меньше гей-люссаки способны компенсировать недоокисление NO и тем точнее должна осуществляться при этом подготовка окислов азота к абсорбции.

За счет влияния скорости газа на абсорбцию Унихимом¹ проведена (в 1935—36 гг.) рационализация гей-люссаков в камерном цехе одного из заводов. Эта камерная система до 1935 г. работала с башнями Гей-Люссака, расположенными в 2 параллельных ветви. Их суммарный объем составлял 5,56 % объема камер. Насадка башен—кокс. В связи с сильным износом некоторых башен, для них требовался капитальный ремонт, который не мог быть произведен на ходу. Исходя из изложенных выше теоретических соображений, мы предложили заводу вместо ремонта башен совсем выключить одну из ветвей и оставить в работе лишь половину работавших ранее башен.

Линейная скорость газа в башнях при работе обеих ветвей равнялась $\sim 0,25$ м/сек. Расчет (15) показал, что при выключении одной из ветвей, когда линейная скорость газа в работающих башнях достигает 0,5 м/сек, будет достаточна высота насадки ~ 20 м, для того, чтобы абсорбционный процесс (если окислы подготовлены к поглощению) протекал вполне удовлетворительно. Фактическая высота насадки в каждой ветви башен составляла ~ 25 м; поэтому можно было предвидеть, что оставление в работе одной ветви башен не повлечет за собой вредных последствий для работы системы.

Ряд наблюдений за работой башен, проведенных бригадой Унихима на заводе, подтвердил правильность этого прогноза и наше предложение было осуществлено. При работе на одной ветви башен содержание окислов азота на выходе осталось прежним: при хорошей подготовке окислов к поглощению, их потери не превышали 0,1 % и лишь в моменты расстройств процесса, когда процесс сдвигался в хвост системы, на выходе увеличивались потери окислов азота из-за недоокисления (в форме NO). Впрочем, те же явления наблюдались и ранее при работе всех башен, однако в данном случае, из-за сокращения времени пребывания газа в гей-люссаках, вредное действие недоокисления проявлялось, конечно, заметнее.

Этот факт показывает, что для гетерогенного процесса абсорбции имеет значение лишь орошаемая поверхность насадки, а не объем башен и не время пребывания газа в них. Следовательно, обычные нормы, по которым объем гей-люссаков должен составлять определенный процент от объема системы, являются псевдонаучными. В данном примере объем гей-люссаков с 5,5 % (по отношению к объему камер) сократился вдвое и, хотя с обычной, эмпирической точки зре-

¹ Состав бригады: Кузьминых (руков.), Сурков, А. Ф. Андреев, В. И. Юдина и др.

ния можно было опасаться резкого ухудшения работы башен, в действительности этого не произошло.

Этот принцип, развитый работами Унихима в 1934 г. (14,16) находит распространение и за границей. Так, в книге А. Фаерли (17) (A. Fairlie), изданной в США в 1936 г., в отличие от обычного, эмпирического подхода к определению размеров башен Гей-Люссака, дается метод, учитывающий влияние скорости газового потока. Фаерли указывает, что при скорости газа в башне 0,3—0,9 м/сек, время пребывания газа в насадке составляет 60—30 сек. При скорости газа 0,3 м/сек, это отвечает потребной высоте насадки 20 м; при скорости 0,9 м/сек, или, что то же, при увеличении нагрузки в 3 раза, потребная высота насадки увеличивается лишь до ~ 27 м/сек. Таким образом, объем башен Гей-Люссака на 1 т H_2SO_4 при утроении скорости газа уменьшается, по Фаерли, в 2,15 раза.

Скорость газа в гей-люссаках башенных систем, при работе их со съемом 20—25 кг/см², составляла всего лишь 0,1—0,15 м/сек. Между тем, в гей-люссаках камерных систем, скорость газа достигает 0,5 м/сек и выше. Здесь очевидно, имеется крупный резерв для интенсификации башенных систем, однако, он может быть использован не раньше, чем будет введена заблаговременная подготовка окислов азота к поглощению. В новых башенных системах, где гей-люссаки будут предназначаться лишь для абсорбции, следует ориентироваться на высокие линейные скорости газа. С увеличением скорости газа в n раз, абсорбционный процесс ускоряется в $n^{0,8}$ раз. В соответствии с этим в такой же мере уменьшается и потребная поверхность, а вместе с тем и объем башен Гей-Люссака на единицу продукции.

Пути сокращения нормы кислотооборота и орошения

На орошение башен обычно подается 65—70-кратное количество кислоты от производительности системы (~ 50 м³ на 1 т H_2SO_4). Обычно 35—40% этого количества идет на продуцирующую зону башенных систем, остальное — на башни Гей-Люссака.

При интенсификации башенных систем, естественно возникает вопрос о том, в какой мере следует увеличивать при этом кислотооборот на системе. Ограниченная мощность насосов нередко лимитирует производительность сернокислотных систем. Обычно, при этом ссылаются на то, что кратность орошения должна быть сохранена прежней, а иногда выдвигается даже требование (18) о повышении обычной нормы орошения.

В противовес этому, необходимо считать, что в кислотообороте башенных систем имеется большой резерв и с увеличением съема совсем не следует огульно увеличивать орошение башен пропорционально выработке; интенсификация систем может и должна сопровождаться уменьшением кратности орошения с 65 до 50—40.

Если продуцирующая зона при интенсификации не расширяется (за счет использования первого гей-люссака), то в этом случае орошение продуцирующих башен приходится увеличивать, примерно, пропорционально повышенной производительности системы. Если же на системе осуществляется принцип подготовки окислов азота к абсорбции, то, как выше указано, это позволяет сохранить в работе лишь два гей-люссака и один гей-люссак присоединить к продуциру-

ющей зоне, что означает увеличение этой зоны примерно в 2 раза. Конечно, при этом уже нет надобности в значительном увеличении орошения, так как сьем, отнесенный к единице объема продуцирующей зоны, даже при удвоении выработки не превысит прежнего.

Еще больший резерв в орошении имеется в абсорбционной зоне современных систем, где как правило, башни в значительной мере орошаются «на себя». Это явление обусловлено не природой самого абсорбционного процесса, а есть исключительно результат чрезмерного развития башен Гей-Люссака в диаметре. Кислоты, идущей на хвост с головы системы, не может хватить для полного смачивания насадки башни Гей-Люссака и, чтобы не оставить часть насадки гей-люссаков без орошения, приходится замыкать эти башни «на себя».

С точки зрения теории как скорость, так и полнота абсорбции лишь страдают из-за такого орошения гей-люссаков: при возвращении вытекающей кислоты обратно на орошение того же гей-люссака, неизбежно увеличивается средняя нитрозность кислоты в башне, а это повышает упругость окислов азота над орошающей кислотой и мешает абсорбции. То, что гей-люссаки могут работать и без орошения «на себя», видно на примере многолетней работы камерных систем, где, как известно, практикуется чрезвычайно экономное орошение башен Гей-Люссака ($2-3 \text{ м}^3$ на 1 т H_2SO_4). Если работа башенной системы идет с азотооборотом 250 кг/т и нитрозность кислоты в гей-люссаках возрастает на 3%, легко подсчитать, что по условиям материального баланса абсорбции на орошение хвоста системы следует

подавать на каждую башню $\frac{250}{30,1,65} \approx 5 \text{ м}^3$ орошающей кислоты, считая на единицу продукции, а не $10-12 \text{ м}^3/\text{т}$, как это бывает фактически.

Небольшое орошение в камерных системах обусловлено тем, что гей-люссаки в них имеют небольшой диаметр и на единицу продукции системы получается такое сечение башен Гей-Люссака, для полного смачивания которого достаточно небольшого объема кислоты. В башенных системах норма орошения гей-люссаков подчинена в первую очередь тому условию, чтобы по башням поддерживалась надлежащая плотность орошения—не менее $10 \text{ м}^3/\text{м}^2$ в сутки, лучше 15 м^3 на 1 м^2 сечения башни в сутки.

Это означает, что с увеличением производительности системы совсем не обязательно в такой же мере увеличивать орошение гей-люссаков. Приток кислоты с головы системы при этом увеличивается; однако, орошение гей-люссаков можно не увеличивать, сохраняя его прежним, и лишь уменьшая, по мере увеличения производительности системы, степень орошения этих башен «на себя», за счет возрастающего притока орошающей кислоты с головы системы. И лишь с того момента, когда гей-люссаки не будут орошаться более «на себя», дальнейшее увеличение производительности системы уже потребует пропорционального увеличения орошения башен, хотя и здесь можно избежать этого за счет повышения нитрозности кислоты, идущей с хвоста на голову системы.

Пример: пусть башни Гей-Люссака имеют диаметр 8 м, что соответствует поперечному сечению башни 50 м^2 . Для полного смачивания насадки (плотность орошения— $15 \text{ м}^3/\text{м}^2$ в сутки) на каждую башню нужно подавать 750 м^3 кислоты в сутки. Пусть система дает

100 т H_2SO_4 в сутки. При азотообороте 250 кг/т на орошение гей-люссаков, согласно предыдущему подсчету, с головы системы идет 5 м³ кислоты на 1 т H_2SO_4 или 500 м³ в сутки. Недостающие 250 м³ будут получены замыканием гей-люссака «на себя». При увеличении выработки на системе до 150 т/сутки, приток кислоты с головы системы возрастет до 750 м³ в сутки; при этом совсем не следует увеличивать орошение, так как подаваемые на башню 750 м³ кислоты в сутки обеспечивают необходимую плотность орошения, а исходя из условий материального баланса абсорбции повышение выработки до 150 т/сутки не требует орошения сверх 750 м³. Начиная с выработки 150 т/сутки, в гей-люссаках башенной системы установится тот экономный режим орошения, который применяется в камерных системах. Увеличение выработки кислоты в этом примере с 100 до 150 т будет сопровождаться уменьшением орошения каждого гей-люссака с 7,5 до 5 м³ на единицу производительности системы.

По мере роста производительности систем норма кислотооборота, очевидно, должна уменьшаться. При этом вполне можно построить режим орошения башен так, чтобы обойтись 50—40-кратным орошением (40—30 м³/т). В заводской практике известны случаи, когда работа велась с кислотооборотом ниже 50-кратного. Если это орошение рационально распределить между башнями, работа системы протекает при этом достаточно устойчиво. Тем более это является возможным при увеличении производительности башенных систем, т. е. при их интенсификации.

Литература

1. В. Н. Шульц. «Ж. хим. пром.», 1933, № 6, 17.
2. И. Н. Кузьминых, Э. Я. Турхан и Е. В. Юшманов. «Ж. хим. пром.», 1936, № 22, 1338.
3. И. Н. Кузьминых и Э. Я. Турхан. «Ж. хим. пром.» 1937, № 1, 10—18.
4. И. Н. Кузьминых и Е. И. Сурков. «Химстрой», 1935, № 8, 173.
5. Б. Д. Мельник. «Ж. хим. пром.», 1936, № 10, 589.
6. В. Н. Шульц. «Ж. хим. пром.», 1933, № 6, 21.
7. В. Н. Шульц. «Ж. хим. пром.», 1936, № 15, 900.
8. «Ж. хим. пром.», 1937, № 13, 964.
9. И. Н. Кузьминых. «Химстрой», 1935, № 5, 278—285.
10. И. Н. Кузьминых, Э. Я. Турхан и А. А. Попова, «Зав. лабор.», 1936, № 4, 418.
11. К. М. Малин и И. Н. Кузьминых. Авт. свид. № 51895.
12. «Техника» за 24 июня 1936 г.
13. «Ж. хим. пром.», 1937, № 19, 1362.
14. И. Н. Кузьминых и В. И. Юдина. «Химстрой», 1934, № 6, 319.
15. И. Н. Кузьминых, А. Ф. Андреев и Е. И. Сурков. «Ж. хим. пром.», 1936, № 10, 594—597.
16. И. Н. Кузьминых. «Химстрой», 1934, № 8, 449—453.
17. A. Fairlie. Sulfuric acid manufacture. New-York, 1936, стр. 237.
18. В. Н. Шульц. «Ж. хим. пром.», 1937, № 24, 1681.
19. В. Н. Шульц. «Ж. хим. пром.», 1931, № 18, стр. 6.

ГЛАВА IV

НУЖЕН ЛИ ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ ОБЪЕМ В БАШЕННЫХ СИСТЕМАХ?

Идея окислительного объема и подготовки окислов азота к абсорбции, возникшая в Советском Союзе еще в 1932 г., далеко не сразу получила свое признание, а применение окислительного объема на заводах началось лишь в самое последнее время (1937 г.). Здесь не последнюю роль сыграли возражения против окислительного объема со стороны проф. В. Н. Шульца. Хотя часть этих возражений была взята им обратно, весь спор по этому поводу (1), проходивший на страницах «Ж. хим. пром.», не был подытожен редакцией журнала и это не могло не дезориентировать работников серноокислотного производства в вопросах применения окислительного объема при интенсификации башенных систем. Для того, чтобы внести ясность в этот вопрос, ниже мы даем анализ возражений проф. Шульца против окислительного объема.

Нужна ли подготовка окислов азота?

Первое время — в 1932—33 гг. проф. Шульц был не только против окислительного объема, но и против самого принципа подготовки окислов азота к абсорбции. В 1933 г., критикуя идею окислительного объема, он писал (2): «...процесс абсорбции окислов азота — процесс гетерогенный, отличается небольшой скоростью, которая уступает скорости окисления NO в условиях, имеющих место в серноокислотном производстве. В соответствии с этим преимущество предварительного окисления окислов азота до N_2O_5 , предшествующего процессу абсорбции, вызывает сомнения...»

Окисление NO в N_2O_5 перед абсорбцией проф. Шульц считал даже вредным, так как опасался дальнейшего окисления N_2O_5 в NO_2 в гей-люссаках и ожидал отсюда увеличения потерь окислов азота на выходе. Что касается чрезмерного развития абсорбционной зоны в башенных системах, проф. Шульц объяснил это не наличием в газах избытка NO, а самой природой абсорбционного процесса. В 1933 г. он писал (3), что «...большая протяженность абсорбционного процесса в башенных системах объясняется не столько задержкой в окислении NO, сколько значительной медленностью самого процесса абсорбции».

Если бы это было действительно так, у нас было бы крайне мало шансов на интенсификацию башенных систем. Между тем этот «медленный» (по Шульцу) процесс идет в гей-люссаках камерных систем гораздо энергичнее, требуя там в 3—4 раза меньший объем башен на единицу продукции. Правда, башенные газы содержат в 3 раза больше окислов азота, нежели камерные газы (2,5—3% вместо 0,7—1%); однако для того, чтобы потери на выходе в обоих случаях не превы-

¹ Доложено 26 марта 1938 г. на заседании Научно-технического совета Унхимма.

пали 0,1% $\text{NO}_2 + \text{NO}$, объем гей-люссаков в башенном способе должен быть больше лишь в

$$\lg \frac{3,0}{0,1} : \lg \frac{1,0}{0,1} = 1,5 \text{ раза.}$$

т. е. слишком раздутый хвост башенных систем обусловлен не этой причиной. Многолетняя практика работы камерных систем также показывает, что чем ближе окислы азота по своему составу к N_2O_3 , тем полнее они абсорбируются в гей-люссаках, при чем, вопреки утверждению проф. Шульца, это совсем не ведет к переокислению NO в NO_2 .

Практика работы башенных систем также показывает, что в нормальных условиях, когда вся насадка гей-люссаков исправно орошается достаточно охлажденной кислотой, выхлопные башенные газы содержат окислы азота преимущественно в форме NO . Это видно из того, что при холодном орошении хвоста системы выхлопные газы бесцветны, хотя в них и содержится ~ 0,2 % окислов азота. Между тем, присутствие в газах 0,05 % NO_2 уже должно сообщить им явственную желтоватую окраску. Поскольку этой окраски обычно нет или она очень слаба, значит, потери HNO_3 при этом происходят не потому, что медленно абсорбируется N_2O_3 , а потому, что окислы азота находятся здесь в неабсорбируемой форме NO , и это вызвано тем, что реакция окисления NO в гей-люссаках, из-за уменьшения концентрации NO , при абсорбции замедляется и NO потому не успевает окислиться в N_2O_3 .

Признавая, что окислы азота для своего поглощения должны перейти в N_2O_3 , проф. Шульц (3) считал возможным, не заботясь о предварительной подготовке окислов азота, вести башенный процесс так, чтобы «...степень окисления окислов азота, соответствующая составу N_2O_3 , достигалась к концу абсорбционного процесса».

Но этого на практике не бывает. Если степень окисления NO перед гей-люссаками равна 20—30 % и если гей-люссаки нормально обслуживаются (т. е. абсорбция N_2O_3 не тормозится какой-нибудь случайной причиной — высокой температурой кислоты, неполным смачиванием насадки и т. п.), степень окисления NO по ходу газа в гей-люссаках не только не приближается к N_2O_3 , а наоборот, неизбежно понижается, и в этом случае окислы азота на выходе представляют собой преимущественно бесцветную окись NO . Об этом свидетельствуют многочисленные наблюдения Уинхима (4, 5, 6) за работой башен Гей-Люссака камерных и башенных систем.

Во всей литературе отмечен единственный случай, когда степень окисления NO в последнем гей-люссаке, одновременно с абсорбцией, поднялась с 28,4 до 44 %. Это данные В. Н. Шульца (7) за 1932 г. Элементарный расчет скорости реакции по Боденштейну может однако показать, что реакция окисления NO в данном случае, не могла привести к таким результатам. Да и вообще, разве было можно ручаться за эти результаты и строить на основе их какие-то умозаключения, если концентрации NO_2 и NO в этом примере менялись всего лишь на сотые доли процента? Такая погрешность в анализе газа на NO_2 и NO , даже при более совершенной методике анализов, была бы вполне возможна и объяснима. Вторая ссылка проф. Шульца (8) — на его другие опыты 1931 г. совсем ничего не доказывает:

все башни там орошались нитрозами с температурой -60°C , и это привело к тому, что окислы азота перед абсорбцией уже были перекислены (их степень окисления -59%); вполне понятно, что при удалении N_2O_5 из газа степень окисления NO , как при всяком перекислении, могла затем лишь повышаться. Конечно все это совершенно нехарактерно для нормальной работы башенных систем.

Во время длительных опытов по интенсификации башенного процесса на заводе (1934—1936 гг.) проф. В. Н. Шульцу (9) пришлось убедиться в том, что его прежние высказывания (о ненужности подготовки окислов азота) несостоятельны. Если окислы азота поступают на абсорбцию с избытком NO , то на дальнейшем пути газа, степень окисления NO не только не приближается к N_2O_5 , а наоборот, из-за поглощения N_2O_5 происходит дальнейшее снижение степени окисления NO в NO_2 . Реакция окисления NO в NO_2 , идущая в гей-люссаках, не может компенсировать этого недоокисления, так как она идет медленнее, нежели абсорбция N_2O_5 , особенно к концу абсорбционного процесса, когда в газе остаются десятки доли процента NO . Убедившись в том, что степень окисления NO в гей-люссаках, как правило, падает (с 46 до 21% по данным МХТИ за январь 1936 г.), проф. Шульдц (10) должен был в 1936 г. признать, что в башенном процессе следует «...стремиться к полному окислению окислов азота до N_2O_5 перед началом абсорбционного процесса», так как в противном случае возрастают потери HNO_3 из-за недоокисления. Таким образом, необходимость предварительной подготовки окислов азота к абсорбции в настоящее время является признанной всеми, не исключая и проф. Шульда. Поскольку окислительный объем и предназначен для этой подготовки, тем самым какие-либо принципиальные возражения против него тоже отпадают. Однако полезность подготовки окислов, по Шульдцу (10), получается не так уж существенной, поскольку «...значительного сокращения продолжительности абсорбции окислов азота, за счет только степени окисления ... получить нельзя».

Дальше будет показано, что в этом утверждении проф. Шульдц также ошибся.

О движущей силе абсорбции

Возражая в свое время против заблаговременной подготовки окислов азота, проф. Шульдц мотивировал это еще тем, что окислы азота поглощаются серной кислотой в виде N_2O_5 , и потому скорость абсорбции должна быть пропорциональна содержанию в газе не диссоциированного N_2O_5 , что, в свою очередь, делает скорость поглощения пропорциональной произведению концентраций NO_2 и NO :

$$P_{\text{N}_2\text{O}_5} = \frac{P_{\text{NO}_2} \cdot P_{\text{NO}}}{k_p}$$

А так как произведение $P_{\text{NO}_2} \cdot P_{\text{NO}}$ при окислении на 40—50% почти одинаково, отсюда проф. Шульдц (11) делает вывод, что скорость абсорбции от степени окисления NO не зависит и потому окисление NO в NO_2 не является необходимым.

К этой аргументации он, к сожалению, продолжает прибегать и по настоящее время (12), когда ему нужно оправдать работу с недо-

окислением, хотя необходимость подготовки окислов, вообще говоря, он признал. Это заставляет остановиться на данном вопросе подробнее.

Мнение проф. Шульца о том, что скорость абсорбции пропорциональна произведению $P_{\text{NO}_2} \cdot P_{\text{NO}}$, высказанное им в 1934 г., было тогда же опровергнуто результатами нашей экспериментальной работы (13), где мы показали, что избыток NO не влияет на скорость абсорбции N_2O_5 и что движущая сила абсорбции определяется не произведением $P_{\text{NO}_2} \cdot P_{\text{NO}}$, а лишь содержанием в газе эквимолекулярной смеси $\text{NO}_2 \cdot \text{NO}$. Это же можно было вывести из опытов Л. Шеге (14), где движущая сила абсорбции выражена как концентрация эквимолекулярной смеси $\text{NO}_2 \cdot \text{NO}$ и получилось хорошее совпадение констант скорости поглощения.

Вместо объективного изучения этого вопроса проф. Шульц предпочел путь логических умозаключений и заявил (15), что наши выводы противоречат «основным понятиям химической кинетики», а что касается самих опытов по кинетике абсорбции, они сомнительны с точки зрения методики. Какие дефекты проф. Шульц нашел на наших опытах, он ничего не сказал. Все эти общие рассуждения не имеют однако никакой доказательной силы, так как факты должны опровергаться также фактами. Ведь в кинетике гетерогенных процессов весьма не редки случаи, когда закономерности, установленные опытным путем, получаются совсем не похожими на то, что подсказывала логика, базирующаяся на элементарных химических понятиях.

Этот спорный вопрос (о размерности движущей силы абсорбции) был в 1937—38 г. изучен сернокислотным отделом НИУИФ и, как видно из статьи К. М. Малина (16), в его опытах нашел себе полное подтверждение наш вывод, сделанный на основании опытов 1934 г. Методы исследования у нас и у К. Малина были разные. Значит, еще раз получено убедительное доказательство того, что на скорость абсорбции окислов азота влияет не вся их концентрация, как это утверждал проф. Шульц на основе умозрительных рассуждений, а лишь та часть окислов, которая представляет собой смесь $\text{NO}_2 \cdot \text{NO}$. Если, строго говоря, этот вопрос и пуждается еще в каком-либо изучении, то лишь для самого конца абсорбционного процесса: в опытах Унихима абсорбция доходила до остатка в газе 0,5 %, у НИУИФ до 0,3—0,34 % эквивалентной смеси $\text{NO}_2 \cdot \text{NO}$. Однако, при переходе в область этих, крайне малых концентраций окислов азота, остается еще меньше шансов на то, что здесь будут абсорбироваться не диссоциированные молекулы N_2O_5 , так как их концентрация в газе по условиям статистики здесь может быть лишь исчезающе малой.

Таким образом экспериментами доказано, что движущая сила абсорбции окислов азота пропорциональна концентрации в газе эквивалентной смеси $\text{NO}_2 \cdot \text{NO}$ или, при одной и той же нитрозности газа, пропорциональна степени окисления NO в NO_2 . О том, что недоокисленные окислы (т. е. NO) вообще не могут быть поглощены серной кислотой до превращения NO в смесь $\text{NO}_2 \cdot \text{NO}$, также хорошо известно. Следовательно, и с точки зрения возможной полноты поглощения, и с точки зрения кинетики этого поглощения (т. е. скорости, с которой успевают поглотиться абсорбируемые окислы азота) лучше всего иметь окислы азота в виде эквимолекулярной смеси $\text{NO}_2 \cdot \text{NO}$.

Заметим, что если бы, как это считает проф. Шульц, скорость абсорбции N_2O_5 была пропорциональна произведению $P_{NO_2} \cdot P_{NO}$, то и в этом случае наилучший ход процесса был бы достигнут при степени окисления NO равной 50 %. Действительно, если окислы азота состоят пополам из NO_2 и NO, произведение $P_{NO_2} \cdot P_{NO}$ на всем протяжении абсорбции сохраняет максимальную величину. Между тем, если степень окисления NO вначале равна 45 %, то, по мере удаления N_2O_5 из газа, степень окисления NO в газе непрерывно уменьшается, сообразно с чем уменьшается и произведение $P_{NO_2} \cdot P_{NO}$. Если например, в газе содержится 2 % $NO_2 + NO$, то при степени окисления NO, равной 45 и 50 %, перед началом процесса движущая сила, вычисляемая по Шульцу, для обоих случаев практически одинакова:

$$1 \cdot 1 = 1; 0,9 \cdot 1,1 = 0,99.$$

Однако, если не ограничиваться началом процесса, а проследить его дальнейший ход, то окажется, что чем дальше пойдет абсорбция, тем сильнее будут разниться движущие силы абсорбции в этих двух случаях. После поглощения окислов азота на 80 %, когда в газе останется 0,4 % $NO_2 + NO$, движущие силы абсорбции будут разниться между собой, как $(0,2 \cdot 0,2) : (0,1 \cdot 0,3)$, т. е. как 4 : 3. При поглощении на 90 %, в первом случае в газе останется одна неабсорбируемая NO, и абсорбция прекратится, в то время как при эквимолекулярном соотношении между NO_2 и NO, абсорбция может далее успешно продолжаться.

Если бы скорость окисления NO в гей-люссаках была выше скорости абсорбции, тогда эта разница несколько сглаживалась бы. Однако это не так: реакция окисления NO идет медленнее и тормозит собой абсорбцию неподготовленных окислов азота. Это при начальной степени окисления NO меньше 50 % неизбежно приводит в конце абсорбции к такому избытку NO, который не может быть поглощен серной кислотой, и опыты самого проф. Шульца (9, 12) это красноречиво подтверждают. Конечно, говорить о произведении $P_{NO_2} \cdot P_{NO}$ в начальный момент абсорбции тут уже не приходится.

Таким образом, и этот довод проф. Шульца против подготовки окислов азота к абсорбции является несостоятельным.

Ускоряет ли подготовка окислов их абсорбцию?

Практический смысл подготовки окислов азота к абсорбции состоит в следующем: окись NO практически не растворима в H_2SO_4 , и если кроме легко абсорбируемой смеси $NO_2 \cdot NO$, в газе имеется еще избыточная NO, то абсорбция лимитируется реакцией окисления NO, и это приводит в обычном башенном способе к раздутому объему гей-люссаков. Этот объем, считая на единицу продукции при одинаковом, небольшом расходе HNO_3 , в башенных системах раза в 3—4 больше, чем в камерном способе. Отсюда следствие: применив в башенном способе подготовку окислов азота, можно заставить гей-люссаки работать более интенсивно, т. е. можно ту же работу выполнить с меньшим объемом башен на единицу продукции. Расчеты (17) показывают, что за счет подготовки окислов к абсорбции можно ускорить абсорбцию и уменьшить объем гей-люссаков башенных систем в 3 раза.

Опытами Унихима (5) на одном из заводов (1936 г.) показано, что включение регулируемого окислителя резко меняет всю картину абсорбции (табл. 12). Первый гей-люссак абсорбирует подготовленные

Таблица 12

Показатели работы	Гей-люссаки			Выхлоп
	1	2	3	
1. Без подготовки окислов:				
%($N_2O + NO$) на выходе	3,92	0,86	0,33	0,175
Степень окисления NO (в %)	24,6	19,5	15,5	11,7
Абсорбция (в %)	76,6	14,3	4,6	4,5
2. С регулируемым окислителем:				
%($NO_2 + NO$) на выходе	4,43	0,21	не	0,09
Абсорбция (в %)	95,2	2,7	работал	2,1

окислы на 95 % (вместо обычных 77 %), а уже после второго гей-люссака окислов азота остается в газе меньше, нежели уходило раньше из третьего гей-люссака. Это позволило нам, работая с окислителем, обходиться совсем без третьего гей-люссака и одновременно уменьшить расход HNO_3 с 15—16 до 10 кг/т.

В этих опытах подготовка окислов азота повлекла в гей-люссаках значительное ускорение абсорбции: если в обычных условиях первый гей-люссак снижал концентрацию окислов азота в газе с 3,92 до 0,86 %, то при работе с подготовкой окислов он стал успевать поглощать их с 4,93 до 0,21 %, т. е. считая на единицу концентрации окислов азота в газе, скорость абсорбции при этом возросла в

$$\lg \frac{4,93}{0,21} : \lg \frac{3,92}{0,86} = 2 \text{ раза};$$

а если сюда ввести поправку на упругость окислов азота над нитрозами, то ускорение абсорбции получится еще большим.

Таким образом, подготовка окислов азота ускоряет абсорбцию, интенсифицирует ее, делает ее более полной, позволяет обойтись меньшим объемом гей-люссаков. Абсорбционная нагрузка на 1 м² насадки при этом увеличивается, но башни вполне с этим справляются благодаря тому, что абсорбционный процесс здесь протекает беспрепятственно.

Проф. Шульд, как мы цитировали выше (10), оспаривает это положение, утверждая, что подготовка окислов не ведет к значительному сокращению абсорбционного объема. Если бы, однако, подготовка окислов не ускоряла абсорбции, зачем была бы вообще нужна эта подготовка? Того, что подготовка окислов ведет к снижению потерь HNO_3 , теперь никто отрицать не может. Но ведь если полнота аб-

сорбции возросла, то при этом возросла и скорость абсорбции, считая на единицу концентрации окислов азота в газе!

Проф. Шульд не признает за подготовкой окислов такого влияния на абсорбцию. Он считает (10), что сокращение абсорбционного объема в первую очередь «... достигается улучшением условий абсорбции за счет температуры, состава и количества орошающих кислот...»

Не отрицая того, что и эти факторы играют свою роль, необходимо однако отметить, что, если окислы азота не подготовлены к поглощению, никакие мероприятия с орошением не предотвратят медленного и неполного хода абсорбции. Пример этому можно найти у самого проф. Шульда. Из табл. 13 видно, что абсорбция в опытах МХТИ при

Таблица 13

Показатели	Гей-люссаки				Выхлоп
	1	2	3	4	
1. Без подготовки окислов (МХТИ):					
%NO ₂ +NO на входе	1,58	0,59	0,37	0,24	0,187
Степень окисления (в %)	46	37	33	23	21
Абсорбируется (в %)	62,6	13,9	8,2	3,4	11,9
2. С окислителем (Унихим):					
%NO ₂ +NO на входе	2,92	0,22	0,15	не	0,11
Степень окисления (в %)	~35	35	30	опр.	24
Абсорбируется (в %)	92,5	2,4	1,4		3,7

той же нагрузке системы шла много хуже и медленнее, чем позднее в опытах Унихима. Между тем, если обратиться к температурам орошающих кислот (табл. 14), то окажется, что у МХТИ они были гораз-

Таблица 14

Температура кислот в гей-люссаках (в °C)				Выхлоп		Расход HNO ₃ (в кг/т)	Наблюдатель
1	2	3	4	% (NO ₂ +NO)	Степень окислен. (в %)		
24—26	28	25—24	19—18	0,187	21	17,5	МХТИ(9)
41—47	41	41	35	0,11	24	13,4	Унихим(6)
42—46	43—44	43—42	39—35	0,10	30	12,5	МХТИ(10)

до плюс (20—25° вместо 40—45°). В последующих опытах (табл. 14) проф. Шульца температуры орошающих кислот также были выше, чем при опытах в январе 1936 г., но расход HNO_3 был ниже — исключительно потому, что начиная с августа 1936 г. проф. Шульд стал заботиться о предварительной подкиске окислов азота к абсорбции. Следовательно, не температура кислот, а надлежательная степень окисления NO важна в первую очередь для абсорбции.

Так как на одном и том же заводе проходила ряд опытов (МХТИ и Унихим) при одинаковой нагрузке системы, сопоставление результатов за разные этапы работы может дать весьма наглядные иллюстрации к тому, как может меняться работа одной и той же башни при разной подкиске окислов к поглощению. С этой целью мы взяли первый гей-лессак этой системы и обработали результаты всех опытов (табл. 15), с учетом всех факторов, которые могли влиять на движущую силу (по терминологии Шульца — на потенциал абсорбции). Дейские цифры в таблице означают вход в башню и выход. Нагрузка на систему, а следовательно объем газа, прошедшего через гей-лессак, во всех опытах были приблизительно одинаковы. Весьма показательны две нижние строки: в одной из них даны средние значения потенциала абсорбции по башне (с учетом упругости N_2O_5 над нитрозой), при чем за основу взято суммарное содержание окислов азота в газе. В нижней строке численно отношение $(P_1 - P_2) : P_0$, которое показывает, сколько окислов азота поглотилось в башне за каждый опыт, считая на единицу потенциала. Это отношение является мерой скорости (интенсивности) абсорбционного процесса.

Как видно из табл. 15, скорость абсорбции не была постоянной во всех опытах. В опыте I, несмотря на низкую температуру орошающей кислоты, абсорбция шла медленно и неполно. О том, что та же башня может работать гораздо эффективнее, гласит не только опыт II (Унихим), но и дальнейшие опыты МХТИ (опыты III, IV, V), во время которых принимались меры к подготовке окислов азота, путем орошения стабилизатора горячей кислотой пониженной крепости. В результате этого скорость абсорбции в опытах проф. Шульца получилась различной: в опыте I она в 2—2½ раза меньше, чем в последующих опытах МХТИ. О том, что это еще не предел, говорит наш опыт II, где скорость абсорбции возросла, по сравнению с опытом I, в 3½ раза. В опыте II, пользуясь регулируемым окислителем, мы могли подготовить окислы к поглощению полнее и лучше, чем это удалось затем проф. Шульцу в стабилизаторе.

Эти цифры говорят за то, что чем полнее подготовка окислов, тем интенсивнее и полнее абсорбирует их одна и та же башня. Проф. Шульд (10) однако не согласен с этим. Он утверждает, что если у нас (опыт II) и поглотилось больше окислов азота, нежели у него (опыт I), это произошло только за счет более высокой концентрации окислов азота в газе (2,92 против 1,58%). На это мы отвечаем: обращая внимание на газ перед башней, не следует забывать и того, что происходит в самой башне. Начальные концентрации окислов азота в опытах I и II отличались в 2,92 : 1,58 = 1,85 раза. Абсорбция же возросла гораздо сильнее: в опыте I гей-лессак поглотил 0,99 % окислов из поступивших в башню 1,58 %, а в опыте II — 2,7 % из 2,92 %, т. е. поглотилось N_2O_5 в 2,7 : 0,99 = 2,73 раза больше, чем в опыте I.

Результаты	О п ы т ы				
	I	II	III	IV	V
Наблюдатель	МХТИ ^(*) Янв. 1936 17,5	Унхим ^(*) Авг. 1936 13,4	МХТИ ⁽¹⁰⁾ Авг. 1936 13,5	МХТИ ⁽¹²⁾ Сент. 1936 45,9	МХТИ ⁽¹⁸⁾ Нояб. 1936 18,5
Дата опытов					
Расход HNO_3 (в кг/м)					
Газ 1-го гей-люссана:					
$\text{NO}_2 + \text{NO}$ (в %)	1,58—0,59	2,92—0,22	2,15—0,32	1,90—0,33	2,14—0,35
Степень окисления (в %)	45—37	55—35	49—43	49—46	50—47
SO_2 (в %)	0,33—0,08	0,26	0,52—0,08	0,23—0,04	0,22—0,06
O_2 (в %)	5,23—5,2	—	—	8,3—8,7	7,6—8,6
Температура газа (в °C)	32—24,4	66—41	45—41	57—36	57—46
Температура кислоты (в °C)	24—26	41—47	42—46	37—40	48—51
% HNO_3 к нитрозе	2,74—3,0	1,39—3,25	1,68—2,28	1,70—2,14	1,62—2,05
Крепость по Вё при 45°C	57,6—57,7	57,7	57,6	7,8	57,5
Орошение (в м ³ /час)	20	16,7	16,1	19,3	24,9
% абсорбции	63,0	92,5	85,1	82,5	83,6
Парциальное давление окислов азота (в мм рт. ст.)	12,01—4,48	22,20—1,67	16,38—2,43	14,43—2,51	16,27—2,66
Равность $P_1 - P_2$ между входом и выходом газа	7,53	20,53	13,91	11,92	13,61
Упругость окислов над нитрозой (в мм рт. ст.)	0,50—0,57	0,58—1,29	0,79—1,32	0,51—0,80	1,14—1,68
Потенциал абсорбции P_0	11,51—3,91	21,62—0,38	15,55—1,10	13,89—1,71	15,13—0,98
Среднее логарифмическое P_0	7,05	5,27	5,46	5,83	5,18
Отношение $\frac{P_1 - P_2}{P_0}$	1,07	3,89	2,55	2,01	2,63

Если же взять не начальные, а средние концентрации окислов в газе (что более правильно), то средний потенциал абсорбции в опыте II был даже ниже, чем в опыте I (5,27 вместо 7,05 мм), хотя количество поглощенных окислов возросло, по сравнению с опытом I, в 2,7 раза.

Если бы скорость абсорбции (на единицу потенциала) в этих опытах оставалась постоянной, процент абсорбции в башне тоже был бы во всех опытах одинаков и увеличение концентрации окислов в 1,85 раза вызвало бы всего лишь увеличение проскока окислов азота в то же число раз. Т. е., в опыте II на выходе из башни было бы $0,59 \cdot 1,85 = 1,1\%$ окислов, а в действительности там было лишь 0,22%. Если сравнить опыт I не с опытом II, а с остальными опытами проф. Шульца, результат получится тот же; скорость абсорбции (на единицу потенциала) в опытах III—V возросла, по сравнению с опытом I в 2—2½ раза благодаря тому, что в опытах III—V принимались меры к подготовке окислов к поглощению.

Все это доказывает, что подготовка окислов азота к абсорбции является могучим средством к ускорению абсорбции, а отсюда и к сокращению объема гей-люссаков на 1 т H_2SO_4 . Все дело лишь в том, чтобы точно окислить NO в NO_2 (с учетом SO_2), и тогда для полного поглощения можно обойтись небольшим объемом башен.

Отметим, что полезность окислительного объема для абсорбции можно было наглядно видеть еще в 1932 г. из заводских опытов проф. Шульца (7), однако он ошибочно и тенденциозно истолковал результаты своих же наблюдений. В его опытах газ из третьей башни с 0,38% $NO_2 + NO$ шел в два параллельных гей-люссака (по 250 м³ каждый), где окислы азота поглощались до 0,10 и 0,12%, в среднем до 0,11%. Затем из этих двух гей-люссаков в работе был оставлен один, по перед ним находилась неорошаемая башня (объемом 890 м³), работавшая как окислительный объем: степень окисления NO в этой башне за ~100 сек. доводилась до 48%. Содержание $NO_2 + NO$ в газе перед гей-люссаком было при этом выше прежнего (0,51 вместо 0,38%). Несмотря на это, один гей-люсак поглощал окислы азота полнее, чем это делали раньше две башни (до 0,08%, вместо прежних 0,11%). Таким образом, подготовка окислов азота к поглощению ускорила абсорбцию в

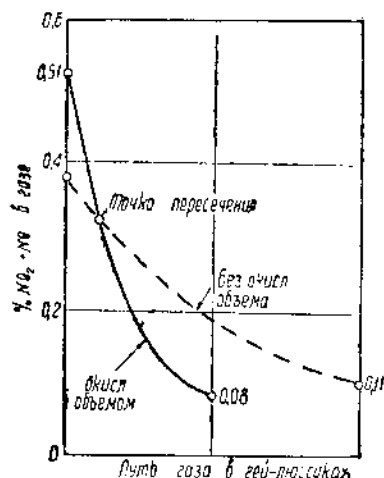
$$\lg \frac{0,51}{0,11} : \lg \frac{0,39}{0,11} = 1,5 \text{ раза,}$$

а на единицу абсорбционного объема даже в 3 раза. Если эти результаты представить графически (фиг. 15), то получается та же характерная точка пересечения абсорбционных кривых, которая получилась у нас в заводских опытах с окислительным объемом (см. фиг. 13 и 14).

Как следует осуществлять подготовку окислов

Так как необходимость предварительного окисления NO в NO_2 является очевидной и общепризнанной, вопрос об окислительном объеме является лишь чисто практическим вопросом о том, как рациональнее всего обеспечить эту подготовку окислов азота к абсорбции. В настоящее время, когда на заводах уже начали внедрять окислительный объем, проф. Шульд признает, что категорических возраже-

ний против этого мероприятия у него нет. Он признал (19) даже удобной работу с регулируемым окислителем, однако «только для тех



Фиг. 15. Влияние окислительного объема на абсорбцию окислов азота (в опытах МХТИ, 1932 г.).

случаев, когда производимая часть процесса колеблется». А такие случаи, как известно, бывают постоянно. И тем не менее проф. Шульц продолжает возражать против окислительного объема, мотивируя это теперь тем, что будто бы (19) «... в условиях интенсивного процесса можно с успехом работать и без окислительной башни, получая нужную степень окисления окислов азота на выходе из стабилизатора».

В доказательство этого проф. Шульц приводит (10) свои опыты на заводе, проведенные вслед за нашими опытами, в августе 1936 г. (опыт III, табл. 15), когда он получил расход HNO_3 13,5 кг/м, улучшив подготовку окислов азота за счет орошения стабилизатора горячей кислотой пониженной крепости ($\sim 57,5^\circ \text{Вé}$). Между

тем, в широкой заводской практике, на имеющемся оборудовании этот прием, столь горячо рекомендуемый проф. Шульцом, является неприменимым. А раз так, его не следует и противопоставлять окислительному объему, применение которого на практике не вызывает никаких осложнений и неудобств.

Разберем подробнее этот вопрос. В обычной практике башни орошаются кислотой крепостью 58,5—59°Вé. Эта кислота (особенно при низкой температуре) обладает большой поглотительной способностью по отношению к окислам азота (в форме N_2O_5). Поэтому, если в стабилизаторе, по мере удаления SO_2 из газа, NO начинает окисляться в NO_2 , образующаяся смесь NO_2 , NO тут же переходит из газа в жидкую фазу, и тем самым реакция окисления NO замедляется, вследствие чего окислы азота из стабилизатора обычно содержат избыток NO . Для того, чтобы усилить окисление NO (до N_2O_5), в стабилизаторе нужно затормозить абсорбцию и удержать в газе высокую концентрацию окислов азота, что и может быть достигнуто путем снижения крепости орошающей кислоты в стабилизаторе. Однако, если температура кислоты не высока (29—39°), снижение ее крепости до 57,5°Вé даст еще мало: в этих условиях, как видно из опытов МХТИ(9) за январь 1936 г., стабилизатор абсорбировал 50 % всех окислов азота. В дальнейшем на этой системе, по почину бригады Упихима (6), был применен горячий режим орошения (температура 50—60°). Это, вместе с расслаблением кислоты до 57,2°Вé, позволило бригаде МХТИ уменьшить абсорбцию в стабилизаторе и за счет этого полнее (но тоже не целиком) окислить NO в N_2O_5 .

Можно ли применить такое расслабление кислоты на любом заводе? Нет, нельзя! Горячая нитроза крепостью ниже 58°Вé сильно газит, отравляя атмосферу рабочих помещений, и для перехода на та-

кое орошение пришлось бы на заводах провести колоссальную работу по герметизации всех кислотных линий, баков и холодильников. Но ведь это — нереально, да и не везде необходимо, поскольку окислительный объем обеспечивает нужную подготовку окислов и без этой переделки оборудования.

Важно и то, что стабилизатор, на котором шли опыты проф. Шульца, перерабатывал всего лишь 15 % всего SO_2 ; при большей загрузке по SO_2 получить из этой башни окислы азота в виде N_2O , будет, конечно, невозможно. Ведь даже и при небольшой загрузке стабилизатора подготовка окислов азота в опытах у проф. Шульца происходила не только в самом стабилизаторе, но и в 26-метровом газоходе, идущем от этой башни к первому гей-люссасу. В этом газоходе, при его объеме $\sim 16 \text{ м}^3$ или $0,5 \text{ м}^3/\text{м}$, шла энергичная реакция окисления NO в NO_2 , повышавшая степень окисления NO по выходе газа из стабилизатора на 7—10 %. На это наше замечание (20), высказанное в печати, проф. Шульц (21) ответил, что степень окисления NO в газоходе у него повышалась всего лишь на 3 %. Во-первых, и эти 3 % имеют большое значение, так как при содержании в газе 2—3 % $\text{NO}_2 + \text{NO}$ недоокисление на 3 % означает наличие в газе 0,12—0,18 % неабсорбируемой NO , что должно сильно повлиять на расход HNO_3 . Самое же главное заключается в том, что называемая проф. Шульцем цифра — 3 % является грубо ошибочной. Достаточно самого элементарного расчета по Воденштейну, чтобы убедиться, что степень окисления в опытах МХТИ возрастала в газоходе не на 3, а на 7—10 %.

При этом: По данным проф. Шульца (9) за январь 1936 г., из стабилизатора выходил газ с 0,73 % NO_2 , 0,85 % NO и 5,23 % O_2 ; степень окисления NO — 46 %. При емкости газохода 16 м^3 и температуре газа $32,2^\circ$, время окисления $t = 17$ сек. По Воденштейну:

$$kt = \frac{2,3}{2(n-m)^2} \left[\frac{x(n-m)}{2,3 m (1-x)} + \lg \frac{1-x}{1-\frac{mx}{n}} \right];$$

где $k = 22$ (для 32°C), $n = 0,0523$ и $m = 0,0085$: $2 = 0,00425$. Отсюда $x = 0,142$, т. е. в газоходе образовалось $0,85 \cdot 0,142 = 0,12\%$ NO_2 , что повысило степень окисления NO на:

$$\frac{0,12 \cdot 100}{0,73 + 0,85} = 7,6\%$$

Не будь этого газохода (на обычных заводах его нет), проф. Шульд имел бы перед первым гей-люссасом степень окисления на 7—10 % меньше, что, конечно, увеличило бы расход HNO_3 , и тогда было бы видно, что стабилизатор сам по себе еще не обеспечивал нужной подготовки окислов. Значит, объявляя окислительный объем не нужным,

¹ В действительности, надо думать, окислительный эффект газохода был еще выше: если бы цифра 46%, указываемая проф. Шульцем, была верна, то при входе в гей-люссас степень окисления должна была бы $46 + 7,6 = 53,6\%$, т. е. имела бы характер полной подготовки к абсорбции. Между тем абсорбция в этих опытах МХТИ шла очень медленно, растянуто и неполно, т. е. со всеми признаками недоокисления и с большими потерями HNO_3 (17,5 кг/м). Значит, степень окисления после стабилизатора была не 46%, а ниже, т. е. концентрация NO была выше 0,85%, что должно было усилить окисление NO в NO_2 в газоходе.

проф. Шульц в действительности сам имел этот объем в виде газохода между стабилизатором и первым гей-люссаком. Если бы не было этого газохода, проф. Шульцу, следовательно, пришлось бы бороться о дальнейшем усилении реакции окисления NO в NO₂ в самом стабилизаторе, для чего, возможно, понадобилось бы еще большее снижение крепости орошающей кислоты, откуда в свою очередь резче обозначилась бы практическая неприменимость этого метода в широкой заводской практике.

Чем выше сьем, тем точнее должна вестись подготовка окислов азота к абсорбции, иначе будет неизбежен большой проскок окислов через гей-люссаки из-за недоокисления или переокисления. Небольшие колебания процесса в ту и другую сторону имеются постоянно, и поэтому подготовку окислов азота лишь в том случае можно считать полноценной, если она является регулируемой. Проф. Шульц убедился в этом на практике: в его опытах также понадобилось регулировать подготовку окислов, для чего менялась подача воды в стабилизатор. Если этот метод и возможен на миниатюрной системе, то на настоящих, больших заводах это будет крайне громоздко и неудобно, а главное — этому способу регулирования присуща большая инерция. Выравнивание крепости в большой башне длится не менее 15 мин., и такая регулировка не будет достаточно гибкой, отставая от возможных изменений в ходе процесса. Регулируемый окислительный объем, наоборот, может реагировать на все эти изменения почти немедленно (через каждые 2-3 мин.). Настройка окислителя производится по показаниям колориметра, расположенного после первого гей-люссака, и потому для изменения этой настройки достаточен промежуток времени, необходимый для прохождения газа через первый гей-люсак.

Очевидно, наши заводы имеют в настоящее время только один метод подготовки, годный к промышленному применению, это — окислительный объем. Даже в случае специальной постройки регулируемого окислителя речь идет о несложном и небольшом объеме работ и вложений. Окислитель может иметь любую форму (башня, лежащий цилиндр, газоход и т. п.), при чем, как это вытекает из последних работ Унихима по коррозии, его нужно сооружать из чистого железа, без всякой футеровки. Превратить в такой неорошаемый окислитель одну из свинцовых башен (путем полного удаления из нее насадки и включения ее в шунт) нельзя: свинец в этих условиях быстро пропадет. Использовать свинцовые башни можно лишь путем частичной выгрузки насадки, практикуя, в случае надобности, подачу туда регулируемого количества SO₂.

За границей окислительный объем признан и применяется при интенсификации. На башенной системе в Афинах, для подготовки окислов азота уже несколько лет существует (22) полный объем, созданный выемкой насадки в первом и втором гей-люссаках. Однако процесс в системе сильно сдвинут в голову, и окислительный объем находится там не на месте, работая на газе с небольшим содержанием окислов. Поэтому его кубатура непомерно велика (600 м³ на 110 т H₂SO₄ в сутки), что, конечно, неудачно. Тем не менее, даже в этом несовершенном оформлении, на заседании Интернациональной ассоциации суперфосфатчиков в Гамбурге (октябрь 1937 г.) окислительный объем фигурировал как новое, крайне эффективное мероприятие, за счет ко-

того наметено подпять съём с 40 до 80 кг/м³. Для регулировки степени окисления NO применяется подача SO₂ из головы системы в первый гей-люссак. Фирма Петерсена строит теперь башенные системы с окислительным объемом. В своей статье, опубликованной в ноябре 1937 г., Г. Петерсен сообщает, что на новых системах достигается съём 60—80 кг/м³ с расходом 8—9 кг HNO₃ на 1 т H₂SO₄ и даже ~ 5 кг/т, при чем подготавливается повышение съёма до 120 кг/м³. Конечно, эти сведения имеют рекламный характер и потому нуждаются в существенных поправках. Но даже и с этими поправками, опубликованные данные показывают, что благодаря применению принципа подготовки окислов азота, башенный способ за границей делает существенные успехи.

Литература

1. «Ж. хим. пром.», 1936, № 10, 597; № 15, 900; № 22, 1338; 1937 № 1, 10; № 1, 18; № 14, 1007, № 23, 1608.
2. В. Н. Шульц. «Ж. хим. пром.», 1933, № 9, 18.
3. Там же, 1933, № 6, 28.
4. И. Н. Кузьминых, А. Ф. Андреев и Е. И. Сурков. «Ж. хим. пром.», 1936, № 10, 597.
5. И. Н. Кузьминых, Э. Я. Турхан и Е. В. Юшманов. «Ж. хим. пром.», 1936, № 22, 1338.
6. И. Н. Кузьминых и Э. Я. Турхан. «Ж. хим. пром.», 1937, № 1, 10—18.
7. В. Н. Шульц. «Ж. хим. пром.», 1933, № 6, 26.
8. Там же, 1931, № 18, 1.
9. Там же, 1936, № 15, 900.
10. Там же, 1937, № 1, 22.
11. Там же, 1934, № 3.
12. Там же, 1937, № 23, 1607.
13. И. Н. Кузьминых, Е. Л. Яхонтова и Е. И. Сурков. «Ж. хим. пром.», 1934, № 11, 38—45.
14. L. Szego, A. Malaguti, M. Lombardi. «Ж. хим. пром.», 1933, № 2, 53.
15. В. Н. Шульц. «Ж. хим. пром.», 1937, № 23, 1605.
16. К. М. Малин, Ф. Н. Кельман и М. М. Успенская. «Ж. хим. пром.», 1938, № 4, 25.
17. И. Н. Кузьминых. «Химстрой», 1935, № 5, 278—285.
18. В. Н. Шульц. «Ж. хим. пром.», 1937, № 24.
19. Там же, 1937, № 1, 23.
20. И. Н. Кузьминых. «Ж. хим. пром.», 1937, № 14, 1011.
21. В. Н. Шульц. «Ж. хим. пром.», 1937, № 23, 1608.
22. Chem. Trade Journ. and Chem. Eng., 1938, № 2651, 11.
23. H. Petersen. Met. und. Erz, 1937, № 22, 585.

ГЛАВА V

И. КУЗЬМИНЫХ

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ХОЛОДИЛЬНЫХ ОТДЕЛЕНИЙ БАШЕННЫХ СИСТЕМ¹

В настоящее время съём серной кислоты в башенных системах увеличивается с прежних 20—30 до 60—75 кг/м³, т. е. в 3 раза. Между тем норма поверхности охлаждения с прежних 10—12 м² (по Петерсену)

¹ Доложено на сернокислотной конференции в Уральском доме техники 29 июня 1938 г., реф. «Ж. хим. пром.», 1938, № 10, 52—55.

уменьшена конференцией основной химии (март 1936 г.) лишь до 8—10 м² на 1 т Н₂SO₄ в сутки. Поэтому холодильные отделения часто являются узким местом в работе башенных систем, и на их расширение при интенсификации башен приходится затрачивать много средств и свинца. Между тем новая форма поверхности охлаждения является также лишь эмпирической, и, как указал Унихим (1) в начале 1936 г. (в связи с конференцией основной химии), эту норму можно значительно сократить — до 5—6 м²/т, путем рационализации режима орошения башен. Это положение иллюстрируется далее расчетами¹ и заводскими фактами.

Приход тепла в системе

Поверхность охлаждения на 1 т суточной продукции башенных систем равна:

$$F = \frac{Q}{24kt},$$

где Q — тепло (кж-кал), отнимаемое в холодильниках от орошающих кислот на 1 т продукции,

k — коэффициент теплопередачи (для свинцовых холодильников эмсеевского типа ~ 150 кж-кал/м² час °C) и

t — средняя разность температур, вычисляемая из условия:

$$t = \frac{t_1 - t_2}{\ln \frac{t_1}{t_2}},$$

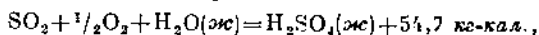
где в свою очередь t_1 и t_2 — разности температур жидкостей в начале и конце процесса охлаждения.

Величина Q складывается из трех статей: 1) физического тепла, оставляемого в башнях газовым потоком, 2) реакционного тепла, выделяющегося при превращении SO₂ в H₂SO₄, и 3) тепла гидратации H₂SO₄ до 59° Вё. При температуре печных газов 350°С и температуре выхлопных газов 35°С, физическое тепло газового потока составляет:

$$0,33 (350 \cdot 2590 - 35 \cdot 2370) = 272 \text{ тыс. кж-кал};$$

где 0,33 — средняя теплоемкость 1 м³ газа (0°, 760 мм), а 2590 и 2370 — объемы входящего и выхлопного газа на 1 т H₂SO₄ при начальной крепости газа 9% (SO₂+SO₃) и содержании кислорода на выхлопе 6%.

Тепло реакции кислотообразования:



составляет 560 тыс. кж-кал на 1 т H₂SO₄. Фактически эта цифра несколько (на 15—20 тыс. кж-кал) меньше из-за того, что часть серы при входе газа в систему уже окислена в SO₃. Это однако компенсируется добавочным приходом тепла за счет конденсации паров воды, поступающих в систему с газом (влага воздуха и колчедана). Тепло гидратации H₂SO₄ до 59° Вё равно 83 тыс. кж-кал.

Суммарный приход тепла в системе на единицу продукции получается равным 915 тыс. кж-кал. Ряд наших наблюдений на заводах дал фактически 700—800 тыс. кж-кал/т.

¹ Сообщены Главхимпрому, Гипрохиму и заводам в начале 1937 г.

Для того чтобы уменьшить нагрузку на холодильное отделение, следует стремиться к тому, чтобы не подавать в башенное отделение газ с слишком высокой температурой, превышающей обязательный минимум, необходимый для нормального процесса денитрации. Если оставить в стороне вопрос получения с башенных систем купоросного масла, температура 300°C вполне обеспечивает нормальную эксплуатацию башни Гловера, и если температура газа дойдет до 400°C , то это только осложняет работу холодильного отделения, не давая особых преимуществ для работы системы. Это особенно важно для заводов, работающих на пылевидном колчедане. С наступлением теплого сезона температура газа перед электрофильтрами там настолько возрастает, что даже снижается выработка во избежание повреждения аппаратуры. Из этих соображений, а также в целях разгрузки холодильников необходимо лишнее тепло терять или отнимать от газа перед электрофильтрами. Это желательно и потому, что работа электрофильтров при температуре 300°C должна протекать более эффективно, чем при 400°C , ибо объем газов с понижением температуры от 400 до 300°C заметно уменьшается, и время пребывания газа в электрофильтре в зоне газоочистки увеличится. С другой стороны с понижением температуры вязкость газа будет уменьшаться, а чем меньше вязкость, тем успешнее идут все процессы осаждения пыли.

На предприятиях нередко возникает вопрос об охлаждении газов путем взбрызгивания воды в газ. Эта идея дает простое разрешение вопроса об устранении слишком высоких температур перед электрофильтром. Кроме того, увлажнение газа полезно для процесса газоочистки, так как процесс ионизации при увлажнении газа протекает более успешно. Однако это мероприятие не облегчает работы холодильников: несмотря на понижение температуры газа перед электрофильтром, для холодильников это не означает никакой разгрузки. То же количество тепла, которое мы вначале расходуем на испарение воды, затем выделяется в башнях при конденсации паров воды, где оно и воспринимается орошающими кислотами.

Распределение тепла по башням

Практика показывает, что 10—20 % всего прихода тепла теряются системой в окружающую среду. В дальнейших расчетах тепловая нагрузка холодильников принята равной 815 тыс. ккал/т H_2SO_4 . Что касается распределения этого тепла по башням, то, казалось бы, его можно легко и точно вычислить, зная степень участия каждой башни в кислотообразовании и ход охлаждения газа в башнях. В технологических расчетах обычно так и поступают. Практика однако показывает, что такой путь ведет к ошибочным результатам. Дело в том, что в первой башне большие количества тепла расходуются не только на нагрев орошающей кислоты, но и на испарение воды, которая, как известно, в больших дозах подается в Glover во избежание чрезмерного понижения температуры и концентрации вытекающей кислоты. Это тепло выделяется затем в последующих башнях при конденсации паров воды. В этом же направлении влияет на тепловой баланс отдельных башен изменение степени окисления NO в газах, а также затрата тепла на денитрацию и выделение его при абсорбции окислов азота.

Поясним это примером. По нашим наблюдениям (2) на одном из заводов (см. табл. 12) орошающими кислотами первых четырех башен воспринималось ~ 750 тыс. кг-кал тепла на единицу продукции системы, при общем приходе тепла 836 тыс. кг-кал/т. В табл. 16 показано участие каждой башни в кислотообразовании, при чем принято, что SO_2 , поступивший в систему, превращается в серную кислоту в первой башне. Там же указаны количества тепла (в процентах), которые должны были бы выделяться в каждой башне (за счет кислотообразования и физического тепла газов), и дано сравнение этих величин с тем распределением тепла по башням, которое найдено фактически. Из-за малого орошения первой башни ($1 \text{ м}^3/\text{т} \text{ H}_2\text{SO}_4$) вытекаю-

Таблица 16

Башни показатели	1	2	3	4	Примечание
Кислотообразование (в %)	17,6	62,8	17,3	2,3	С учетом SO_2
Должно выделяться:					
Реакционного тепла (в %)	13,3	47,5	13,1	1,7	Сумма равна 75,6%
Физического тепла (в %)	19,5	1,6	0,5	2,8	» » 24,4%
В сумме	32,8	49,1	13,6	4,5	Сумма равна 100%
Фактически воспринято орошающими кислота- ми (в %)	9,7	55,4	26,8	8,1	» » 100%
Расхождение (в %) . .	-23,1	+6,3	+13,2	+3,6	

щая кислота уносила всего лишь треть того тепла, которое должно было выделяться в башне; этой же причиной обусловлено и малое, по сравнению с обычной практикой, участие первой башни в переработке SO_2 . В обычных системах на орошение первого Glover'a подается 2—3 м³ нитрозы на 1 т H_2SO_4 , в соответствии с чем возрастает и унос тепла из башни с кислотой.

Считая, что при последовательном расположении башен переработка SO_2 должна нормально заканчиваться в первых трех башнях (проскок SO_2 через стабилизатор — не выше 0,2—0,3%), мы приняли для расчета холодильников типовой режим башен, приведенный в табл. 17.

Таблица 17

Показатели	Башни			
	1	2	3	4
Кислотообразование (в %)	27	45	25	3
Воспринимается тепла орошающими кислотами:				
(в %)	22	38	30	10
в тыс. кг-кал/т	180	310	243	82

С повышением температуры теплоемкость башенной кислоты заметно возрастает. По данным Кондамина, приведенным Ф. Цейсбергом (3), можно установить, что средняя теплоемкость серной кислоты крепостью 59°Вé в интервале от 40 до $t^{\circ}\text{C}$ равна:

t°	40°	50—65°	75—90°	100—115°	120—140°
C_p	0,46	0,47	0,48	0,49	0,50

Для большинства дальнейших расчетов принято обычное в нашей заводской практике 65-кратное орошение ($\sim 50 \text{ м}^3$ на 1 т H_2SO_4). Распределение этой кислоты по башням и связанное с ним повышение температуры орошающих кислот в отдельных башнях даны в табл. 18.

Таблица 18

Показатели	Башни			
	1	2	3	4
Орошение: $\text{м}^3/\text{т H}_2\text{SO}_4$	2,5	8,5	12	11
» т кислоты в натуре на 1 $\text{т H}_2\text{SO}_4$	4,2	14,2	20	18,4
Повышение температуры кислоты (в $^{\circ}\text{C}$)	86	45	25	10

Расход воды, в соответствии с данными заводской практики, принят равным $40 \text{ м}^3/\text{т}$, при чем отдельные расчеты сделаны для 30 и $50 \text{ м}^3/\text{т}$. Эта вода распределена по башням пропорционально поверхности охлаждения, приходящейся на ту или иную башню, что соответствует практическим условиям. Расход воды по холодильникам и повышение ее температуры за счет отнимаемого тепла приведены в табл. 19.

Таблица 19

Расход воды	Башни							
	1		2		3		4	
	$\text{м}^3/\text{т}$	Δt°	$\text{м}^3/\text{т}$	Δt°	$\text{м}^3/\text{т}$	Δt°	$\text{м}^3/\text{т}$	Δt°
30 $\text{м}^3/\text{т}$	4	45	9	35	10	24	7	12
40 »	6	30	13	24	13	19	8	10
50 »	8	23	16	19	15	15	10	8

Покажем на примере способ расчета этих величин и потребной поверхности охлаждения. Пусть на первую башню, считая на единицу

продукции, подается 2,5 м³ орошающей кислоты с температурой 40° С. Так как тепло, воспринимаемое этой кислотой, равно 180 тыс. ккал, то при теплоемкости 0,5 и удельном весе кислоты 1,68 повышение ее температуры в башне составит:

$$\frac{180000}{2,5 \cdot 1,68 \cdot 0,5 \cdot 1000} = 86^{\circ}\text{C}.$$

Следовательно, кислота выйдет из башни с температурой 40+86 = 126° С. Если эта кислота охлаждается затем до 40° С, то при подаче в холодильник первой башни 6 м³ воды на 1 т Н₂SO₄ повышение температуры воды составит:

$$180000 : 6000 = 30^{\circ}\text{C},$$

т. е. вода нагревается в холодильнике с 15 до 45° С. Средняя разность температур в холодильнике получается равной:

$$t = \frac{(126-45) - (40-15)}{2,3 \lg \frac{126-45}{40-15}} = 47,7^{\circ}\text{C}.$$

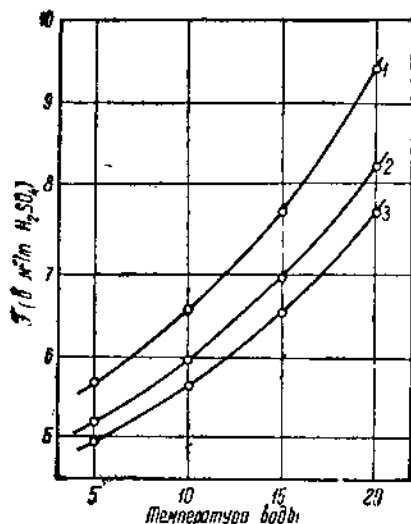
Отсюда поверхность охлаждения для первой башни равна:

$$F_1 = \frac{180000}{24 \cdot 47,7 \cdot 150} = 1,05 \text{ м}^2/\text{м}.$$

Зависимость поверхности охлаждения от расхода и температуры воды

Обычный режим работы башенных систем таков, что все орошающие кислоты охлаждаются по выходе из башен до 35—40° С. Исходя из данных, приведенных выше, мы вычислили F (м² на 1 т Н₂SO₄ в сутки) в зависимости от расхода воды и ее начальной температуры: при этом принималось, что $k = 150$ и что все кислоты охлаждаются до 40° С (табл. 20 и фиг. 16). Полученные цифры гласят, что увеличение расхода охлаждающей воды с 30 до 40 м³/т дает снижение F на 10—12 %. Дальнейшее увеличение расхода воды — до 50 м³ — оказывает уже вдвое меньший эффект. Таким образом, расход воды 40 м³/т, чаще всего наблюдаемый в нашей практике, является вполне рациональным.

Даже в жаркое время года (температура воды + 20° С), если есть возможность увеличить расход воды до 45—50 м³/т, достаточно иметь $F = 8 \text{ м}^2/\text{м}$. Понижение температуры воды до 15° С при расходе воды 40 м³/т дает уменьшение



Фиг. 16. Зависимость поверхности охлаждения от начальной температуры воды; расход воды — 30(1), 40(2) и 50(3) м³/т.

F до $\sim 7 \text{ м}^2/\text{т}$. При начальной температуре воды 10°C F уменьшается до $6 \text{ м}^2/\text{т}$, а зимой, когда температура воды не превышает $+5^\circ \text{C}$, F составляет всего лишь $5,2 \text{ м}^2/\text{т}$ и меньше. Фактически зимой будет достаточно и $4,5 \text{ м}^2/\text{т}$, так как температура воды бывает при этом близка к 0°C и потери тепла башнями в окружающую среду уменьшаются до 700 тыс. ккал/т. Следовательно, почти половина холодильников работает зимой вхолостую, подвергаясь при этом бесполезному износу.

Необходимость увеличения F до $9\text{--}10 \text{ м}^2/\text{т}$ на заводах мотивируется обычно тем, что в производстве должны быть запасные холодильники на случай ремонта. Между тем жаркое время года, когда температура воды доходит до 20°C , длится лишь пару месяцев, в остальное время года можно обходиться значительно меньшей поверхностью охлаждения. Тем самым норма в $8 \text{ м}^2/\text{т}$ даст полную возможность делать все необходимые ремонты холодильников, не имея для этой цели особого резерва. При этом лишь необходимо, чтобы холодильники осматривались, чистились от грязи и ремонтировались заблаговре-

Таблица 20

Баш- ни	При расходе воды											
	30 м³/т				40 м³/т				50 м³/т			
	при начальной температуре воды											
	5°	10°	15°	20°	5°	10°	15°	20°	5°	10°	15°	20°
	потребная поверхность охлаждения на 1 т H₂SO₄ в сутки равна:											
1	1,94	0,05	1,18	1,36	0,85	0,94	1,05	1,19	0,81	0,90	1,00	1,1
2	2,16	2,48	2,90	3,51	1,93	2,17	2,49	2,91	1,84	2,07	2,26	2,7
3	1,90	2,21	2,65	3,29	1,77	2,04	2,43	2,95	1,69	1,94	2,27	2,7
4	0,68	0,79	0,96	1,23	0,65	0,76	0,92	1,15	0,64	0,74	0,89	1,1
F	5,68	6,52	7,69	9,39	5,20	5,91	6,89	8,23	4,98	5,65	6,52	7,74

менно — в холодное время года с тем, чтобы к наступлению жаркой погоды все холодильное отделение было приведено в полный порядок. При выведении из работы части холодильников может случиться, что распределение оставшихся холодильников между башнями будет не вполне совпадать с расчетным. Это однако можно компенсировать перераспределением воды по холодильникам: там, где имеется недостаток холодильной поверхности, дать больше воды, и наоборот.

Если такая система планово-распределительных ремонтов, производимых по определенному годовому графику, будет введена в холодильных отделениях башенных систем, это одно (при $k = 150$) даст возможность обойтись, вместо обычной нормы $9\text{--}10 \text{ м}^2/\text{т}$, поверхностью

охлаждения $8 \text{ м}^3/\text{т}$. Исключение здесь могут составить лишь отдельные заводы, где охлаждающая вода имеет температуру значительно выше 20°C .

Рациональный температурный режим орошения

С понижением температуры, до которой охлаждаются орошающие кислоты, потребная поверхность охлаждения значительно возрастает. В табл. 21 приведены вычисленные нами данные о величине F для охлаждения кислот до 35°C при $k = 150$ и расходе воды $40 \text{ м}^3/\text{т}$. Сравнив эти цифры с цифрами табл. 20, можно видеть, что понижение конеч-

Таблица 21

Башни	Начальная температура воды			
	5°	10°	15°	20°
1	0,94	1,05	1,19	1,39
2	2,17	2,49	2,94	3,62
3	2,04	2,43	2,95	3,78
4	0,76	0,92	1,15	1,54
F	5,91	6,89	8,23	10,3

ной температуры кислот с 40 до 35°C вызывает увеличение F на $15 - 20\%$.

Существует мнение, что башенные кислоты следует охлаждать возможно сильнее, так как это обеспечивает низкий удельный расход азотной кислоты. Действительно, пониженная температура кислот, орошающих гей-люссаки, способствует успешной абсорбции окислов азота, понижая упругость N_2O_5 над серной кисло-

той и ускоряя самый процесс абсорбции. Однако здесь необходимо заявить со всей определенностью, что охлаждение кислот, идущих на хвост системы до 40°C , вполне обеспечивает интересы абсорбции. При крепости кислоты 59°Bé и при нитрозности на последнем гей-люссаке $0,5-1\%$ HNO_3 , на долю статических потерь, обусловленных упругостью N_2O_5 над кислотой, может быть отнесено лишь $20-25\%$ общего расхода HNO_3 . Главная же масса теряемых окислов не поглощается в гей-люссаках по той причине, что эти окислы не готовы к поглощению, заключая в себе большой избыток неабсорбируемой окиси азота (реже — NO_2 , которая также плохо абсорбируется нитрозой). Для полного же, беспрепятственного и энергичного поглощения окислов азота их состав должен возможно ближе отвечать формуле NO_2NO . В обычных башенных системах, где абсорбция окислов идет одновременно с окислением NO в NO_2 (до N_2O_5), в большинстве случаев этого нет. В этих условиях понижение температуры орошающих кислот на 5°C ощутимого влияния на расход HNO_3 оказать не может, а работа холодильников тем самым сильно затрудняется.

О том, что расход HNO_3 в первую очередь зависит от степени подготовки окислов азота к абсорбции, а не от температуры орошающих кислот, можно судить из примера, приведенного в табл. 12. Расход HNO_3 на заводе в январе 1936 г., несмотря на очень низкую температуру орошающих кислот ($20-25^\circ$), был значительно выше, чем летом

в августе 1936 г. Хотя температура кислот при этом была в августе на уровне $\sim 40^{\circ}\text{C}$, но зато была лучше обеспечена подготовка окислов азота к поглощению.

Влияние горячего режима орошения на работу холодильников

Лабораторными и заводскими наблюдениями (см. стр. 45) установлено, что чрезмерное охлаждение орошающих нитрозов для головы системы приносит только вред, так как от этого снижается средняя температура в башнях, а это приводит к замедлению переработки SO_2 и растягивает процесс по системе. Переход на более интенсивный температурный режим в голове башенных систем представляет собой естественный и вполне законный путь к интенсификации башенного процесса. Вместе с тем эта же мера ведет и к интенсификации холодильного отделения.

Первый шаг в этом направлении должен состоять в том, что кислота первого гей-люссака должна подаваться на голову системы без охлаждения. Как следует из табл. 18, повышение температуры кислоты в первом гей-люссаке обычно не превышает 10°C . От того, что на первые башни орошающая нитроза поступит с температурой 50° , а не 40°C , работа головы системы только выиграет, а вместе с тем отпадет необходимость в холодильниках для кислоты первого гей-люссака, работающих в весьма экстенсивных условиях. Если разбирать этот вопрос применительно к типовым условиям работы башенных систем (см. табл. 16 и 17), тепловая нагрузка на холодильники первых башен при этом возрастет на 82 тыс. *кж-кал*, которые отнимались ранее в холодильнике первого гей-люссака. Температурный режим орошения и охлаждения для этих условий приведен в табл. 22; расход воды — $40 \text{ м}^3/\text{т}$.

Таблица 22

Показатели	Башни			
	1	2	3	4
Температура кислоты:				
на входе (в $^{\circ}\text{C}$)	50	50	40	40
на выходе (в $^{\circ}\text{C}$)	43,6	91,6	65,4	50
Тепло, воспринимаемое кислотой в башнях (в тыс. <i>кж-кал/т</i>)	480	310	243	82
Отнимается тепла в холодильниках (в тыс. <i>кж-кал/т</i>)	499	373	243	—
Распределение воды (в $\text{м}^3/\text{т}$) . . .	8	46	46	—
Повышение температуры воды (в $^{\circ}\text{C}$)	26	23	15	—

Как видно из табл. 23, это мероприятие ведет к снижению F на 12%. За счет выключения холодильников первого гей-люссака подача воды

Таблица 23

Баш- ня	При начальной температуре воды			
	5°	10°	15°	20°
	Поверхность охлаждения на 1 т H ₂ SO ₄ (в м ²)			
1	0,87	0,95	1,06	1,19
2	2,10	2,35	2,68	3,10
3	1,69	1,94	2,25	2,72
F	2,66	5,24	5,99	7,01

на все оставшиеся холодильники увеличивается, а вместе с тем возрастает и средняя разность температур. Для третьей башни, где тепловая нагрузка не меняется, а подача воды усиливается, получается даже снижение величины F . Общее уменьшение F с 8 до 7 м²/т достигается здесь тем, что прежнее количество тепла на 1 т H₂SO₄ отнимается от орошающих кислот в ином, более выгодном температурном интервале, что вместе с более эффективным использо-

ванием воды и дает повышение средней разности температур t в уравнении:

$$F = \frac{Q}{24 kt}.$$

Против этого мероприятия иногда приводится то возражение, что кислота в первом гей-люссаке может нагреваться настолько, что ее нельзя подавать без охлаждения на головку системы. Такие случаи, действительно, бывают; их причина — попадание в первый гей-люсак больших количеств SO₂. В наших опытах (2) на заводе, где проскок SO₂ через стабилизатор не превышал 0,2—0,3%, выделение тепла в первом гей-люссаке составляло всего лишь 61 тыс. ккал/т, т. е. значительно меньше, чем принято в нашем расчете. В другом случае по нашим наблюдениям (4) при проскоке через третью башню 0,6—0,7% SO₂, приход тепла в первом гей-люссаке не превышал 100 тыс. ккал/т, несмотря на горячий и прямоточный режим орошения стабилизатора (55—79° С). При нормальной работе башенных систем, когда переработка SO₂ своевременно заканчивается, приход тепла и нагрев орошающей кислоты в первом гей-люссаке, принятые нами в расчете (табл. 18), не только не преуменьшены, а, наоборот, взяты с запасом. Наблюдаемые же иногда случаи проскока SO₂ в хвост системы представляют собой грубые нарушения нормального хода процесса, на которые никак не следует равняться при проектировке и введении технологического процесса.

Отказом от охлаждения кислоты первого гей-люссака рационализация температурного режима орошения не исчерпывается. В стабилизаторе, как и в первых 2 башнях, также следует пойти на повышение температуры орошающей кислоты до 50° С, поскольку переработка SO₂ от этого только выиграет. Если схема орошения такова, что

вся нитроза стабилизатора, вместе с нитрозой первого гей-люссака, идет на орошение головы системы, это позволяет охлаждать всю кислоту стабилизатора лишь до 50°C . Изменение режима здесь выразится в том, что в холодильнике третьей башни прежнее количество тепла (243 кг-кал/м) будет отниматься в интервале не $65-40^{\circ}\text{C}$, а в интервале $75-50^{\circ}\text{C}$, и, как видно из табл. 24, это ведет к сближению величины F еще на $\sim 0,8 \text{ м}^3$. Тем самым при горячем орошении всей головы системы норма для F снижается до $6,2 \text{ м}^3/\text{м}$. Если, как это иногда бывает на практике, часть кислоты стабилизатора (примерно треть) подается на орошение первого гей-люссака и ее приходится охлаждать до 40°C , общая норма F для наи-

Таблица 24

Интервал охлаждения кислоты стабилизатора	Начальная температура воды			
	5°	10°	15°	20°
С 65 до 40°C	,69	1,94	2,25	2,72
С 75 до 50°C	1,36	1,5	1,70	1,95

более жаркого времени года и расхода воды $40 \text{ м}^3/\text{м}$ составит $\sim 6,5 \text{ м}^3/\text{м}$.

Такая норма F также не является предельной. Температуру в 40°C обязательно иметь лишь в последнем гей-люссаке и до 40°C можно охлаждать лишь кислоту первой башни, идущей на хвост. Часть этой кислоты, идущую в продукцию, можно охлаждать лишь до $50-60^{\circ}\text{C}$. Кроме того, в летних условиях можно практиковать такой режим работы, чтобы кислота второй башни, идущая на предпоследний гей-люссак, охлаждалась не до 40° , а до 45°C , в соответствии с чем и температура кислоты, идущей на первый гей-люссак, несколько возрастает (до $44-45^{\circ}\text{C}$). При этом температура кислот, подаваемых на голову системы, достигнет 54°C , что даст новое повышение средней температуры в холодильниках и далее усилит в них теплоотдачу. Такой режим орошения представлен в табл. 25 и 26; кислотооборот и расход воды сохранены прежними. С поправкой на то, что часть кислоты стабилизатора, идущая на первый гей-люссак, будет охлаждаться не

Таблица 25

Показатели	Башни			
	1	2	3	4
Температура кислоты в башнях				
на входе (в $^{\circ}\text{C}$)	54	54	54	44
на выходе (в $^{\circ}\text{C}$)	40	99	79	54
Температура кислоты из холодильников (в $^{\circ}\text{C}$)	40	45	54	—
Отнимается тепла (в тыс. кг-кал/м)	212	360	243	—
Повышение температуры воды (в $^{\circ}\text{C}$)	27	23	15	—

до 54° , а до 44° С, можно определить норму F для этого режима в летних условиях, равной $\sim 6 \text{ м}^3/\text{т}$, а для остальной части года $4\text{--}5 \text{ м}^3/\text{т}$ (при $k = 150$).

На некоторых системах вторая башня имеет большой объем и в стабилизатор поступает газ с небольшим содержанием SO_2 . Так как повышение температуры кислоты в стабилизаторе при этом бывает небольшим, схему орошения можно построить так, чтобы горячая кислота стабилизатора без охлаждения подавалась на первые две башни. Кроме того, как показывает опыт наших передовых предприятий, температура кислот, подаваемых на орошение головы системы, может быть доведена (вместе $50\text{--}55^{\circ}\text{C}$) до $60\text{--}75^{\circ}$, что еще далее улучшает условия теплопередачи в холодильниках и интенсифицирует их работу.

Таблица 26

Башни	Начальная температура воды			
	5°	10°	15°	20°
1	0,93	0,99	1,09	1,24
2	1,84	2,05	2,27	2,59
3	1,23	1,35	1,50	1,69
F	4,00	4,39	4,89	5,52

Таким образом, даже при обычном, т. е. низком коэффициенте теплопередачи ($k = 150$), рационализация температурного режима орошения башенных систем (отказ от чрезмерного орошения кислот, идущих на хвостовые башни, подача кислоты первого гей-люссака без охлаждения на голову системы и горячий режим

орошения головных башен) открывает возможность к снижению нормы поверхности охлаждения на $1 \text{ т } \text{H}_2\text{SO}_4$ с обычных $9\text{--}10$ до $5,5\text{--}6 \text{ м}^3/\text{т}$.

Подача кислоты первого гей-люссака без охлаждения на голову системы была впервые испробована нами на одном из заводов в мае 1936 г. Там же было испробовано и горячее орошение стабилизатора (температура 65°C). Во время опытов (2) на другом заводе, в августе 1936 г., несмотря на очень жаркую погоду (температура воды до $+22^{\circ}\text{C}$), нам удалось обойтись поверхностью охлаждения $6,1 \text{ м}^3/\text{т}$ и иметь на хвосте системы температуру кислот порядка $35\text{--}40^{\circ}\text{C}$. Следовательно, предлагаемые мероприятия для снижения нормы поверхности охлаждения проверены в заводских условиях. Ряд убедительных доказательств в пользу такой схемы охлаждения получен в 1937–38 гг. в работах сернокислотного отдела НИУИФ (5).

Дальнейшее снижение поверхности охлаждения на $1 \text{ т } \text{H}_2\text{SO}_4$ может идти за счет снижения кислотооборота. Как сказано выше, для успешной работы башенных систем совсем не обязательно иметь 65-кратный кислотооборот: обильное орошение башен Гей-Люссака требуется не по условиям самого технологического процесса, а обусловлено в первую очередь чрезмерным развитием башен в диаметре. При переходе на высокую интенсивность, можно будет поддерживать необходимую плотность орошения башен и при меньшем кислотообороте на единицу продукции. Расчет показывает, что при 55-кратном кис-

ледобороте, когда на первые 4 башни будет подаваться 2,5—7—9,5 м³ кислоты на 1 т Н₂SO₄, норма F может далее понизиться, по сравнению с 65-кратным орошением, еще на ~10%.

Пример из заводской практики

Данные о работе одной из башенных систем за август 1936 г. (по наблюдениям бригады Унихима) приведены в главе III (см. табл. 11). Из этих данных вытекает следующая характеристика работы холодильного отделения. На 1 т Н₂SO₄ в системе теоретически выделяется тепла:

1. За счет тепла газов	203 тыс. кг-кал	— 24,2%
2. Тепло реакции	545 »	» 65,6%
3. Гидратация до 58°Be	83 »	» 10,2%

Итого 831 тыс. кг-кал — 100%

Это тепло примерно на ~90% воспринимается в первой половине системы орошающими кислотами, а именно:

а) Денитратор:	кг-кал/т	%
1000 (1,4 · 122 · 0,49 — 0,88 · 47 · 0,46) · 1,69	72000	9,7
б) Гловер:		
1000 (33,1 · 85 · 0,47 — 12,5 · 47 · 0,46) · 1,65	415000	55,4
в) Стабилизатор:		
49100 (64 · 0,465 — 51 · 0,45) · 1,65	203000	26,8
г) Первый гей-люсоак:		
13400 (47 — 41) · 0,46 · 1,65	60000	8,1

или 750000 кг-кал на 1 т Н₂SO₄

В холодильном отделении находилась в работе поверхность, равная 6,1 м² на 1 т суточной продукции, в том числе:

у денитратора	0,64 м ²	— 10,4%
у гловера	4,16 м ² ¹⁾	— 68,3%
у стабилизатора	1,3 м ²	— 21,3%

В этих холодильниках отнималось тепла:

а) Холодильник денитратора:	кг-кал/т	%
1040 (122 · 0,49 — 33 · 0,45) · 1,69	79000	10,8
б) Холодильник гловера:		
43100 · (85 · 0,47 — 42 · 0,455) · 1,65	464000	63,7
в) Холодильник стабилизатора:		
49100 · (64 · 0,465 — 52 · 0,46) · 1,65	186000	25,6

¹⁾ Видючая трубы, вложенные в жолоб до холодильников.

ли 729000 ккал на 1 т H_2SO_4 . Это составляет 87,7% всего тепла, которое выделяется в системе. Остальные 12,3% представляют собой прочие потери тепла в системе (через стенки башен, газоходы, кислотопроводы); сюда же входят возможные неточности замеров и подсчетов.

Средняя разность температур и коэффициент теплопередачи для каждого холодильника приведены в табл. 27.

Таблица 27

Место	Температура кислоты		Температура воды (в °C)		Средняя температура (в °C)	k
	Вход	Выход	Вход	Выход		
У денитратора . . .	122	33	20	33	38,9	133
У Glovera	85	41	20	39	32,8	144
У стабилизатора . .	64	48	20	26	33	180

Часть кислот из стабилизатора шла мимо холодильника прямо в бак. Расход охлаждающей воды, в виду жаркого времени года, был повышенный — порядка 60 м³/м. С другой стороны, чрезмерно обильное орошение головных башен (кратность орошения по системе — 80) в свою очередь ухудшало условия работы холодильников: если бы при том же количестве тепла, на башни поступало меньше кислот, на выходе из башен они имели бы более высокую температуру и холодильникам пришлось бы отнимать то же количество тепла у кислот в ином, более благоприятном температурном интервале, что привело бы к дальнейшему снижению поверхности охлаждения или к снижению расхода воды.

Эти наблюдения доказывают полную реальность приведенных выше расчетов. Характерно то, что коэффициент теплопередачи холодильников оказался сравнительно невысоким ($k = 133-180$, в среднем 150) и тем не менее в жаркую погоду работа системы с поверхностью охлаждения 6,1 м² протекала вполне нормально.

Это подтверждает, что в целях сокращения поверхности охлаждения на единицу продукции, температурный режим орошения башенных систем должен быть рационализирован следующим образом:

а) кислоту, идущую на хвост системы, следует тщательно охлаждать (лишь до 35—40°C);

б) нитрозу из первого гей-люссака, которая при нормальном ходе системы нагревается в башне лишь на 10° C, необходимо подавать без охлаждения полностью на голову системы;

в) стабилизатор следует орошать в основном на себя, охлаждая его кислоту не более чем до 50° C.

О коэффициенте теплопередачи

Все вышеприведенные расчеты и выводы сделаны при коэффициенте теплопередачи равном: $k=150 \text{ кг-кал/м}^2 \text{ час } ^\circ\text{C}$.

Надлежащим уходом за холодильниками, надзором за подачей воды в змеевики и своевременной очисткой змеевиков от грязи может быть обеспечена и более высокая теплопередача. Предлагаемый порядок плановых поочередных включений змеевиков в холодное время года на осмотр, чистку и ремонт вполне обеспечивает исправность и безотказную работу холодильников с высоким коэффициентом теплопередачи. По К. А. Полякову (6), следует, считаясь с загрязнением змеевиков, брать k равным 160—170. Коэффициент теплопередачи в огромной мере зависит от конструкции холодильников; круглые холодильники Гипрохима могут легко давать $k=200$, в соответствии с чем все вычисленные нормы для F должны быть уменьшены на 25 %.

Перед нашими конструкторами и изобретателями стоит задача дальнейшего сокращения поверхности холодильников на единицу продукции за счет увеличения коэффициента теплопередачи, при чем эта работа должна быть увязана с переходом от свинца к чугуну и железу. Усиление теплопередачи в первую очередь возможно за счет повышения линейной скорости обеих жидкостей (в первую очередь кислоты) при обмывании теплообменной поверхности.

Для поддержания k на высоком уровне первостепенное значение имеет чистота поверхности змеевиков. Загрязнение этой поверхности связано с тем, что газы приносятся с собой в систему не менее 0,2—0,3 г почти на 1 м³ (0°, 760 мм), а иногда и 0,5—1 г/м³. Эта грязь, расходясь с орошающими кислотами по системе, не только загрязняет холодильники, ухудшая в них теплопередачу, но и ведет к росту сопротивления башен. Из-за этого приходится прибегать к периодическим промывкам башен водой, нарушать стабильный режим в системе и терять много H_2SO_4 и HNO_3 . Эта же грязь затрудняет применение железных башен: хотя стойкость железа по отношению к башенной кислоте теперь уже ни у кого не вызывает сомнений, однако промывка таких башен водой привела бы их к быстрому износу.

Вопросу о борьбе с этой грязью посвящена следующая глава настоящей книги.

Литература

1. Статьи И. Н. Кузьминых в газете «Техника» за 15 февраля и 6 октября 1936 г.
2. И. Н. Кузьминых и Э. Я. Турхан. «Ж. хим. пром.», 1937, № 1, 16—18.
3. T. C. Zeisberg. Chem. met. Eng., 1922, 5/VIII, 22.
4. И. Н. Кузьминых, Э. Я. Турхан и Е. В. Юшманов. «Ж. хим. пром.», 1936, № 22, 1338.
5. К. М. Малин, Н. Е. Кириченко, В. П. Андронов и И. Н. Отвагин. «Ж. хим. пром.», 1938, № 3, 10—16.
6. К. А. Поляков, Свинцовая аппаратура. ОНТИ, 1935, стр. 113.

ГЛАВА VI

«ГРЯЗНЫЙ» ЦИКЛ ОРОШЕНИЯ В БАШЕННЫХ СИСТЕМАХ

Работа башенных систем часто страдает из-за забивки башен грязью. Эта грязь накапливается и в остальной аппаратуре, в частности в холодильниках, что ухудшает теплопередачу и затрудняет надлежащее охлаждение кислот, а отсюда протекают повышенные потери HNO_3 . Нередко это загрязнение системы приводит к снижению производительности, так как из-за возросшего сопротивления башен вентилятор оказывается не в состоянии протягивать через систему надлежащий объем газа, или, по меньшей мере, из-за этого выпадает крепость газа, вызывающая повышение потери серы в огарке и ухудшение условий труда в печном отделении.

Все это есть результат проскока с газом через электрофилтры огарковой пыли, которая отмывается из газа кислотой в первой башне и затем разносится кислотами по всей системе. Особенно остро вопрос об этой грязи встал в связи с интенсификацией башенных систем, когда количество газа, поступающего в башни, резко возросло, а вместе с тем увеличился и проскок пыли. Загрязнение насадки башен при этом особо недопустимо, так как сопротивление башен и без того является высоким и всякий прирост сопротивления системы здесь неизбежно ухудшает работу системы. Применяемая в этих случаях промывка башен водой не является выходом из положения, так как она обходится довольно дорого, будучи связана с потерями HNO_3 и продукции, не говоря уже о нарушениях стабильного режима и о вреде, наносимом аппаратуре.

Поэтому вопрос о предохранении башенных систем от загрязнения играет чрезвычайно важную роль. От разрешения этой задачи зависит бесперебойная работа интенсивных систем. Вне всяких сомнений, в первую очередь здесь должны быть приняты меры к тщательному обслуживанию котлов. Однако, как известно, газоочистка в них не может быть абсолютно полной. Считается нормальным, если газ из котлов содержит 0,2—0,3 г пыли на 1 м³ газа (0°,760 мм), что при обычной крепости газа означает проскок пыли в систему ~ 1 кг на 1 т H_2SO_4 . Попадая в кислоту, эта пыль частично сульфатизируется и увеличивается при этом в своем весе. Если производительность системы составляет 200—300 т H_2SO_4 в сутки, то даже при нормальной работе электрофилтров, в орошающей кислоте появляется примерно (без преувеличения) полтонны грязи в сутки; ведь, в работе электрофилтров бывают еще неисправности и перебои, во время которых проскок пыли с газом резко возрастает. При работе на печах пылевидного обжига запыленность газов перед башнями обычно составляет 0,5—1 г/м³, а иногда доходит до нескольких граммов в 1 м³ (0°,760 мм).

В целях защиты башенных систем от загрязнения, Унихим в начале 1936 г. (1) поставил вопрос о необходимости такого изменения схемы орошения, при котором кислота из первой башни не попадала бы, как это обычно бывает, в общий цикл орошения. Вместе с тем не будет

попадать в систему и пыль, которая проскакивает с газом через электро-фильтры и большей частью отмывается кислотой в первой башне. Вначале эта идея была встречена отрицательно (2), но вскоре она начала находить себе применение на заводах в виде так называемого «грязного» цикла орошения.

Формы «грязного» цикла орошения

Идея защиты башен от загрязнения может быть оформлена в трех видах.

1. На орошение первой башни подается строго ограниченное количество кислоты, отвечающее производительности системы. Это позволяет всю вытекающую из башни кислоту отводить из системы как продукцию. По существу здесь нет никакого «грязного» цикла орошения, за исключением случаев, когда денитрация в первой башне ухудшится и для доведения продукции до стандарта ее понадобится возвращать обратно на ту же башню. Этот простейший вариант осуществим там, где первая по ходу газа башня имеет небольшое сечение и объем получаемой продукции достаточен для полного смачивания насадки всей башни. Как известно, для полного орошения насадки необходима плотность орошения $\sim 10 \text{ м}^3$ на 1 м^2 сечения башни в сутки. Поскольку объем продукционной кислоты, считая на $1 \text{ т H}_2\text{SO}_4$, равен $\sim 0,8 \text{ м}^3$, отсюда следует, что для полного смачивания насадки необходимо, чтобы производительность системы составляла не менее $12 \text{ т H}_2\text{SO}_4$ на 1 м^2 сечения первой башни в сутки. Если, например, система дает в сутки $200 \text{ т H}_2\text{SO}_4$ и диаметр первого Glovera равен 4 м , здесь вполне может быть осуществлено превращение этой башни в денитратор. Плотность орошения данной башни составит:

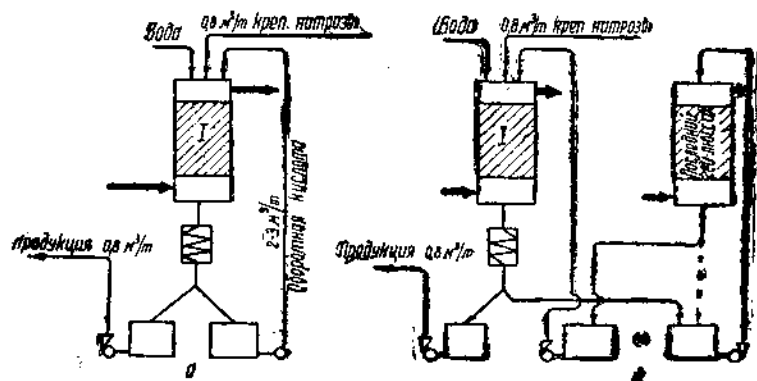
$$\frac{300 \cdot 0,8}{42,5} = 20 \text{ м}^3/\text{м}^2 \text{ в сутки,}$$

что с избытком обеспечивает полное смачивание насадки при однократном прохождении продукционной кислоты через башню. Для этого, правда, придется резко уменьшить орошение башни нитрозой, что конечно, значительно уменьшит участие этой башни в процессе переработки SO_2 и вызовет передвижку нагрузки на следующие башни. В этом однако нет особой опасности, так как начало переработки SO_2 , когда газ содержит много SO_2 , не является трудным делом; гораздо труднее обеспечить доработку SO_2 . Поэтому такой сдвиг процесса из первой башни во вторую легко может быть ею воспринят.

Схема орошения еще изменится в том направлении, что выпуск денитрированной кислоты для орошения хвоста системы ляжет на вторую башню. Следовательно, вторая башня должна здесь орошаться таким количеством нитрозы, чтобы в ней достигалась удовлетворительная денитрация — до нитрозности $0,5$, максимум — до $1\% \text{ HNO}_2$. Это означает некоторую разгрузку и второй башни от функций переработки SO_2 . Все это однако является вполне осуществимым, если в голове системы имеются башни с небольшим диаметром и особенно если на системе ввести подготовку окислов азота к поглощению и этим путем за счет гей-люссаков расширить объем продуцирующей зоны.

На одном из заводов, где отбор продукции из первой башни производится периодически, введен такой порядок, что отряхивание электродов от пыли производят как раз в те периоды, когда Glover работает «на продукцию». Хотя проскок пыли в башню при этом возрастает, однако это не ведет к загрязнению системы, так как пыль отмывается из газа в первой башне, после чего она целиком отводится из системы с продукционной кислотой. Вполне целесообразный прием работы.

2. Размер первой башни обычно таков, что продукционной кислоты нехватает для полного смачивания насадки этой башни. Отмывка пыли из газа в первой башне может быть осуществлена с применением «грязного» цикла орошения: на орошение башни, как и выше, поступает, во-первых, нитроза в количестве равном продукции; кроме того, первая башня еще орошается «на себя» (фиг. 17, а). Это обеспечивает всегда надлежащую плотность орошения первой башни, и тем самым



Фиг. 17. Два варианта грязного цикла орошения.

исключается возможность проскока через башню сколько-нибудь заметных количеств пыли. В этом случае, как и предыдущем, задача питания хвоста системы малонитрозной кислотой ложится на вторую башню. Этот вариант испытан нами на одном из заводов; результаты опытов излагаются ниже.

3. Третий вариант решения этой же задачи заключается в том, что с целью полного смачивания насадки первой башни, и кроме того, с целью обеспечить орошение последнего гей-люссака хорошо деци-трированной кислотой, первая башня и последний гей-люссак замыкаются в смысле орошения в один внешний «грязный» цикл (фиг. 17, в). Это мероприятие применено с положительными результатами на нескольких заводах Союза (при участии С. В. Веньковского, Г. Д. Пашевского (3), С. И. Циренщикова и др.).

У каждого из двух последних вариантов есть свои преимущества и недостатки. Если грязный цикл орошения охватывает лишь одну первую башню, это предохраняет все остальные башни от загрязнения; при включении последнего гей-люссака в грязный цикл неизбежным является загрязнение этой башни, особенно если она имеет кусковую насадку. Включение хвостовой башни в грязный цикл удоб-

но там, где один из параллельных гловеров переключен в хвост системы; в этом случае обе башни имеют небольшой диаметр и безопасную в смысле загрязнения кольцевую насадку. Если же последний гей-люссак представляет собой объемистую башню наполненную кварцем, то включение ее в грязный цикл является нецелесообразным: происходит периодическое загрязнение башни, требующее промывки насадки водой. Это вызывает серьезное нарушение режима в системе, при котором неизбежны потери серной кислоты и окислов азота. Включение узкого денитратора и широкого гей-люссака в один цикл неизбежно ведет к тому, что кислоты, идущей на хвост первой башни, нехватает для полного смачивания насадки гей-люссака и гей-люссак приходится замыкать на себя, а это повышает в нем нитрозность кислоты. Минус этого варианта заключается еще и в том, что большое количество кислоты, вытекающей из первой башни, должно тщательно охлаждаться перед подачей ее на последний гей-люссак. Если же грязный цикл орошения охватывает лишь одну первую башню, в тщательном охлаждении этой кислоты нет никакой надобности. Точно так же поступление больших количеств холодной кислоты из последнего гей-люссака на первую башню неизбежно приводит к охлаждению головы системы, что является нежелательным.

Если первая башня орошается в грязном цикле на себя, обратную кислоту здесь можно охлаждать не до 30° , а лишь до $60-70^{\circ}\text{C}$, и это позволяет сохранить горячий режим головы системы. Работа холодильников первой башни в этом случае также является более легкой, нежели при охлаждении большого количества кислоты до $30-35^{\circ}\text{C}$. Поэтому там, где есть возможность получить из второй башни достаточно денитрированную кислоту для орошения хвоста системы, следует ограничить грязный цикл орошением первой башни с тем, чтобы вся остальная аппаратура поддерживалась в чистоте. Это возможно однако не везде. Там, где вслед за первой башней стоит гловер сравнительно небольшого сечения, вполне можно орошать его так, чтобы из второй башни получалась кислота с нитрозностью менее 1% HNO_2 . После тщательного охлаждения эта кислота затем направляется на последний гей-люссак, и тем самым интересы абсорбции вполне обеспечиваются. Если же габариты башен таковы, что вслед за первой башней стоит башня большего диаметра, получение с нее денитрированной кислоты является практически невозможным: благодаря своему большому объему, эта башня обеспечивает далеко идущую переработку SO_2 , одновременно с чем денитрация ослабевает и вытекающая из башни кислота получается такой нитрозности, с которой ее нельзя подавать на гей-люссак. Особенно ярко эта картина проявляется там, где вторая башня работает при параллельном токе газа и кислоты. При противотоке же и небольшом диаметре головных башен, как показал опыт работы Пермского завода, имеется возможность получить со второй башни кислоту, пригодную для орошения хвоста системы.

Повидимому, весьма рациональной формой грязного цикла является комбинация описанных выше двух вариантов. Если первая башня будет замкнута в один цикл орошения с последним гей-люссаком и, кроме того, та же башня будет в некоторой мере орошаться еще «на себя», это не только обеспечит подачу на хвост системы безнитрозной,

хорошо денитрированной кислоты, но и позволит сохранить на первой башне горячий режим орошения, а также высокую плотность орошения, которая обеспечит полную отмывку пыли из газа. Для этого достаточно ту часть кислоты из Glovera, которая предназначается к подаче обратно на ту же башню, пустить мимо холодильника и добавить ее к нитрозе, идущей с последнего гей-люссака на первую башню. Это повысит температуру кислоты, идущей на орошение первой башни, до 60—80°, в результате чего процесс денитрации должен резко усиливаться.

Там, где в настоящее время ведут периодический процесс отбора продукции, есть полная возможность перейти на непрерывную работу Glovera, для этого лишь достаточно часть горячей кислоты Glovera без охлаждения возвращать на орошение той же башни. Как показывает опыт работы заводов, периодический отбор продукции неизбежно сопровождается нарушением стабильности режима, что в условиях интенсивного режима ненормально и недопустимо. Вместе с тем при периодическом отборе продукции меняется размер орошения первой башни, и это неизбежно приводит временами к такому явлению, что часть насадки первой башни плохо смачивается и потому в башне происходит неполная отмывка пыли из газа. Это в свою очередь приводит к загрязнению всей аппаратуры башенной системы.

Заводские испытания «грязного» цикла орошения

В конце 1937 г. Унихимом проведены опыты с грязным циклом орошения на одной из башенных систем, где перед тем, по нашему настоянию, было проведено переключение Gloverov на последовательное соединение, при чем во второй башне, с целью лучшей денитрации, был создан противоток газа и орошающей нитрозы. По размерам Gloverov нельзя было ограничиться подачей на орошение первой башни небольшого объема продукционной кислоты. С другой стороны, замкнуть первый Glover с хвостовым гей-люссаком здесь также было нельзя, так как этот гей-люссак имеет большое сечение и заполнен кварцевой насадкой. Следовательно, подача на него грязной кислоты из первой башни означала бы быструю забивку его грязью, со всеми вытекающими отсюда губительными последствиями для системы.

Поэтому грязный цикл орошения был здесь осуществлен так, что полнота смачивания насадки первой башни была обеспечена добавкой к небольшому объему орошающей нитрозы значительного объема оборотной кислоты, путем замыкания этой башни на себя. Тем самым все башни, за исключением первого Glovera, предохранялись от загрязнения. Загрязнение первого Glovera предотвращалось тем, что эта башня имеет кольцевую насадку, которая к тому же обильно орошалась. При этом оформлении грязного цикла кислота из первой башни перед обратной подачей ее на башню не нуждалась в тщательном охлаждении, что облегчало работу холодильников и в то же время способствовало сохранению более высоких температур в голове системы. Минус этого оформления состоит в том, что хорошо проденитрированная кислота первого Glovera не может быть подана на хвостовой гей-люссак и на него приходится подавать менее денитрированную кислоту из второй башни (с нитрозностью ~1 % HNO_3). Некоторая разгрузка

первых двух башен по переработке SO_2 на данной системе была не только допустима, но и желательна, поскольку окислительный объем (выемка насадки) здесь расположен не после третьей башни, а на выходе газа из насадки четвертой башни. Для успешной работы любого окислительного объема необходимо, чтобы в газе была достаточно высокая концентрация окислов азота, иначе NO не успевает окислиться до N_2O_5 , и возрастают потери HNO_3 на выхлопе вследствие недоокисления. Поэтому первый гей-люссак на данной системе не должен абсорбировать слишком много окислов азота, для чего процесс переработки SO_2 должен заканчиваться не в трех, а в четырех башнях (включая первый гей-люссак).

В октябре — ноябре 1937 г. нами был проведен ряд наблюдений за работой системы с грязным циклом орошения; затем были сделаны сравнительные наблюдения без грязного цикла. Полученные результаты приведены в табл. 28 и 29.

Анализы кислот на содержание грязи велись так, что сульфаты железа при прокаливании осадка не доводились до разложения.

Таблица 28

Работа системы с «грязным» циклом

Дата 1937 г.	Съем (в $\text{кг}/\text{м}^3$)	№ башни	Орошение (в $\text{м}^3/\text{м}$)	Загрязненность кислот (в $\text{кг}/\text{м}^3$)					
				Вход			Выход		
				Нераст.	Раств.	Всего	Нераст.	Раств.	Всего
20/X	37,1	1	2,2	3,4	4,4	7,8	5,8	6,6	12,4
		2	4,3	0,1	3,0	3,1	0,9	2,1	3,0
		3	14,2	—	—	2,7	—	—	2,8
		4	10,2	—	—	2,5	0,1	2,6	2,7
		5	6,7	0,1	2,7	2,8	—	—	2,9
		6	4,1	—	—	3,1	0,9	2,1	3,0
22/X	41,0	1	1,9	—	5,5	—	2,1	6,7	8,8
		2	3,7	—	2,0	—	0,1	3,1	3,2
		3	13,0	—	1,9	—	0,7	2,4	3,1
		4	9,2	0,7	1,7	2,4	0,0	2,2	2,2
		5	4,6	—	1,6	—	0,7	2,1	2,8
		6	2,2	0,2	2,2	2,4	0,2	2,3	2,5

Таблица 28 (продолжение)

Дата 1937 г.	Съем (в кг/м ²)	№ башни	Орошение (в м ³ /м)	Загрязненность кислот (в кг/м ³)					
				Вход			Выход		
				Нераст.	Раств.	Всего	Нераст.	Раств.	Всего
25/X	33,5	1	2,3	3,7	7,7	11,4	—	7,8	—
		2	4,5	0,5	2,0	2,5	0,8	2,1	2,9
		3	14,7	0,5	2,1	2,6	0,6	1,6	2,2
		4	12,5	0,1	2,1	2,2	1,1	1,2	2,3
		5	5,7	0,9	1,7	2,6	0,6	1,6	2,2
		6	3,4	0,6	1,5	2,1	0,4	1,6	2,0
27/X	38,0	1	2,8	5,3	4,4	9,7	22,7	6,7	29,4
		2	5,2	0,2	2,0	2,2	1,7	1,6	3,3
		3	13,8	0,3	1,7	2,0	—	—	1,8
		4	9,8	0,9	1,1	2,0	0,2	1,6	1,8
		5	6,0	0,1	2,1	2,2	0,1	2,1	2,2
		6	5,0	0,0	2,0	2,0	0,2	2,2	2,4
13/XI	36,0	1	2,9	4,5	4,0	8,5	4,5	6,7	11,2
		2	4,8	0,1	1,5	2,0	0,4	1,6	2,0
		3	13,3	0,2	1,3	1,5	0,1	1,5	1,6
		4	16,9	0,2	1,6	1,8	1,0	0,7	1,7
		5	8,0	—	1,6	—	0,1	1,4	1,5
		6	5,2	0,2	1,0	1,2	0,1	1,4	1,5
17/XI	41,5	1	2,9	8,6	4,7	13,3	12,0	5,9	17,9
		2	3,1	0,0	1,2	1,2	0,2	1,2	1,4
		3	16,4	0,3	1,2	1,5	0,6	1,3	1,9
		4	14,6	0,0	1,2	1,2	0,2	1,4	1,6
		5	5,5	0,9	0,6	1,5	1,0	0,7	1,7
		6	6,4	0,2	1,1	1,3	0,4	0,7	1,1

Таблицы 28 (продолжение)

Дата 1937 г.	Съем (в кг/м ²)	№ башни	Орошение (в м ³ /м)	Загрязненность кислот (в кг/м ³)					
				Вход			Выход		
				Нераст.	Раств.	Всего	Нераст.	Раств.	Всего
23/XI	42,5	1	2,3	11,7	9,6	21,3	22,2	8,4	30,6
			4,1	1,2	1,7	2,9	,6	1,7	2,3
		3	16,0	0,5	1,7	2,2	1,4	1,4	2,8
		4	12,4	0,1	2,1	2,2	0,2	1,6	1,8
		5	8,0	0,6	1,4	2,0	0,6	1,5	2,1
		6	5,3	0,6	1,5	2,2	0,1	1,5	1,6

Таблица 29

Работа системы без «грязного» цикла

Дата 1937 г.	Съем (в кг/м ²)	№ башни	Орошение (в м ³ /м)	Загрязненность кислот (в кг/м ³)					
				Вход			Выход		
				Нераст.	Раств.	Всего	Нераст.	Раств.	Всего
22/XI	3,6	1	2,0	0,6	2,5	,1	4,3	5,1	9,4
		2	5,5	1,9	2,0	3,9	0,5	3,1	3,6
		3	16,1	0,4	3,4	3,8	0,7	2,4	3,1
		4	1,1	1,0	2,3	3,3	1,0	2,4	3,4
		5	9,0	1,1	.	3,9	1,2	2,7	,9
		6	6,0	3,6	3,	6,6	1,1	2,6	3,7
23/XI	33,2	1	2,3	4,2	1,9	6,1	6,9	4,5	11,4
			5,7	2,4	1,2	3,6	1,0	3,0	4,0
		3	18,3	0,6	2,8	3,4	0,8	2,8	3,6
		4	18,3	1,3	2,8	.	0,3	3,2	3,5
		5	10,3	0,4	3,2	3,6	1,2	,8	4,0
		6	10,3	4,0	2,7	6,7	1,0	3,4	4,4
27/XI	34,4	1	2,2	4,6	7,3	11,9	4,9	9,2	14,1
		2	5,5	2,5	3,3	5,8	0,3	3,9	4,2

Таблица 29 (продолжение)

Дата 1937 г.	Съем (в кг/м ²)	№ башни	Орошение (в м ³ /т)	Загрязненность кислот (в кг/м ³)					
				Вход			Выход		
				Нераст.	Раств.	Всего	Нераст.	Раств.	Всего
28/XI	37,0	1	1,6	7,6	6,3	13,9	25,8	5,7	31,5
		2	5,1	0,8	3,0	3,8	0,3	2,8	3,1
		3	18,5	0,9	2,5	3,4	0,9	2,5	3,4
		4	16,4	0,6	2,9	3,5	0,9	2,8	3,7
		5	6,1	1,1	2,7	3,8	1,0	2,8	3,8
		6	7,2	9,1	3,3	12,4	0,4	3,6	4,0
2/XII	36,0	1	1,3	1,2	5,1	6,3	2,0	8,1	10,1
		2	3,2	0,4	4,6	5,0	0,4	4,2	4,6

Особенностью опытов, из-за плохой работы электрофильтров, а также в связи с пылевидным обжигом флотационного колчедана, являлась исключительно высокая запыленность газов при входе в первый Glover. Вместо требуемых 0,2—0,3 г/м³ (0°,760 мм), газы содержали здесь 3—5 кг пыли на 1 м³, а иногда и больше. Для испытаний грязного цикла это однако не было минусом; наоборот, испытания, проведенные в таких тяжелых условиях работы, должны были дать вполне четкий ответ на вопрос о полезности этого мероприятия и степени его надежности.

Режим орошения первой башни был таков, что вытекающая из него кислота частично (0,8 м³ из ~ 2,5 м³/т) выводилась из системы в виде продукции; остальная большая часть кислоты возвращалась обратно на орошение той же башни. Таким образом, на эту башню поступала смесь крепкой нитрозы, количество которой равнялось выработке, и оборотной грязной кислоты; нитрозность этой смеси была 0,7—0,9% HNO₃. Остальные цифры, характеризующие режим орошения системы, даны в табл. 30. Горячая кислота из первой башни шла в холодиль-

Таблица 30

№ башни	Орошение			
	в м ³ /т	в °Be 15	t°	% HNO ₃
Первый Glover	2,5	59,5—60,5	55—136	0,8—0,04
Второй »	4,5	58,6—58,2	50—95	3,2—1,0
Стабилизатор	14	58,6—58,6	49—64	3,0—2,9
Первый гей-люссак	11	58,5—58,5	44—54	2,8—3,2
Второй »	6	58,2—28,1	35—37	1,6—2,1
Третий »	5	58,0—58,0	28—28	1,2—1,25

ники «грязного» цикла и затем — в отпускной или оборотный сборники; из последнего специальным насосом эта кислота с температурой 60—70°C поднималась обратно на башню, где она смешивалась с упомянутым выше, небольшим потоком крепкой цитрозы. Плотность орошения первой башни составляла $\sim 20 \text{ м}^3/\text{м}^2$ в сутки. Несмотря на такое обильное орошение и сравнительно высокую крепость кислоты (60,5° Вё), депитрация в башне шла вполне успешно — до 0,04% HNO_3 .

По своему внешнему виду оборотная кислота первой башни резко отличалась от остальной кислоты; последняя выгодно выделялась своей чистотой. Из табл. 29 видно, что при работе с грязным циклом орошения вся (или почти вся) пыль, поступающая с газом, отмывается в первой башне, что и требуется от грязного цикла. Загрязненность кислот, циркулирующих в остальном цикле орошения, при этом остается в остальных башнях примерно без изменения. Значит, если через первый Glover и проскакивает какая-то часть пыли, то ее количество очень невелико.

Весьма характерны цифры загрязненности кислот за 13—20 полбры (табл. 28). Загрязненность оборотной кислоты в цикле первой башни в эти дни очень велика и продолжает возрастать, между тем содержание грязи в остальных кислотах держится на очень низком уровне — менее $2 \text{ кг}/\text{м}^3$. Продолжительные наблюдения показали, что при замкнутом орошении первой башни, загрязненность кислот в остальном цикле орошения имеет даже тенденцию к уменьшению, т. е. проскок пыли через первый Glover практически отсутствует, несмотря на исключительно высокую запыленность газов. Грязный цикл орошения, таким образом, действительно представляет собой надежную защиту для предохранения насадки башен от загрязнения.

Особенно наглядно это видно из сравнения табл. 28 и 29. Стоило только (с 22/XI) нарушить замкнутость орошения первого Glover и начать подавать кислоту первой башни на третий гей-люссак, как вся картина резко изменилась: загрязненность кислот на всей системе возросла до 3,5—4 $\text{кг}/\text{м}^3$. Особенно ухудшились условия работы третьего гей-люссака: при подаче на его орошение кислоты первой башни в пасадке третьего гей-люссака происходит отложение значительных количеств грязи, при чем загрязненность кислоты в этом гей-люссаке снижается с 5—10 $\text{кг}/\text{м}^3$ (в среднем, с 7 $\text{кг}/\text{м}^3$) до 4 $\text{кг}/\text{м}^3$. Ясно, что это неизбежно ведет к катастрофической забивке третьего гей-люссака грязью со всеми вытекающими отсюда губительными последствиями для системы.

Необходим ли «грязный» цикл?

Заводскими испытаниями таким образом доказано, что при надлежащей плотности орошения (15—20 $\text{м}^3/\text{м}^2$ в сутки) в первой башне отмывается практически вся пыль, проскакивающая с газом через электрофильтры. В этом случае башня была насажена кольцами. Таким образом, грязный цикл орошения может явиться надежным средством защиты башен и холодильников от загрязнения.

Против применения грязного цикла нередко приводится тот довод, что было бы правильнее не допускать проскока пыли в башни, нежели заботиться потом об отмывке этой пыли в первой башне. Это верно в

том смысле, что грязный цикл не должен ослабить заботу о хорошей газоочистке и ухудшать надзор за котлелами. Назначение грязного цикла — не подменять собой газоочистку, а лишь дополнить ее, сделать ее более глубокой и не допустить в башни ту пыль, которую пропускают котрели даже при самой идеальной их работе. Следовательно, здесь не может идти и речи о каком-либо противопоставлении грязного цикла и электрической газоочистки.

Когда говорят, что грязный цикл орошения как бы заранее ука-
коняет плохую работу котлелов, не учитывают того, что при наличии на системе грязного цикла плохая работа электрофильтров является более заметной, нежели без него: в обычных условиях работы грязь, образующаяся в кислоте первой башни, разносится кислотами по всей аппаратуре, и лишь по простетии некоторого времени обнаруживается загрязнение башен и холодильников. Если же на системе имеется грязный цикл, ухудшение работы электрофильтров сразу бросается в глаза. Об этом сигнализируют, во-первых, вид кислоты и, во-вторых, быстрое накопление грязи в сборниках и холодильниках грязного цикла. Последнее происходит потому, что если раньше грязь размазывалась незаметно для цехового персонала по всей системе, то здесь эта же грязь собирается в небольшой по своим размерам аппаратуре. Она дает тут знать о себе самым настойчивым образом: учащается чистка сборников и холодильников грязного цикла, что происходит на виду у всего цеха. В этом смысле грязный цикл не только не демобилизует цеховой персонал в деле газоочистки, а наоборот, контроль за газоочисткой становится более явным, и дефекты в обслуживании котлелов вскрываются сами собой.

Все это подтверждено на примере из заводской практики. На одной из систем при работе с грязным циклом орошения действительно наблюдалась частая забивка грязью сборников и холодильников грязного цикла. По количеству кислой грязи, которая там накапливалась, можно было и без анализов газа на запыленность видеть, что котрели совсем плохо чистят газ. При запыленности $3-5 \text{ г/м}^3$, этой грязи собиралось в цикле первой башни так много, что на этом заводе встал даже вопрос о постройке специальных отстойников. Если, с целью не иметь дело с этим кислым шламом, прервать работу грязного цикла, на первый момент получается облегчение, — грязь разносится в это время по всей системе, она ведет себя менее заметно, но спустя небольшое время вся аппаратура — и башни и холодильники — начинает показывать признаки загрязнения, при чем эти признаки с каждым днем проявляются сильнее и сильнее, и, наконец, становится неизбежной премывка башен и чистка холодильников. Ту же грязь, но с большими издержками и с ущербом для всей работы цеха приходится извлекать отовсюду. Конечно, такое ведение дела означало бы крайнюю бесхозяйственность.

На одном из заводов, где грязный цикл орошения строго соблюдается, оказалось, что эта мера более чем предохраняет насадку башен от загрязнения; на этом заводе в течение полугода наблюдалось постепенное уменьшение сопротивления башен — очевидно из-за того, что чистые кислоты отмывают из башен ту грязь, которая накопилась в насадке за предыдущие годы работы системы.

При нормальном проскоке пыли в систему, в грязном цикле не происходит накопления грязи, подобного тому, которое описано

выше. Если запыленность газа составляет 0,2—0,3, или даже 0,5—0,7 г/м³ (0°, 760 мм), проскок пыли в систему составляет 0,7—1 или 1,6—2,5 кг на 1 т продуцируемой H₂SO₄. Для того чтобы вся эта грязь уходила из системы с продукционной кислотой, последняя должна иметь загрязненность 2—4 г/м³ (с учетом сульфатизации), что на практике и бывает. Ясно, что в этих условиях отложение грязи в аппаратуре будет незначительным, и грязный цикл орошения не доставит особых хлопот в эксплуатации. Польза же, приносимая им, выразится в том, что система будет защищена от загрязнения и сможет подолгу работать без нарушений режима и без потерь от промывки башен.

Еще один довод, приводимый иногда против грязного цикла, состоит в том, что будто бы это ухудшает качество продукции. Это, конечно, неверно: от применения грязного цикла количество грязи, попадающей в систему, не должно измениться. Следовательно, и качество кислоты при этом должно остаться прежним. Правда, если часть грязи будет оседать в насадке башен, от этого содержание грязи (или твердого остатка) в продукционной кислоте несколько понизится, но разве это — желательно? Если из-за плохой работы котрелей запыленность газов достигнет 0,5—1 г/м³, это приведет к проскоку пыли 1,5—3,5 кг на 1 т H₂SO₄. Содержание хорошо прокаленного твердого остатка в продукционной кислоте при этом составит 0,1—0,2%, что, конечно, не является желательным, но считалось допустимым по прежнему ОСТ 4370. (В новом ОСТ 5354 твердый остаток не оговорен).

Таким образом, опасения, что грязный цикл орошения портит продукцию, являются необоснованными.

Как выше отмечено, отрицательной стороной грязного цикла орошения является то, что он связан с понижением процента переработки SO₂ в первой башне (с обычных 25—35% примерно вдвое). Остальные башни продуцирующей зоны, однако без особых затруднений берут эту работу на себя. Поскольку первая башня обычно составляет лишь 5—7% от объема системы, есть смысл несколько не догрузить ее по переработке SO₂, но зато сохранить всю остальную аппаратуру в чистоте и тем обеспечить длительную, хорошую работу всей системы как башен, так и холодильников.

Литература

1. И. Кузьминых. Статья в газете «Техника» за 15 февраля 1936 г.
2. Г. Григорьев. Статья в газете «Техника» за 19 марта 1936 г.
3. Г. Д. Пашевский, В. Д. Пономарев и Е. И. Савинова. «Ж. хим. пром.», 1938, № 3, 20—25.

ГЛАВА VII

ЗАМЕНА СВИНЦА ЧЕРНЫМИ МЕТАЛЛАМИ В БАШЕННЫХ СИСТЕМАХ

Свинец, до недавнего времени считавшийся единственно стойким против действия серной кислоты металлом, пригодным для использования на сернокислотных заводах, в настоящее время все чаще не удовлетворяет нужды производства. С ростом интенсивности сернокислотных башенных цехов, с ростом температуры и нитрозности газовой и жидкой среды, разрушение свинца увеличивается чрезвычайно сильно. Это вызывает необходимость частых, дорогостоящих ремонтов аппаратуры, затрудненных острым недостатком свинца. Футеровка свинца кислотоупорной керамикой не всегда помогает и в ряде случаев (например, крыши башен, змеевики в холодильниках и т. д.) не может быть применена. Меры, предлагаемые иногда для сохранения свинцовой аппаратуры, зачастую идут в разрез с требованиями интенсивного процесса (снижение температур, увеличение диаметра башен, уменьшение нитрозности кислот (2) и др.).

В последнее время в Советском Союзе для аппаратуры башенных систем все чаще применяются чугун и железо как замесители свинца. Известны случаи многолетней успешной эксплуатации аппаратуры из черных металлов, например кислотопроводы от насосов, железные сборники для продукции, крыши башен, насосы и др. С другой стороны известны случаи и неудовлетворительной службы черных металлов, как-то железных холодильников для продукционных и нитрозных кислот, газоходов для кислых газов, вентиляторов, насосов и т. д. Правильного, единого мнения относительно условий стойкости черных металлов до сих пор не было, а это задерживало их испытание и применение для циркуляционных сборников, холодильников, головных и центральных башен системы.

Исследовательских работ по коррозии черных металлов питрозами почти нет. Известные данные по коррозии чугуна и железа в серной кислоте (3, 4, 5, 6) практически не применимы, так как имеющиеся на заводах нитрозы разрушают материал совершенно иначе, чем чистая кислота той же концентрации.

Проведенные за последнее время в Упихиме работы по коррозии черных металлов и свинца различными кислотами и питрозами восполняют этот пробел и позволяют сделать определенные выводы о возможности применения черных металлов как заменителей свинца в башенных системах.

Коррозия металлов в жидкой фазе¹

Методика исследований

Среди многочисленных методов коррозионных испытаний наибольшим распространением пользуется весовой метод, который был приме-

¹ Экспериментальную часть работы проводили Т. Г. Журавлева и Л. А. Орлова.

нен и в наших опытах. Существенным недостатком метода является то, что с его помощью нельзя определить коррозию одного и того же образца во времени. Ход коррозии во времени может быть определен лишь на ряде параллельных образцов, взвешенных через различные сроки действия кислоты, т. е. сравнительно трудоемким путем. Однако этот метод наиболее надежен по сравнению со всеми другими.

Нами был выбран месячный срок испытаний — 720 часов, который оказался достаточным для характеристики хода коррозии. Часть образцов взвешивалась через 10 суток действия кислоты и часть — через месяц. По этим данным определялась средняя коррозия за первые 10 суток и коррозия в период 10—30 суток. Последняя и служила основным показателем стойкости металла.

Для испытания применялись следующие материалы.

1. Свинец, бывший ряд лет в употреблении в башенном цехе Полевского криолитового завода. По химическому анализу (табл. 31) он достаточно характерен для заводских сортов.

Таблица 31

Металлы	Содержание (в %)									
	C	Si	Mn	P	S	Fe	Sb	Bi	Cu	Pb
Свинец	—	—	—	—	—	0,003	0,011	0,004	0,005	99,977
Чугун	3,39	2,94	0,55	0,217	0,06	—	—	—	—	—
Сталь	0,17	сл.	0,34	0,032	0,042	—	—	—	—	—
Железо «Армко»	0,025	Нет	0,035	0,009	0,025	99,906	—	—	—	—

2. Обыкновенный серый литейный чугун.

3. Мягкая листовая сталь (сталь-3, котельное железо), полученная с Чусовского металлургического завода в виде листа толщиной 6 мм.

4. Железо типа «Армко», известное своей чистотой, полученное с Московского завода «Серп и Молот» в виде листа горячей прокатки, толщиной 2 мм. По мнению Бауера, Кренке и Мазинга (7), железо и чугун корродируются главным образом не от внутренних гальванических пар, а от внешних, например образуют гальванические элементы с продуктами коррозии; поэтому состав и чистота металла играют сравнительно малую роль в скорости коррозии, и нет больших оснований ожидать высокой стойкости от железа «Армко».

Каждая цифра коррозии получена как средняя из 5 цифр от образцов, испытываемых одновременно. Образцы металлов имели форму

пластинок размерами 20×40 мм и толщиной в зависимости от имеющегося листа металла. Чугун и железо предварительно очищались от ржавчины в 10-процентном растворе лимоннокислого аммония (8) при нагревании, затем сушились чистым спиртом и эфиром. Поверхность свинцовых пластинок очищалась щеткой. После опытов все образцы промывались раствором соды, прочищались щеткой, затем мылись водой и сушились чистым спиртом и эфиром. Во время испытаний образцы подвешивались на специальных стеклянных крючках в кислоту так, чтобы образцы не соприкасались между собой. Все образцы погружались в одну и ту же кислоту (в один термостат) одновременно. Вполне возможно действие ионов свинца, находящихся в нитрозе, на скорость коррозии железа и, наоборот, действие ионов железа на скорость растворения свинца. Однако, свинец, железо и чугун умышленно обрабатывались в одной и той же кислоте для того, чтобы в растворе всегда находилось достаточное количество ионов железа и свинца. Это как раз соответствует условиям службы металлов на заводах.

Коррозия металлов изучалась при температурах 30, 60, 90 и 120°C . Отдельные испытания проведены при 17°C . Нагревание термостатов с кислотой производилось непрерывно в течение месяца и регулировалось автоматически терморегуляторами.

Испытуемые кислоты были крепостью 57 и 58°Bé . Часть опытов проведена при 59°Bé (уд. веса 1,652; 1,672; 1,692 при 15°C). Слабая кислота действует на железо и чугун интенсивнее, и поэтому большее внимание уделено действию слабых кислот, концентрации ниже которых на заводах не встречаются.

Нитрозности кислот, при различных крепостях и температурах, были 0,0% HNO_3 (гловерная кислота), 1%, 2% и 3% HNO_3 (N_2O_5 в пересчете на HNO_3 , как это принято на заводах). При 90°C максимальная изученная нитрозность была 2% HNO_3 , а при 120°C 1% HNO_3 . Это не является минусом работы, так как практически при упомянутых температурах большие нитрозности кислот почти не встречаются.

Гловерная кислота и нитрозы применялись «естественные» с сернокислотных заводов, сравнительно немного исправленные по крепости и нитрозности добавлением воды или крепкой серной кислоты и камерных кристаллов. Ежедневно проверялись температура, крепость и нитрозность кислот; последние корректировались путем добавления воды, кислоты или камерных кристаллов. Средняя температура отклонялась от заданной за весь период опыта не более чем на $\pm 1^{\circ}\text{C}$, плотность кислоты не более чем на $\pm 0,2^{\circ}\text{Bé}$ и нитрозность не более чем на $\pm 0,1\%$ HNO_3 .

Коррозия кислотами 57°Bé

В табл. 32 приведены результаты испытаний металлов за 10-суточный срок, выраженные скоростью коррозии в миллиметрах за год, в табл. 33 за месячный срок и в табл. 34 — за конечный промежуток времени между 10 и 30 сутками.

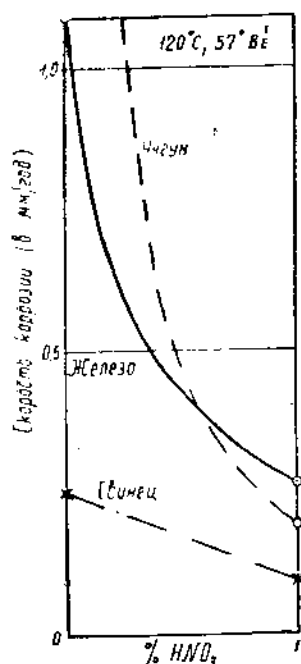
Скорость коррозии металлов в нитратах 57°Вé за первые 10 суток (в мм/сут)

Температура	120°			90°			60°			30°		
	0	1	4	0	1	4	0	1	4	0	1	4
% HNO ₃												
Свинец	1,01	0,172	0,125	0,135	0,176	0,134	0,561	0,969	1,26	0,044	0,205	0,043
Чугун	30,4	0,558	13,43	0,231	0,386	0,950	0,405	0,117	0,169	0,036	0,535	0,436
Обыкновенное железо	1,066	0,463	4,43	1,01	0,46	0,128	1,007	1,51	14,62	0,066	5,55	16,9
Железо «Армко»	1,55	0,55	2,37	1,975	0,683	0,107	1,89	0,607	4,051	0,052	7,11	10,94

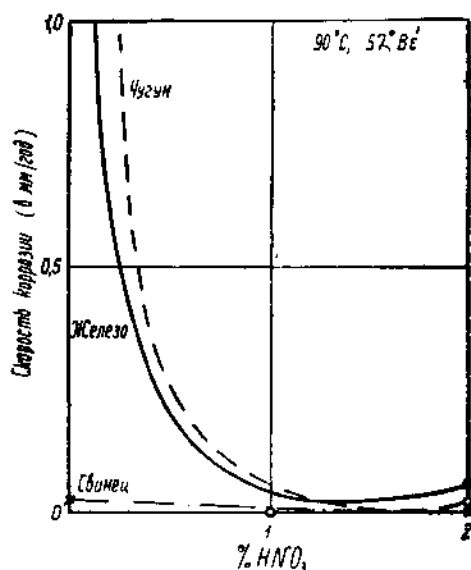
Скорость коррозии металлов в нитратах 57°Вé за 30 суток (в мм/сут)

Температура	120°			90°			60°			30°		
	0	1	4	0	1	4	0	1	4	0	1	4
% HNO ₃												
Свинец	0,503	0,127	0,088	0,052	0,058	0,107	0,42	1,03	1,43	0,039	0,021	0,036
Чугун	разруш.	0,325	13,30	0,07	0,228	1,12	0,115	0,069	0,074	0,316	0,167	0,135
Обыкновенное железо	1,42	0,334	6,31	0,345	0,194	0,276	0,366	0,63	4,89	0,564	1,84	5,93
Железо «Арм	—	—	4,09	0,667	0,272	0,311	0,502	0,225	1,358	0,714	2,36	3,54

Результаты 10-суточных испытаний металлов приведены в табл. 35, 30-суточных—в табл. 36 и в период между 10 и 30 сутками—в табл. 37. Все цифры скорости коррозии пересчитаны на равномерный слой растворенного металла в миллиметрах за год.



Фиг. 18. Скорость коррозии металлов в нитрозах.

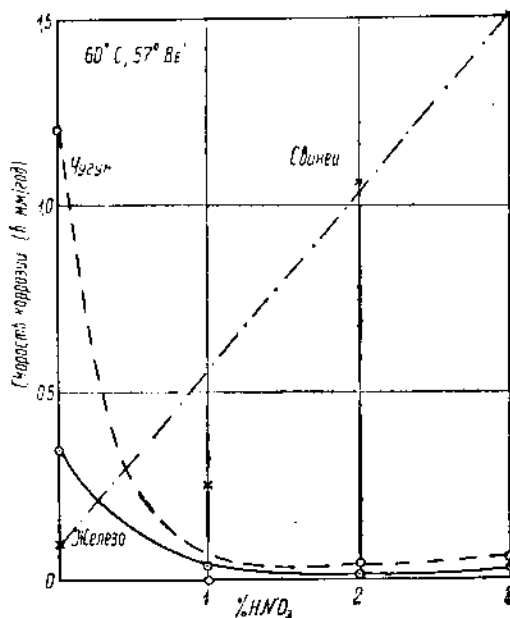


Фиг. 19. Скорость коррозии металлов в нитрозах.

Цифры из табл. 37 изображены в виде кривых на фиг. 22—25. Из рисунков видно, что характер коррозии металлов совершенно тот же, что и при плотности кислоты 57° ВЕ.

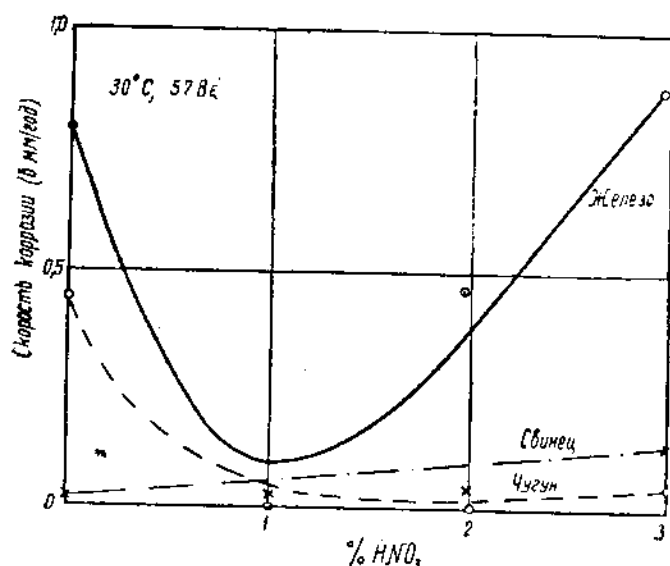
а) Черные металлы сильно растворяются лишь в горячей продукционной кислоте 120 и 90°C. Горячая продукционная кислота особенно опасна для чугуна и менее опасна для железа.

б) Нитрозные горячие кислоты совершенно не опасны для черных металлов. Стойкость металла считается удовлетворительной, если коррозия равна

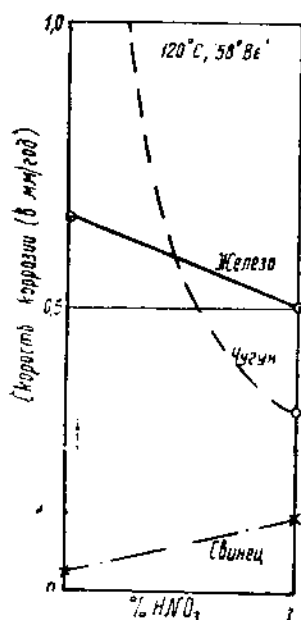


Фиг. 20. Скорость коррозии металлов в нитрозах.

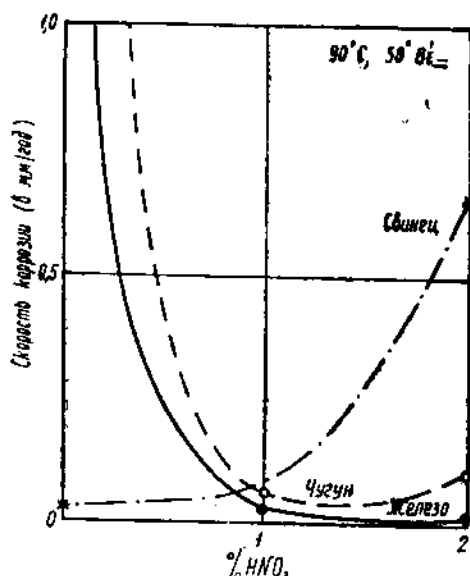
1—3 мм/год. В нитрозных кислотах ни в одном случае не наблюдалось такой большой коррозии, и поэтому чугун и железо в нитрозах следует отнести к устойчивым и даже вполне устойчивым материалам.



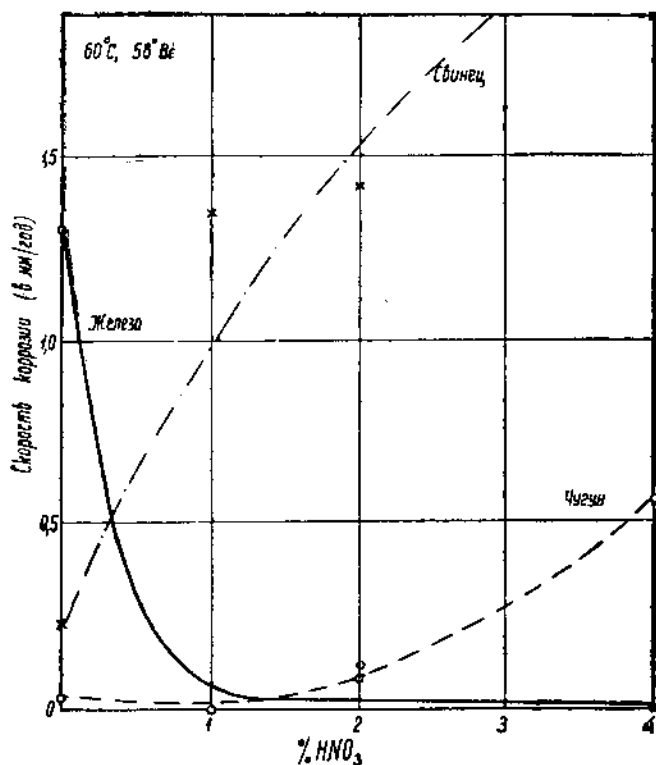
Фиг. 21. Скорость коррозии металлов в нитрозах.



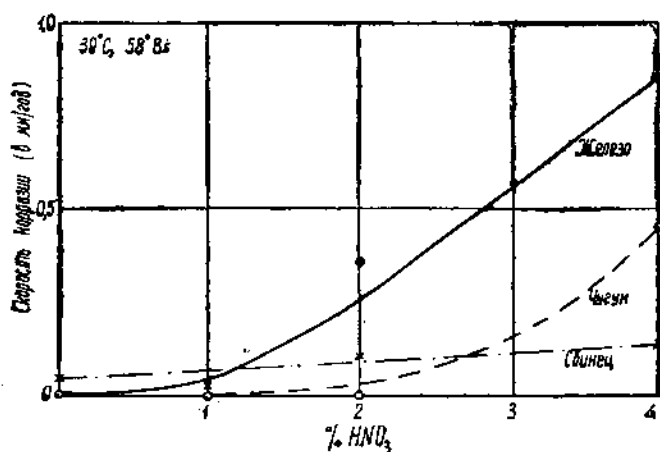
Фиг. 22. Скорость коррозии металлов в нитрозах.



Фиг. 23. Скорость коррозии металлов в нитрозах.



Фиг. 24. Скорость коррозии металлов в нитрозах.



Фиг. 25. Скорость коррозии металлов в нитрозах.

в) Холодные нитрозы вначале разрушают железо сильно, однако во второй период опыта (10—30 суток) коррозия настолько замедляется, что оно может быть причислено к классу устойчивых

Таблица 35

Скорость коррозии металлов в нитратах 58°Вé за 10 суток (в мм/год)

Температура	120°		90°				60°				30°			
	0	1	0	1	2	0	1	2	4	0	1	2	4	
%HNO ₃														
Свинец	0,158	0,168	0,147	0,242	0,434	0,288	0,967	1,127	1,323	0,094	0,043	0,059	0,119	
Чугун	39,634	0,670	7,871	0,454	0,133	0,351	0,285	0,111	0,684	0,327	0,182	0,334	0,627	
Железо	1,620	0,364	5,367	0,594	0,141	2,820	0,573	3,318	41,202	0,152	0,686	5,222	5,335	

Таблица 36

Скорость коррозии металлов в нитратах 58°Вé за 30 суток (в мм/год)

Температура	120°		90°			60°				30°			
	0	1	0	1	2	0	1	2	4	0	1	2	4
%HNO ₃													
Свинец	0,064	0,127	0,071	0,134	0,575	0,232	1,225	1,323	1,699	0,063	0,036	0,089	0,127
Чугун	—	0,435	9,525	0,195	0,109	0,141	0,076	0,103	0,604	0,090	0,052	0,112	0,505
Железо	0,987	0,451	6,102	0,219	0,050	1,807	0,190	1,176	3,62	0,035	0,174	1,974	2,345

Скорость коррозии металла в нитрозах 58°Вé за 10—30 суток (в мм/сут)

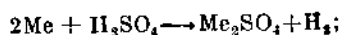
Температура	120°		90°			60°				30°			
	0	1	0	1	2	0	1	2	4	0	1	2	4
%HNO ₃													
Свинец . . .	0,017	0,107	0,033	0,08	0,646	0,229	1,354	1,421	1,887	0,048	0,033	0,104	0,131
Чугун . . .	—	0,318	10,352	0,066	0,097	0,036	0,0	0,099	0,564	0,0	0,0	0,001	0,445
Железо . . .	0,671	0,495	6,469	0,032	0,005	1,300	0,0	0,105	0,0	0,0	0,0	0,345	0,850

материалов. Коррозия в первый момент тем опаснее, чем выше нитрозность. Чугун на холоду устойчивее железа, так как для него не опасен первый период коррозии. Большую устойчивость чугуна по сравнению с железом в первый период действия нитрозы можно приписать его меньшей однородности. Наличие в чугуне различных зерен: феррита, перлита, графита и др. — способствует образованию микрогальванопар, которые своим действием ускоряют пассивирование анодных участков (9).

г) Во всех без исключения случаях свинец с повышением нитрозности растворяется сильнее. Для него особенно опасна нитрозная кислота¹ с температурой 60—90°С, т. е. кислота чаще всего встречающаяся в башенном сернокислотном производстве.

Сравнение коррозии металлов при 57°Вé по фиг.18 — 21 и при 58°Вé по фиг.22—25, а также по табл. 35 и 39 показывает, что в нитрозах различной плотности черные металлы ведут себя практически одинаково. Чугун при 58°Вé в крепких нитрозах во всех случаях разрушается несколько больше, чем при 57°Вé. У железа этой разницы нет.

В продукционной кислоте при 58°Вé, как и следовало ожидать, черные металлы разрушаются меньше, чем при 57°Вé¹. Очевидно, дальнейшее увеличение плотности продукционной кислоты для черных металлов безопасно. Характерно, что железо имеет явный максимум скорости коррозии в продукционной кислоте при 90°С при той и другой плотности. Это можно объяснить следующим образом. С повышением температуры увеличивается окисляющее действие серной кислоты. На ряду с реакцией выделения водорода:



¹ Исключение составляет только лишь 60°С при 58°Вé, где железо корродируется довольно сильно.

все сильнее протекает реакция окисления металла:



способная образовать защитную окисную пленку. При 90°C большее значение имеет первая реакция, а при 120°C вторая.

С повышением крепости кислоты коррозия свинца несколько ускоряется. У него тоже имеется явный максимум скорости коррозии между 90 и 60°C. Этот максимум отмечается также в работе Ададурова и Серчева (10).

Коррозия кислотами 59° Вё

Эти испытания проведены только в продукционной кислоте при наиболее опасной для железа температуре 90°C и в наиболее опасной нитрозе с 4% HNO_3 при 30°C. Результаты опытов в пересчете на скорость коррозии в мм за год представлены в табл. 38, откуда видно, что

Таблица 38

Скорость коррозии металлов в кислоте 59° Вё (в мм/год)

Условия и время опыта Металл	0% HNO_3 90°C			4% HNO_3 30°C		
	10 суток	30 суток	10—30 суток	10 суток	30 суток	10—30 суток
Свинец	0,089	0,036	0,01	0,116	0,141	0,163
Чугун	3,79	4,98	5,57	0,246	0,082	0,0
Железо	2,37	3,30	3,77	3,56	1,23	0,07

здесь наблюдаются те же закономерности, что и при 57—58° Вё. В горячей продукционной кислоте черные металлы разрушаются значительно, и с временем их коррозия несколько возрастает. Свинец разрушается мало. В холодной нитрозе черные металлы растворяются только лишь в первый период, после же десяти суток их коррозия практически прекращается. Чугун в нитрозе более стоек, чем железо. Свинец разрушается во второй период сильнее, чем в первый. В общем при 59° Вё в обоих случаях чугун и железо разрушаются меньше, чем в более слабых кислотах, следовательно, повышение крепости кислоты для них не опасно.

Возникает мысль, что если пассивность железа в горячей нитрозе наступает быстрее, чем в холодной, то железную аппаратуру для холодных нитроз следует сначала пассивировать горячей нитрозной кислотой. Для того, чтобы проверить, сохраняется ли пассивность железа при перенесении его из горячей нитрозы в холодную, были поставлены следующие опыты.

Определена коррозия железа в горячей нитрозе (57° Вё, 90°C и 2% HNO_3) за 2 и 10 суток и в холодной кислоте (17°C) того же состава за те же сроки. 5 образцов железа через 2 суток действия горячей нитрозы перенесены без их промывки в холодную нитрозу, 5 образцов перенесены туда же после предварительной промывки в растворе

сода и сушки и 5 образцов перенесены после их тщательной очистки от кислоты сухой фильтровальной бумагой и промывки чистым этиловым спиртом (96%). Их суммарная коррозия определена после 8 суток действия холодной нитрозы. Весь опыт длился 240 часов¹. Результаты определений представлены в табл. 40 и изображены на фиг. 26.

На фиг. 26 имеется пунктирная кривая, показывающая, как шла бы коррозия (убыль металла), если бы двухдневное действие горячей нитрозы было эквивалентно действию холодной. Однако из фиг. 26

Таблица 39

Коррозия за срок	48 час. (в мм/год)	240 час. (в мм/год)	48—240 час. (в мм/год)	Потери металла (в г/м ²)	
				48 час.	240 час.
При 17°C	224,6	66,88	32,1	9620	15770
При 90°C	2,25	0,46	0,005	92,2	98,4
При 90° и 17°C без про- мывки	2,25	0,42	0,004	92,2	98,1
При 90° и 17°C с промыв- кой и сушкой	2,25	—	более 87	92,2	более 15000
С промывкой в спирте . .	2,25	—	0,97	92,2	165

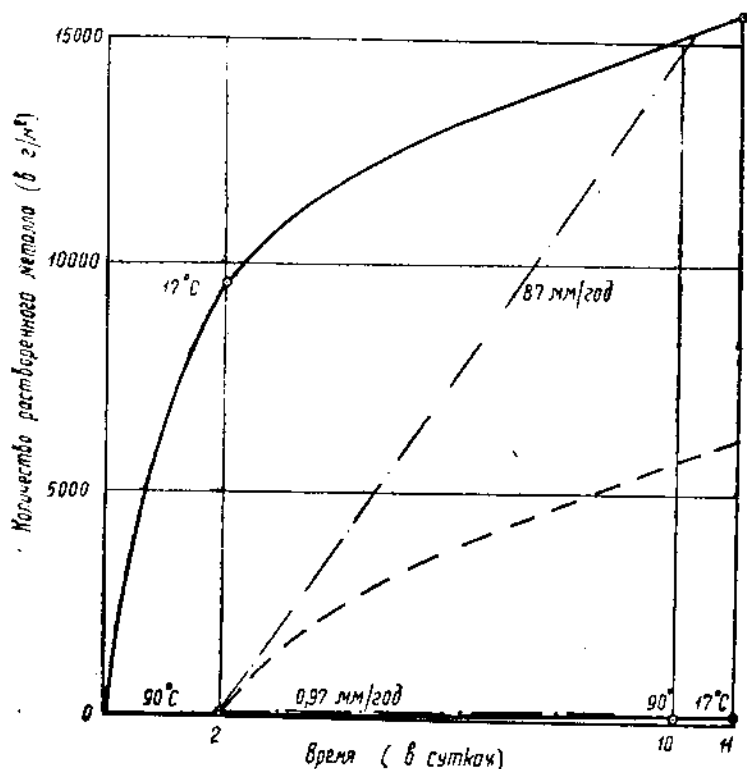
и из табл. 39 следует, что после пассивирования в горячей нитрозе при перенесении в холодную коррозия практически прекратилась и была даже чуть меньше, чем при 90°C за тот же период (0,004 и 0,005 мм/год). Следовательно, пассивирование железа таким путем эффективно и устойчиво. Промывка образцов в содовом растворе совершенно разрушает пассивную пленку, и после этого железо на холоду растворяется катастрофически (более 87 мм в год). Промывка водой дает такой же эффект. Повидимому, пассивная пленка разрушается от действия слабой кислоты, образующейся в момент промывки водой или раствором соды.

Удаление кислоты с поверхности образцов фильтровальной бумагой и промывка их в спирте сводит к минимуму образование слабой кислоты на поверхности образцов и разрушение пассивной пленки. И действительно, коррозия железа на холоду после такой обработки сравнительно невелика — 0,97 мм в год. Очевидно пассивная пленка при этом все же частично разрушилась от действия влажного воздуха и влаги в спирте.

¹ Запассивированные образцы (90° и 17° без промывки) находились в нитрозе 11 суток, или 268 часов.

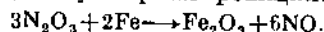
Условия пассивности железа в нитрозах¹

Предыдущие результаты показывают, что чугун является прекрасным материалом для аппаратуры сернокислотных цехов и неустойчив только лишь в горячей продукционной кислоте. Железо же, являясь более удобным конструкционным материалом, без пассивирования неустойчиво еще в холодных нитрозах. Это побудило нас уделить больше внимания условиям пассивирования и сохранности железа.



Фиг. 26. Пассивирование железа в нитрозе 57°Вé, 2% HNO₃ при различных температурах.

Наличие азотистого ангидрида N₂O₅, растворенного в серной кислоте, сильно ускоряет окисление железа. При этом протекает главным образом следующая суммарная реакция:



Скорость этой реакции в сильной степени зависит от температуры и нитрозности кислоты, увеличиваясь вместе с их повышением. Однако эта же реакция окисления железа ведет к его пассивированию путем образования на его поверхности защитной окисной пленки, которое наступает особенно быстро при интенсивном растворении металла, т. е. при высоких температурах и нитрозностях кислоты. Поэтому-то для железа и не опасна та нитроза, в которой идет очень

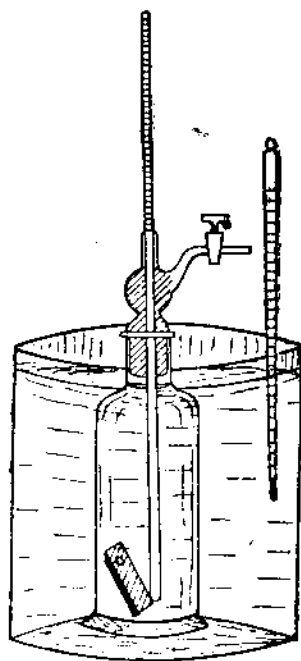
¹ Экспериментальную часть выполнили Л. А. Орлова и А. А. Попова.

бурное начальное выделение газа, вскоре прекращающееся. Наоборот, опасна нитроза, в которой относительно медленно протекает вышеприведенная реакция, так как это сравнительно медленное растворение железа составляет десятки миллиметров в год и может длиться не замедляясь значительный период, достаточный для разрушения аппарата. Однако во всех изученных нами случаях пассивность железа все же наступала, и реакция в конце концов прекращалась.

При растворении железа в нитрозе выделяется газ в количестве 925 см³ на 1 г растворенного железа, состоящий на 97—98 % из окиси азота NO. Это количество газа и его состав, как подтверждено опытами, остаются постоянными независимо от того, приобрело ли железо некоторую степень пассивности (например, путем обработки в горячей нитрозе) или же коррозии подвергается свежая поверхность металла. Поэтому в качестве меры скорости коррозии оказалось удобным применять определение скорости выделения газа при растворении образцов с определенной поверхностью. Примененный для определения скорости коррозии железа прибор приведен на фиг. 27. Обыкновенная склянка Дрекселя снабжена вертикальным капилляром, градуированным на 0,01 и 0,1 см³. Для отвода выделяющегося газа имеется стеклянный кран. Перед опытом склянка наполняется нитрозой, насыщенной окисью азота, затем в нее опускается один или два образца железа, склянка плотно закрывается пробкой и при закрытом кране с помощью секундомера производится определение скорости поднятия кислоты в капилляре, т. е. скорости выделения газа. Из этой величины элементарно вычисляется скорость коррозии железа.

При определении коррозии образцов в целях сравнимости мы всегда применяли нитрозу $2 \pm 0,05\%$ HNO₃ при $17 \pm 0,5^\circ\text{C}$. Если температура комнаты отличалась от 17°C , то прибор во время испытания устанавливался в ванну с водой, нагретой до 17°C . Применяемая для испытаний нитроза всегда имела плотность 57°Bé (при 15°C).

Пассивирующее действие нитроз с различным содержанием HNO₃ при различных температурах определялось следующим образом: образцы выдерживались в течение некоторого времени (от 1 мин. до 24 час.) в соответствующей нитрозе, после чего переносились в прибор и испытывались на скорость коррозии в 2-процентной нитрозе при 17°C , не содержащей свободной азотной кислоты. При перенесении образцов обращалось внимание на то, чтобы поверхность их не подвергалась механическим повреждениям и действию влажного воздуха. Результаты опытов сведены в табл. 40 и изображены на фиг. 28 и 29.



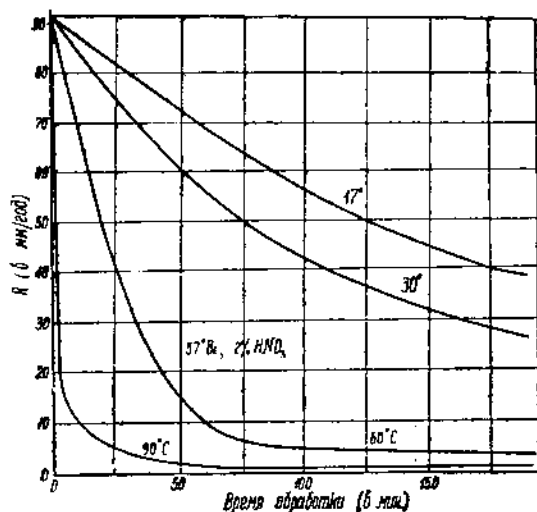
Фиг. 27. Прибор для определения скорости коррозии железа.

Зависимость скорости коррозии железа (в мм/год) от условий пассивирования в нитрозе 57° Вд.

Состав нитрозы и температура	Длительность пассивирования						
	0	1 мин.	10 мин.	30 мин.	1,5 час.	3 час.	24 час.
2% HNO_3 ; 17°C	92	—	—	77	59,5	39,4	28
2% HNO_3 ; 0,125% своб. HNO_3 ; 17°C	92	—	—	71	56	37,4	28
2% HNO_3 ; 30°C	92	—	—	63,5	53	22,5	—
2% HNO_3 ; 60°C	92	—	82	32,5	—	4,8	0,07
3% HNO_3 ; 60°C	92	78	7,3	0,4	—	0,2	0,2
2% HNO_3 ; 0,125% своб. HNO_3 ; 60°C	92	—	42	29,4	0,97	0,8	0,5
1% HNO_3 ; 90°C	92	80	—	125	—	—	73
2% HNO_3 ; 90°C	92	22	—	0,0	—	0,41	0,11
3% HNO_3 ; 90°C	92	13,5	1,75	0,45	—	0,25	0,07

Примечание Начальная скорость коррозии принята везде постоянной — 92 мм/год.

Из табл. 41 и фиг. 28 и 29 убедительно следует, что чем выше температура и нитрозность кислоты, тем быстрее наступает пассивность железа. В качестве меры пассивирующей способности той или иной кислоты можно сравнивать величину обратную времени, необходимого для достижения определенной скорости коррозии. Например, для достижения 60, 50, 40 и т. д. мм/год при 30°C необходимо в 4 раза



Фиг. 28. Зависимость скорости коррозии железа от времени обработки в нитрозах.

больше времени, чем при 60°C, следовательно, пассивирующая способность нитрозы при 30° С в 4 раза меньше, чем при 60°C.

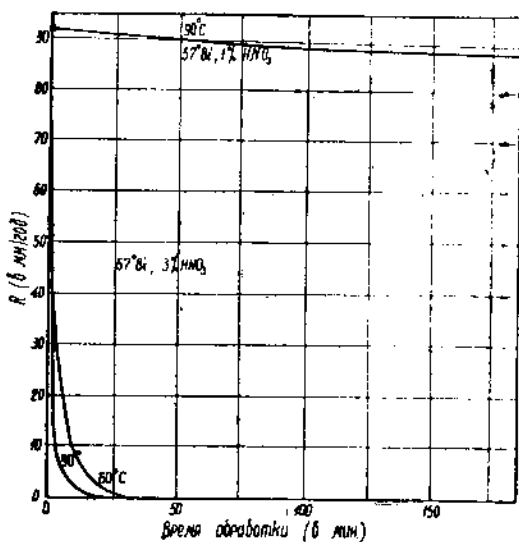
Относительная скорость пассивирования железа дана в табл. 41,

Таблица 41

Состав нитрозы 57°В6 (при 15°С)	Температура (в °С)			
	17	30	60	90
1% HNO ₃	—	—	—	0,006
2% HNO ₃	0,15	0,25	1	3
2% HNO ₃ ; 0,125% своб. HNO ₃ . . .	0,3	—	1,15	—
3% HNO ₃	—	—	8	20

где за единицу принята пассивирующая способность нитрозы с 2% HNO₃ при 60°C. Из этой таблицы следует, что 1-процентная нитроза обладает ничтожным пассивирующим действием, даже при высокой температуре, а 3-процентная нитроза пассивирует в 7—8 раз быстрее, чем 2-процентная при тех же температурах. Увеличение температуры с 60 до 90°C ускоряет пассивирование примерно в 3 раза. Наличие небольших количеств свободной азотной кислоты в нитрозе, не превышающих возможных ее концентраций в заводских условиях, очень немного повышает пассивирующую способность и поэтому безвредно для железа.

По табл. 41 можно считать, что удовлетворительная пассивность образуется в 2-процентной нитрозе при 60°C через 24 часа, а при 90°C уже через 30 минут. Пассивное состояние в горячей нитрозе сохраняется повидимому неограниченное время. Однако и в холодной нитрозе пассивная пленка не способна разрушаться. Запассивированные при различных температурах



Фиг. 29. Зависимость скорости коррозии железа от времени обработки в нитрозах.

образцы железа хранились в течение полуторых месяцев в холодной нитрозе, имеющей 57°Вé , 2% HNO_3 и 17°C , после чего при испытании в приборе показали полную пассивность (скорость коррозии 0,0 мм/год).

Продукционная (безнитрозная) кислота, как показали проверочные опыты при различных температурах, не пассивирует железо: скорость коррозии после ее действия почти не отличается от 92 мм/год. Если подвергнуть ее действию уже запассивированный в нитрозе образец, то пассивная пленка при этом совершенно не разрушается, даже после десятисуточного действия сравнительно горячей продукционной кислоты при 60°C . Она разрушается лишь при действии продукционной кислоты, нагретой до 90°C и выше.

Пассивная пленка разрушается особенно быстро при действии на кислую поверхность влажного воздуха. Это объясняется тем, что кислота, находящаяся на поверхности, от действия паров воды соответственно разбавляется. Пассивная же пленка, состоящая из Fe_2O_3 , растворяется в слабой кислоте, и ее защитное действие прекращается. Изучение разрушения пленки проведено следующим образом: образцы железа обрабатывались в нитрозе 2% HNO_3 , не содержащей свободной HNO_3 , при 90°C в течение 30 мин. и в течение 6 час., после чего переносились в эксикатор с атмосферой постоянной влажности и температуры. Действие атмосферы изучено при 17° и при 60°C . Относительная влажность воздуха применялась 100, 50, 10, 2,5 и 0,0 %. Желательная степень влажности поддерживалась серной кислотой определенной крепости, или водой, налитой на дно эксикатора¹. Образцы после определенного срока действия атмосферы с соответствующей влажностью, переносились в прибор и испытывались на скорость коррозии. По мере разрушения пленки скорость коррозии приближалась к начальной (92 мм/год), после чего постепенно начинает опять уменьшаться. Уменьшение объясняется тем, что кислота, находящаяся на поверхности образца, дает тонкий плотный слой продуктов коррозии (не пленку), препятствующий нормальному ходу растворения металла. Результаты испытаний разрушения пленки при 17°C приведены в табл. 42, а при 60°C — в табл. 43.

Таблица 42

Скорость коррозии пассивированных образцов после обработки их в атмосфере различной влажности при 17°C (в мм/год). Длительность пассивирования 30 мин. и 6 час.

Влажность атмосферы (в %)	100		50		10		2,5		0	
	30 мин.	6 час.	30 мин.	6 час.	30 мин.	6 час.	30 мин.	6 час.	30 мин.	6 час.
10 мин. . .	40,6	40,37	—	0	—	0	—	0	—	0
30 мин. . .	27	39,7	0,5	0	—	0	—	0	—	0
3 часа . . .	73,5	84,4	23,2	23,7	—	0	—	0	—	0
24 час. . .	90	76	—	33	—	0,03	—	0	—	0,04
48 час. . .	—	—	54,5	—	—	—	—	—	—	—
72 час. . .	—	—	—	—	—	—	—	0	—	0
240 час. . .	—	—	28	54	0	6,7	0	0	0	0

¹ Применялись соответствующие растворы H_2SO_4 , имеющие плотность 0,39, 54, 57 и 66°Вé (при 15°C).

Примечание. Начальная скорость коррозии пассивированных образцов определена один раз и принята везде постоянной — 0 мм/год.

Таблица 43

Скорость коррозии пассивированных образцов после обработки их в атмосфере различной влажности при 60°C (в мм/год). Длительность пассивирования 30 мин.

Время обработки	Влажность атмосферы (в %)				
	100	50	10	2,5	0
5 мин.	71,0	—	—	—	—
10 мин.	71,0	35,5	—	—	—
30 мин.	56	71,0	0	0	0
1,5 час.	—	103,6	—	—	—
3 часа	—	59	0,08	0	—
24 часа	—	—	8,6	0	0

Из табл. 42 и 43 видно, что влажность влияет чрезвычайно сильно на разрушение пленки. Например, в табл. 43 при 17°C и 100-проц. влажности образцы, пассивированные 30 мин., уже через сутки полностью теряют свою пассивность и скорость коррозии приближается к первоначальной величине — к 92 мм/год. При 10, 2,5 и 0% относительной влажности в течение 10 суток не имеется даже признаков разрушения пленки: скорость коррозии, как и до действия атмосферы, равна нулю. За нуль условно принималась скорость коррозии меньшая чем 0,01 мм/год. Увеличение срока обработки (пассивирования) с 30 мин. до 6 час. практически не изменяет устойчивости железа, так как потеря пассивности в основном протекает так же. При повышенной температуре 60°C, нарушение пассивности сильно ускоряется: в 100-проц. влажности полное разрушение наступает между 5 и 30 мин. при 50-проц. влажности за 1,5 часа. В качестве меры относительной скорости разрушения пассивной пленки принято то же, что и выше: величина обратная времени, необходимого для достижения определенной скорости коррозии. Относительная скорость разрушения в изученных нами условиях приведена в табл. 44, в которой за единицу приняты данные при 17°C и 100-проц. влажности.

Таблица 44

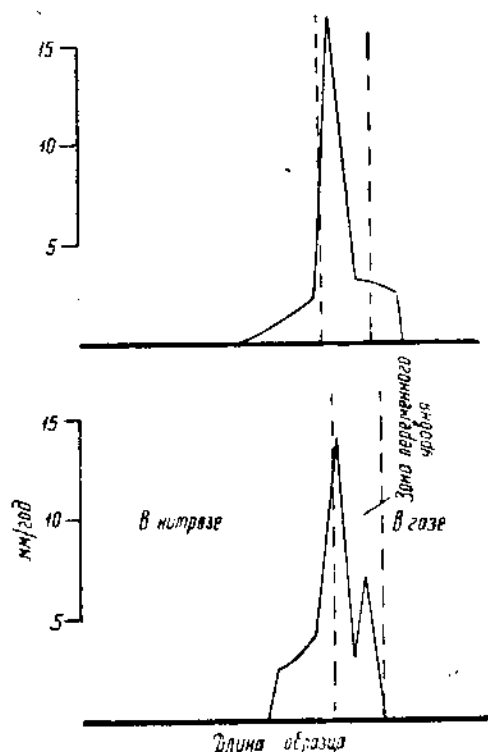
Относительная скорость разрушения пассивной пленки в атмосфере различной температуры и влажности

Длительность пассивирования	Температура разрушения пленки (в °C)	Влажность атмосферы (в %)				
		100	50	10	2,5	0
30 мин.	17	1	0,13	0	0	0
6 час.	17	1,6	0,13	0,0005	0	0
30 мин.	60	20	5	0,006	0	0

Очевидно, что для пассивной поверхности опасность представляет только атмосфера с 50-проц. влажностью и выше, особенно при высокой температуре. Атмосфера с 10-проц. влажностью и меньше практически не опасна. Поэтому изоляция открытой аппаратуры для нитрозов от свободного доступа влажного воздуха (устройство крышек) является весьма эффективным средством, увеличивающим срок службы металла.

Железная аппаратура часто разрушается особенно сильно по линии раздела воздуха и нитрозы. Проверочные опыты установили, что для чугуна этот вид коррозии почти не представляет никакой опасности, для железа он не наблюдается в случае сухого воздуха или по влажности находящегося в равновесии с кислотой, в случае продукционной кислоты, а также в случае влажного воздуха и нитрозы, но при неизменном уровне. Опасная коррозия на границе воздуха и кислоты для железа происходит только в единственном случае: при одновременном действии нитрозы влажного воздуха и периодически

меняющемся уровне нитрозы, особенно при повышенной температуре. Количественная коррозия по длине образца, погруженного в нитрозу при переменном ее уровне, изображена на фиг. 30. Образцы в течение месяца подвергались действию нитрозы с переменным уровнем, при чем большее погружение продолжалось в течение 6 час. и меньшее — 18 час. ежедневно. Одновременное действие теплой нитрозы при изменяющемся уровне и влажной атмосфере встречается в практике довольно часто, однако избежать усиленной коррозии по границе жидкости довольно просто: необходимо только плотно закрыть соответствующий аппарат от доступа влажного воздуха. В этом случае находящийся внутри аппарата воздух будет иметь малую влажность, соответствующую упругости паров воды над кислотой, которая совершенно не опасна для железа и не вызывает его коррозии.



Фиг. 30. Коррозия железа в нитрозе 57° Вб; 2% HNO_3 , 60° С при переменном уровне во влажной атмосфере.

Наши прежние работы (11, 12) по коррозии железа, чугуна и свинца в газовой фазе баллонной системы убедительно доказывают, что железо без футеровки не может быть успешно применено лишь для

стенки и крыши первой башни и газоходов после нее, вся прочая часть башенной системы, соприкасающаяся с нитрозными газами, может быть смонтирована из железа или чугуна без всякой футеровки, в том числе и окислительный объем.

Где возможна замена свинца черными металлами

Изложенными исследованиями Улихима выяснены условия стойкости железа и чугуна в продукционной кислоте и нитрозах. Установлено, что железо и особенно чугун мало устойчивы только в горячей Glover's acid. Железо, кроме того, в первый период действия холодной нитрозы подвержено сильной коррозии, которую однако можно полностью предотвратить, если аппарат в начале эксплуатации на сутки заполнить горячей нитрозой и тем самым запассивировать поверхность железа. Пассивная пленка на железе сохраняется в сухом воздухе, в нитрозе и холодной продукционной кислоте неограниченный срок и способна разрушиться лишь в сильно влажной атмосфере, в воде или горячей продукционной кислоте. Герметизация железной аппаратуры (холодильники нитрозы, сборники, желоба и т. д.) значительно способствует ее сохранности, так как препятствует свободному доступу влажного воздуха к кислым железным стенкам аппарата и, таким образом, препятствует разрушению пассивной пленки железа.

С учетом перечисленных условий можно всю аппаратуру в башенном производстве серной кислоты монтировать из железа и чугуна, без какой-либо футеровки, за исключением первой башни, газохода и кислотопровода из нее и холодильника для горячей Glover's acid.

Литература

1. И. Е. Ададуров, А. И. Дмитриева, В. М. Зипович «Ж. хим. пром.», 1936, № 11.
2. И. Е. Ададуров и Е. А. Бауман. «Ж. прикл. хим.», серия В, 1935, № 1.
3. Knietsch. Berichte, 1901, 4069.
4. De Jussieu. Ind. Chimique, 1926, 435.
5. В. И. Наумов, В. В. Скорчелетти, А. И. Пултин. Стойкость некоторых сортов чугуна в серной кислоте. Сборник «Вопросы химической стойкости сплавов». ГНТИ. Маш. 1933.
6. В. Постников и Н. Кириллов. «Химстрой», 1935, № 7.
7. O. Bauer, O. Kröhnke. G. Masing. Die Korrosion Metallischer Werkstoffe, 1936, B. I. 273, 277, 284, 286, 287.
8. С. А. Погодин и И. Н. Замонова. «Металлург», 1934, № 4—5.
9. Д. Н. Спеллер. Коррозия железа, ОНТИ, 1936, 69.
10. И. Е. Ададуров и Л. М. Сергеев. «Ж. прикл. хим.», В, 1935, № 1.
11. Е. Юшманов и А. Попова. «Ж. хим. пром.», 1937, № 20.
12. Там же, 1938, № 4.

РАЦИОНАЛЬНЫЙ КОНТРОЛЬ БАШЕННОГО ПРОЦЕССА

Контроль производства серной кислоты в его современной постановке на башенных системах не может быть признан удовлетворительным. Он не выполняет своего главного назначения—своевременно сигнализировать цеховому персоналу о том или ином нарушении технологического процесса в самый момент возникновения этого нарушения. О неблагоприятии в ходе процесса персонал башенных цехов узнает лишь по снижению нитрозности орошающих кислот, т. е. уже после того, как значительные количества азотной кислоты потеряны и процесс пришел в состояние глубокого нарушения.

Здесь дело даже не в том, что в сернокислотных цехах выполняется мало анализов и замеров. Количество этих анализов нередко бывает более чем достаточным. Главное зло в том, что существующий контроль не увязан органически с требованиями технологического процесса и вместо того, чтобы предупреждать нарушения процесса, он способен лишь фиксировать их (и то спустя значительное время). В литературе по контролю производства, изданной в самое последнее время (1), также перечисляются лишь устаревшие методы анализа, неудовлетворяющие современным требованиям.

В соответствии с ростом интенсивности башенных систем контроль производства в них должен быть перестроен в направлении придания ему большей экспрессности, действенности и оперативности, иначе интенсификация сернокислотных заводов будет дискредитирована высоким расходом азотной кислоты. Как увидим из дальнейшего, для организации более совершенного контроля в башенных системах в настоящее время имеются все возможности, при чем это даже не связано с увеличением штата аналитиков.

О контроле процесса по нитрозам

Для того чтобы контроль производства мог непосредственно служить интересам оперативной работы и помогать цеховым работникам предотвращать нарушения режима, он должен удовлетворять двум условиям: 1) состоянию режима должно контролироваться по такому признаку, который немедленно реагирует на всякое изменение в ходе процесса, и 2) сам метод контроля также должен быть очень быстрым. Отсюда следует, что контроль башенного процесса не может базироваться на анализах жидкой фазы, поскольку даже крупные расстройства процесса начинают заметно сказываться на орошающих кислотах лишь спустя несколько часов. Кроме того, нитрозность кислот, определяемая обычно самими рабочими в цеховой обстановке, контролируется весьма неточно: погрешность в 10% здесь не только вполне возможна, но и неизбежна. Наконец, нитрозность кислот не может служить главным критерием для ведения башенного процесса еще и потому, что содержание окислов азота в той или иной нитрозе может меняться в любую сторону не только в

результате потерь HNO_3 , но и по другим причинам. достаточно, например, увеличить или уменьшить орошение на первый гей-люссак, как перепад нитрозности кислоты в этой башне сразу изменится, хотя сам процесс идет без изменений. Конечно, контролировать нитрозность кислот следует, но для суждения о ходе процесса в системе этот признак мало пригоден, так как, ведя процесс по нитрозностям, цеховой персонал не имеет возможности заметить нарушение режима до тех пор, пока не упадет нитрозность кислот, а это слишком поздно, особенно в условиях высокого съема, когда малейший недостаток уже вызывает глубокое нарушение режима и высокий расход HNO_3 .

Контроль процесса по газовой фазе

Контролируя работу башенной системы по нитрозам, мы по существу следим не за самим ходом процесса, а лишь с опозданием фиксируем те нарушения режима, которые происходят в системе. В отличие от орошающих кислот, газовая фаза немедленно реагирует на всякое нарушение режима, где бы оно ни произошло: потери окислов азота с выхлопным газом при этом сразу возрастают (в форме NO_2 или NO или смеси NO_2 и NO).

Признаком, по которому можно без промедления обнаружить любую ненормальность в работе башенной системы, является содержание окислов азота на выхлопе. Этот показатель ценен тем, что он суммирует собой всю работу системы и без малейшего запаздывания реагирует на всякое нарушение в ходе процесса. Поэтому анализы выхлопного газа на окислы азота должны быть положены в основу современного экспрессного контроля производства в башенных системах.

Чем чаще будут делаться эти анализы, тем лучше, тем меньше неожиданностей и неполадок случится в работе цеха. Химические методы анализа газов на NO_2 и NO требуют длительного просасывания газа через ряд реактивов и не менее кропотливой последующей обработки растворов, а также подсчета результатов. Эти анализы никак не могут служить целям предотвращения нарушения режима, поскольку, ожидая результатов анализа, цеховой персонал не мог бы пресекать нарушения режима в самом его начале. Кроме того, содержание окислов азота в газе, полученное в качестве средней цифры за несколько часов, ничего не говорит о том, как шел процесс в системе в отдельные моменты, а знать это в условиях интенсивного процесса безусловно необходимо, ибо здесь возможны резкие колебания.

Средняя цифра может иногда даже исказить истинную картину работы системы. Возможен, например, такой случай: сначала из-за недоокисления NO потери окислов азота на выхлопе составляли 0,3% (в том числе 0,27% NO); вслед затем по какой-то причине (например, из-за понижения крепости газа) наступило переокисление NO , и при тех же 0,3% $\text{NO}_2 + \text{NO}$ на выхлопе степень окисления с 10% возросла до 90%. Причина той и другой ненормальности порознь вполне объяснима; она находится не в гей-люссаках. Если же за оба эти периода была бы отображена сред-

няя проба газа, ее анализ показал бы наличие на выходе тех же 0,3% окислов азота, но со степенью окисления 50%. По анализу получилось бы, что через гей-люссак прескакивает эквимолекулярная смесь NO_2 и NO и что причина высокого расхода HNO_3 лежит в гей-люссаках. Ясно, что цеховые работники были бы введены этим анализом в заблуждение.

Химические методы анализа выхлопных газов на окислы азота неприменимы в широкой заводской практике еще и из-за того, что для их выполнения понадобился бы штат опытных специалистов-аналитиков, которого в сернокислотных цехах нет, да и не должно быть.

Колориметрический газовый анализ на окислы азота

Разработанный в Упхиме (2) колориметрический метод анализа газов на NO_2 и NO удовлетворительно разрешает задачу экспрессного контроля башенного процесса. Отсутствие каких-либо химических операций; простота и доступность пользования этим методом анализа для любого грамотного рабочего; высокая экспрессность метода, позволяющая определять в колориметре содержание NO_2 и NO в газе через каждые 10—15 мин., а приблизительно — даже через 5 мин.; возможность получать при помощи колориметра указания не только на начинающееся нарушение режима, но и на то, в какой части башенной системы это расстройство процесса следует искать, — таковы отличительные качества этого метода контроля, обеспечившие ему широкое признание и применение на большинстве сернокислотных заводов Союза.

Колориметрический метод анализа газов (3) основан на том, что NO_2 представляет собой газ с желтобурой окраской, в то время как окись азота бесцветна. Если газ из какой-либо точки камерной и башенной систем пропускать через стеклянную трубку и наблюдать его в проходящем свете, то по степени интенсивности окраски газа в трубке можно судить о концентрации NO_2 .

Чтобы определить в газе не только одну двуокись азота, но и суммарное содержание $\text{NO}_2 + \text{NO}$, достаточно выдержать исследуемый газ в трубке некоторое время, для того чтобы практически вся имеющаяся в газе окись азота могла за счет реакции с содержащимся в газе кислородом также перейти в NO_2 . Скорость последней реакции изучена, как известно, Воденштейном и легко поддается расчету (стр. 19). Для количественного определения концентрации NO_2 , мы пользуемся заранее приготовленными эталонами в виде стеклянных запаянных трубок с определенным содержанием NO_2 .

Для анализа газа в разных точках камерной и башенной систем, где содержание окислов азота различно, необходимо применять, как показали испытания, эталоны различной длины. Применение их основано на известном законе Бера-Ламберта, согласно которому для одной и той же интенсивности окраски произведение концентрации на толщину слоя является величиной постоянной. Таким образом, чем выше концентрация NO_2 в газе, тем толщина слоя газа или длина трубки для получения приемлемых для газа ин-

тенсивностей должна быть меньшей. Опытами установлено, что для анализа выхлопных газов, где суммарное содержание $\text{NO}_2 + \text{NO}$ не превышает 0,3%, наиболее подходящей является длина трубки 1 м; для газов с более высоким содержанием окислов азота трубки должны быть короче.

Если содержание $\text{NO}_2 + \text{NO}$ в газе не выше 1,5%, достаточно длина трубки 0,5 м. При содержании окислов азота в газах до 3% (например, после стабилизатора башенных систем) достаточно иметь трубки длиной 0,2 м. Способ дозирования колориметрических эталонов нами опубликован ранее (4).

Имея три набора трубок указанной длины по 6—7 эталонов в каждом, можно с большой точностью определять концентрацию NO_2 и NO не только в выхлопном газе, но и в любой точке абсорбционной зоны башенных систем. Для камерных систем, где содержание окислов азота в газе редко превышает 1%, достаточно иметь два колориметра с набором эталонов в 1 и 0,5 м. В интересах дела диаметр трубок должен быть наименьшим, так как для правильности отсчета первоначального содержания NO_2 при высоком содержании NO в газе следует стремиться к наименьшему времени пребывания газа в трубке. В противном случае, поскольку скорость окисления NO пропорциональна квадрату концентрации NO в газе, при медленном протягивании его через трубку будет происходить тем более значительное окисление NO , чем выше концентрация NO . Это неизбежно приведет к получению преувеличенных данных для содержания NO_2 в газе, а отсюда и для степени окисления NO . Как показали испытания, трубки диаметром менее 15 мм для устройства колориметра неудобны.

Для охвата всех возможных случаев анализа газов камерных и башенных систем на содержание NO_2 и NO , как показали опыты, достаточно иметь следующие три набора эталонов (по 6—7 трубок в каждом колориметре).

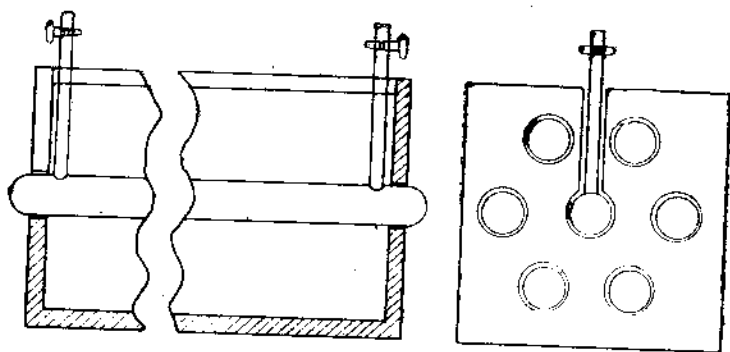
Длина трубок 1 м: концентрации NO_2 : 0,04—0,07—0,1—0,15—0,20—0,25—0,30%.

Длина трубок 0,5 м: концентрации NO_2 : 0,30—0,40—0,50—0,75—1,00—1,25—1,50%.

Длина трубок 0,2 м: концентрации NO_2 : 1,50—1,75—2,00—2,25—2,50—3,00—3,50%.

Набор эталонов помещается в футляр, который представляет собой деревянный ящик сечением 15 × 15 см, длиной равной длине трубки (фиг. 31). В торцовых стенках этого ящика делаются отверстия, в которые вкладываются эталонные трубки. В центре прибора помещается трубка для анализируемого газа; она одним своим концом присоединяется к башне или газоходу для отбора пробы газа; другой ее конец присоединяется к такой точке системы, где имеется меньшее давление или большее разрежение, нежели в точке отбора газа. Эталоны в количестве 6—7 в колориметре располагаются вокруг этой трубки, что позволяет легко сопоставлять интенсивность окраски анализируемого газа с любым из эталонов и тем самым определять концентрацию NO_2 . Такой отсчет удобнее всего производить при рассеянном освещении, пользуясь электрической лампой, закрытой матовым экраном.

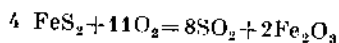
Для определения суммы $\text{NO}_2 + \text{NO}$ движение газа в трубке прекращают, закрывая кран, и для окисления NO выдерживают исследуемый газ в течение нескольких минут. Для выхлопных газов намер-



Фиг. 31. Колориметр для определения NO_2 и NO в газе. В продольном разрезе указана только средняя трубка

ных и башенных систем следует выдерживать газ в течение 10—15 мин., после чего производится второй отсчет в колориметре. Так как при незначительном содержании NO в газе заметная часть NO не успевает перейти в NO_2 даже за 10—15 мин., можно, чтобы не затягивать анализа, воспользоваться шкалой поправок, которая без особого труда вычисляется из данных Водеништейна о скорости реакции окисления NO . Иной путь, который кстати говоря может служить также для выверки этих поправок, состоит в том, что при анализе выхлопных газов пользуются вместо одной, несколькими трубками для поочередного наполнения их анализируемым газом; при этом имеется возможность, не прекращая анализа, выдерживать газ в той или иной трубке в течение времени, достаточного для полного окисления NO в NO_2 и лишь после того делать окончательный отсчет суммарного содержания окислов азота в газе, помещая на этот момент трубку с газом в колориметр.

При работе башенной системы на обычном колчедане, отсчеты по колориметру концентрации окислов азота в выхлопном газе вместе с анализом этого газа на O_2 позволяют сразу определить потери HNO_3 с выхлопными газами на 1 т H_2SO_4 . Поясним это расчетом. Из уравнения горения колчедана:



следует, что крепость газа ($\text{SO}_2 + \text{SO}_3 = a\%$) и содержание кислорода (равное $b\%$) в колчеданном газе связаны зависимостью:

$$b = 20,9 - 1,33a.$$

Так как на 2 объема SO_2 в ходе процесса расходуется 1 объем O_2 , концентрация O_2 в выхлопном газе (c) связана с начальной крепостью газа зависимостью:

$$c = \frac{20,9 - 1,33a - 0,5a}{100 - 1,5a} \cdot 100 = \frac{2090 - 183a}{100 - 1,5a} \%$$

или:

$$a = \frac{100c - 2090}{1,5c - 183} \%$$

При использовании SO_2 в системе на 98%, на 1 т продукции ($\text{H}_2\text{SO}_4 = 98\%$) в систему поступает газа:

$$V_1 = \frac{1000 \cdot 22,4 \cdot 100}{98 \cdot a \cdot 0,98} = \frac{23300}{a} \text{ м}^3 (0^\circ, 760 \text{ мм}).$$

На выходе из системы объем газа на 1 т H_2SO_4 сокращается до:

$$V_2 = \frac{23300}{a} \cdot \frac{100 - 1,5a}{100} = \frac{23300}{a} - 350 \text{ м}^3 (0^\circ, 760 \text{ мм}).$$

Если вместо a в это выражение ввести c , получается:

$$V_2 = \frac{23300 (1,5c - 183)}{100c - 2090} - 350 = \frac{35270}{20,9 - c} \text{ м}^3.$$

Если в выхлопном газе содержится $x\%$ окислов азота, то расход азотной кислоты ($\text{HNO}_3 = 63$) на единицу продукции равен:

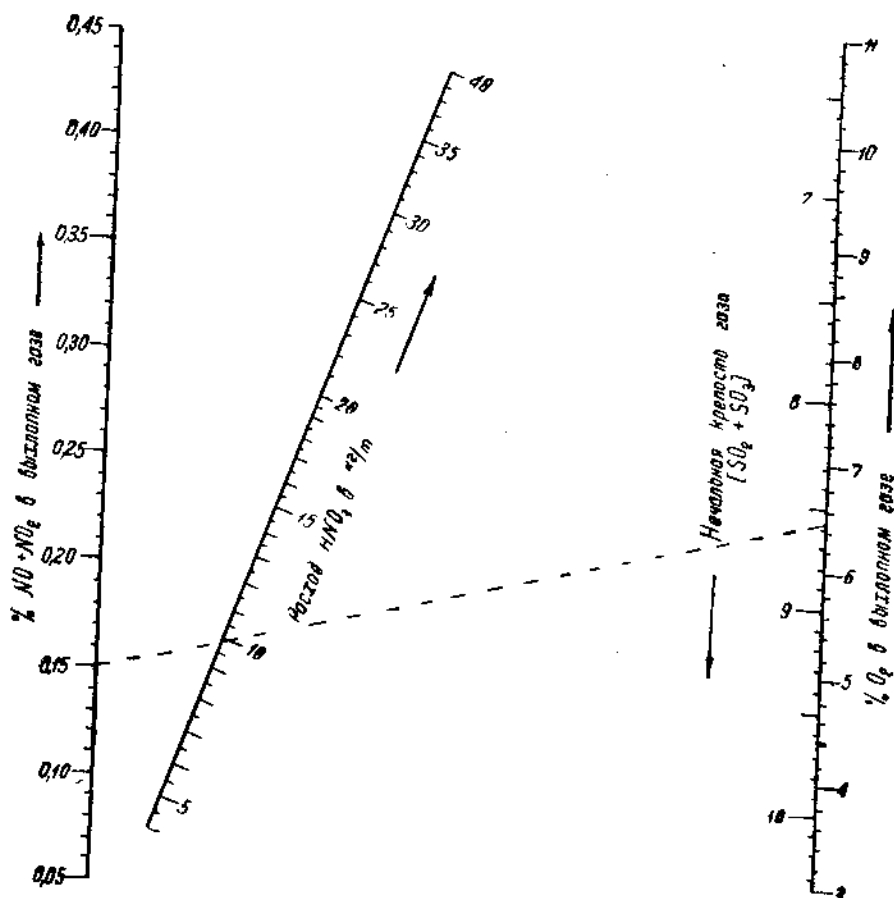
$$\frac{35270 \cdot 63x}{(20,9 - c) \cdot 100 \cdot 22,4} = \frac{1000x}{20,9 - c} \text{ кг}.$$

Эта зависимость изображена на фиг. 32 в виде номограммы (с поправкой на невыгар серы 1—2%). Если в системе нет неплотностей и подсосов воздуха, по этой номограмме можно определить потери HNO_3 с выхлопными газами, исходя из крепости входящего газа по сумме $\text{SO}_2 + \text{SO}_3$ и основываясь на фиг. 34, б (стр. 147). Шкалой для SO_2 следует пользоваться и в тех случаях, когда система работает на газах дивковых и медеплавильных печей или при наличии в шихте углерода.

Все сигналы о ненормальности режима хвостовой колориметр подает задолго до того, как вследствие больших потерь азотной кислоты на системе начнется снижение нитрозности орошающих кислот. На системах, где введена или вводится предварительная подготовка окислов азота к поглощению (путем устройства окислительного объема), применение колориметров является не только обязательным, но и неизбежным: здесь они представляют собой единственный критерий, по которому можно успешно эксплуатировать окислительный объем, не допуская в выхлопных газах недоокисления или переокисления окислов азота (5).

После того как ряд заводов в 1937 г. подтвердил, что колориметрический контроль выхлопных газов действительно ведет к предотвращению нарушений режима и тем самым — к сокращению потерь HNO_3 , Главхимпром и Главазот в апреле—мае 1937 г. обязали свои предприятия ввести в башенных системах этот контроль на выхлопе, возложив регулярное выполнение (не реже чем каждые 2 часа) на рабочих башенщиков. Проверка работы колориметров, прове-

денная в 1937 г. лабораторией Одесского завода (6), еще раз подтвердила надежность и удобства этого метода контроля. Таким образом, колориметрический метод контроля постепенно внедряется в практику наших башенных систем. Однако далеко не



Фиг. 32. Потери HNO_3 на 1 м H_2SO_4 с выхлопными газами: сырье — колчедан; в огарке—1,5—2% S в виде FeS. Шкала «начальная крепость газа» позволяет определять потери HNO_3 для любого газа (без учета влияния подсосов).

на всех заводах правильно понято значение этого метода, как основы экспрессного контроля башенного процесса. В ряде случаев хвостовым колориметром делают всего лишь по 1—2 анализа за смену, при чем и это делается специальным лаборантом, а не самим рабочим, который ведет процесс. Конечно, это далеко не в полной мере способствует профилактике нарушений режима. Главное в колориметрическом методе контроля — его простота и экспрессность, позволяющие рабочему-башенщику не только вести процесс, но и самому контролировать работу системы. Тем самым

руководство технологическим процессом, которое без экспрессного контроля неизбежно базируется на интуиции, здесь получает полную четкость и ясность. Это должно прямо вести к успешному освоению высокого сьема серной кислоты, поскольку работа цехового персонала при этом переходит в новый, более высокий класс точности.

Таким образом, колориметрический метод контроля следует считать вполне освоенным лишь в тех цехах, где хвостовым колориметром пользуются сами башенщики и цеховой персонал умеет правильно истолковывать показания колориметров. Анализы на хвосте системы должны делаться регулярно (не реже чем 1 раз в час). В такой постановке колориметрический анализ выхлопных газов должен составить основу современного контроля башенного процесса. К его освоению в таком виде и должны быть направлены усилия заводских работников.

Этот контроль на выхлопе может быть упрощен. Иногда (при регулировке окислительного объема) достаточно знать не концентрацию окислов азота в газе, а лишь степень окисления NO , так как это уже дает указания к управлению процессом. Для этого, не прибегая к помощи градуированных эталонов (или ограничиваясь наличием одного эталона, например с 0,1% NO_2), протягивают исследуемый газ через трубку длиной 1 м. Отсюда газ поступает для окисления NO в NO_2 в сосуд соответствующей емкости, где большая часть NO переходит в NO_2 . Из окислительного объема газ идет во вторую трубку длиной 1 м, расположенную рядом с первой. При избытке NO в газе вторая трубка будет иметь более яркую окраску, нежели первая. Если окислы азота представляют собой NO_2 (персокисление), окраска в обеих трубках будет одинакова. Через всю эту систему газ должен проходить непрерывно, что еще более упрощает пользование прибором.

Необходимы ли анализы колориметром не только на выхлопе, но и в других точках системы? Конечно, такие анализы полезны, так как они дают полное представление о работе каждого тей-люссака в отдельности; поэтому их следует периодически делать. Однако, эти анализы относятся уже не к повседневному, регулярному контролю, для которого вполне достаточно показаний хвостового колориметра. В связи с более высокой концентрацией NO в газе, анализы в этих точках требуют, по сравнению с выхлопом, более тщательного выполнения, иначе они приводят к ошибочным результатам, показывая преувеличенную степень окисления NO . Поэтому их следует делать лишь в порядке эпизодических обследований силами лаборатории.

Для анализа газов в голове башенных систем колориметры не предназначены. Если процесс в системе идет неровно, с частыми нарушениями, приходится соответственно чаще пользоваться и хвостовым колориметром. Если между отсчетами проходит меньше часа, следует к показаниям колориметров вводить поправку на недоокисление NO в NO_2 . Чем больше изменилась окраска газа в промежутке между отсчетами и чем меньше промежуток времени, разделяющий отсчеты, тем больше и поправка на недоокисление. Для средних условий (температура + 15°C, содержание кислорода в газе 6—7%) примерная шкала поправок дана в табл. 45.

Интервал времени между отсчетами	При разнице между двумя отсчетами		
	до 0,05%	0,06—0,15%	0,15—0,25%
10 мин.	0,05	0,06	0,07
45 »	0,04	0,04	0,05
30 »	0,02	0,02	0,03
60 »	0,01	0,01	0,02

Автомат-газоанализатор на окислы азота¹

Идеальным явится такое положение, когда отсчеты по колориметру будут производиться автоматически, с передачей их на расстояние и с подачей сигнала в случае увеличения потерь окислов азота на выходе. В Улихиме в 1937 г. произведена разработка такого автомата (С. С. Орловым и И. Г. Перевезенцевым). Эта задача оказалась разрешимой при применении фотоэлемента в качестве объективного наблюдателя за концентрацией NO_2 и NO в колориметре. Для того чтобы сконструировать газоанализатор для заводских целей возможно более простого типа, был использован селеновый фотоэлемент изготовления Ленинградского электротехнического института. Испытания этого фотоэлемента показали, что он является сравнительно устойчивым в работе и начинает заметно утомляться лишь после непрерывного освещения в продолжение ~ 1200 час. 25-ваттной лампочкой, находящейся на расстоянии 30 см от фотоэлемента.

Принципиальная схема газоанализатора показана на фиг. 33. Газоанализатор состоит из двух колориметрических трубок A и A_1 , соединенных последовательно через змеевик O . Длина трубок, при диаметре их 2 см, достаточна — 45—50 см. Змеевик O , играющий роль окислительного объема для перевода NO в NO_2 , имеет объем ~ 3 л. Трубки A и A_1 расположены вертикально, так что при просвечивании их с помощью лампочек L_1 и L_2 луч света, пройдя линзу, диафрагму (g_1 или g_2) и затем колориметрическую трубку, попадает на фотоэлемент (Φ_1 или Φ_2), соединенный с милливольтметром T . Чтобы во время анализа вести отсчет по милливольтметру от нуля, для компенсации фототока задана противоэлектродвижущая сила от сухого элемента B , соединенного через сопротивление R с милливольтметром. Точная установка на нуль достигается с помощью диафрагмы. Градуировка прибора производится тем же способом, что и приготовление колориметрических эталонов (4).

Прибор работает следующим образом: анализируемый газ ($\text{NO}_2 + \text{NO}$) протягивается из системы посредством насоса через колориметрические трубки с постоянной скоростью. Для измерения концентрации NO_2 (или суммы $\text{NO}_2 + \text{NO}$) достаточно включить соответствующую лампочку (L_1 или L_2). При прохождении газа через трубку A содержащийся в нем NO_2 погашает часть света, соответствующую кон-

¹ Этот раздел написан С. С. Орловым.

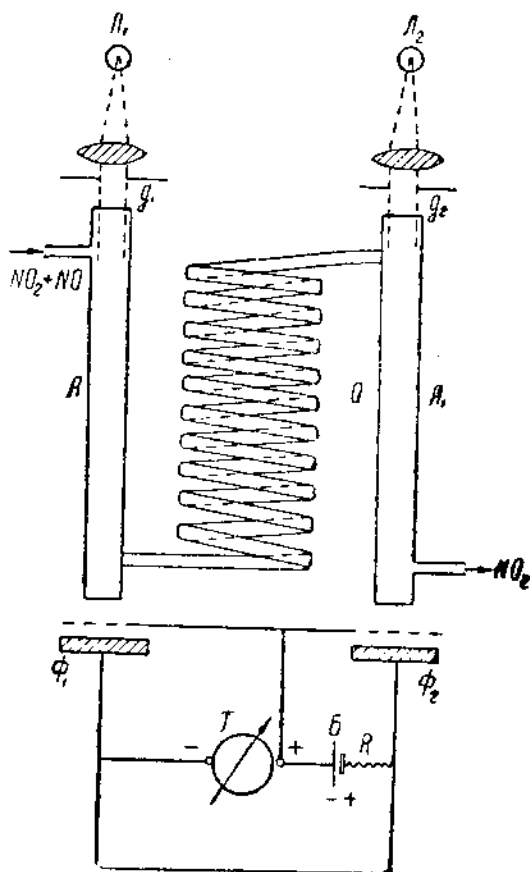
центрации NO_2 , что и отмечается отклонением стрелки милливольтметра от нуля. В трубку A_1 попадает газ, прошедший через окислительный объем, где NO переходит в NO_2 , так что измерение концентрации газа в этой трубке показывает сумму $\text{NO}_2 + \text{NO}$. Простое вычитание дает процент N . Так как скорость газа известна, объем трубки A и окислителя также, то на основе уравнения Воденштейна составляется номограмма или таблица, по которой определяется истинное значение NO с поправкой на недоокисление. Автоматическое переключение ламп L_1 и L_2 достигается применением реле времени; показания газоанализатора можно непрерывно записывать с помощью самопишущего регистратора.

При отсутствии в этом надобности управление газоанализатором осуществляется вручную — при помощи перекидного рубильника, который включает нужную лампу и одновременно — противоэлектродвижущую силу. Щит управления и милливольтметр могут быть установлены в любом месте, хотя бы и удаленном от самого прибора. Газ, поступающий в прибор, предварительно очищается от кислотного тумана посредством фильтра из асбестовой ваты.

Испытания газоанализатора в лаборатории и на Пермском заводе показали, что он обладает достаточной чувствительностью и регистрирует изменения концентрации NO_2 с точностью до 0,005%, что более чем достаточно для заводских потребностей. В Унхиме продолжается работа по дальнейшему усовершенствованию этого прибора.

Контроль состава газа при работе на колчедане, не содержащем угля

Надлежащая и постоянная крепость газа (по содержанию SO_2), является важным условием хорошей работы башенных систем. Повышение крепости газа сверх нормы вызывает сдвиг процесса в хвост



Фиг. 33. Автомат-газоанализатор на NO_2 и NO .

и повышение потерь NO на выхлопе (недоокисление). При чрезмерном расслаблении газа в системе появляется, наоборот, переокисление и возрастают потери HNO_3 из-за увеличения объема выхлопных газов на 1 т H_2SO_4 . Если хвостовой колориметр обнаруживает на выхлопе повышенное содержание NO_2 или NO, в первую очередь следует проверить, не произошло ли это из-за ухудшения состава газа.

Контроль состава газа должен вестись двойко: 1) путем анализов газа перед гловером на SO_2 и 2) по содержанию кислорода на выхлопе. При работе на колчедане, не содержащем угля, анализ газа перед гловером на кислород хотя иногда и делается, однако по существу является ненужным. Содержание SO_2 (точнее $\text{SO}_2 + \text{SO}_3$) в колчеданном газе связано с процентным содержанием O_2 вполне определенной зависимостью, которая при плавке серы 1,5—2% выражается равенством:

$$\% \text{SO}_2 = 16,4 - 0,785 [\% \text{O}_2],$$

зная крепость газа легко найти процент O_2 по таблице или по номограмме (фиг. 34). Там, где еще продолжают анализировать колчеданный газ перед гловером на O_2 , следует прекратить эту бесполезную трату сил и реактивов.

Если система работает без подсосов постороннего воздуха, начальная крепость газа определяет собой и содержание кислорода на выхлопе¹:

$$\% \text{O}_2 = \frac{2090 - 177,5[\% \text{SO}_2]}{100 - 1,5[\% \text{SO}_2]}.$$

Следовательно, контроль состава газа, вообще говоря, мог бы вестись или по анализам газа на SO_2 или по содержанию O_2 на выхлопе. Однако на практике необходимы и те и другие анализы, так как подсосы всегда имеют место. Особенно следует опасаться неплотностей и подсосов постороннего воздуха на интенсивных системах, где разрежения иногда достигают 500 мм вод. ст. В этом случае двойной контроль состава газа — перед гловером и на выхлопе — полезен тем, что он позволяет знать размер подсосов. Знать это очень важно, так как подсосы могут приводить к глубокому нарушению всего режима.

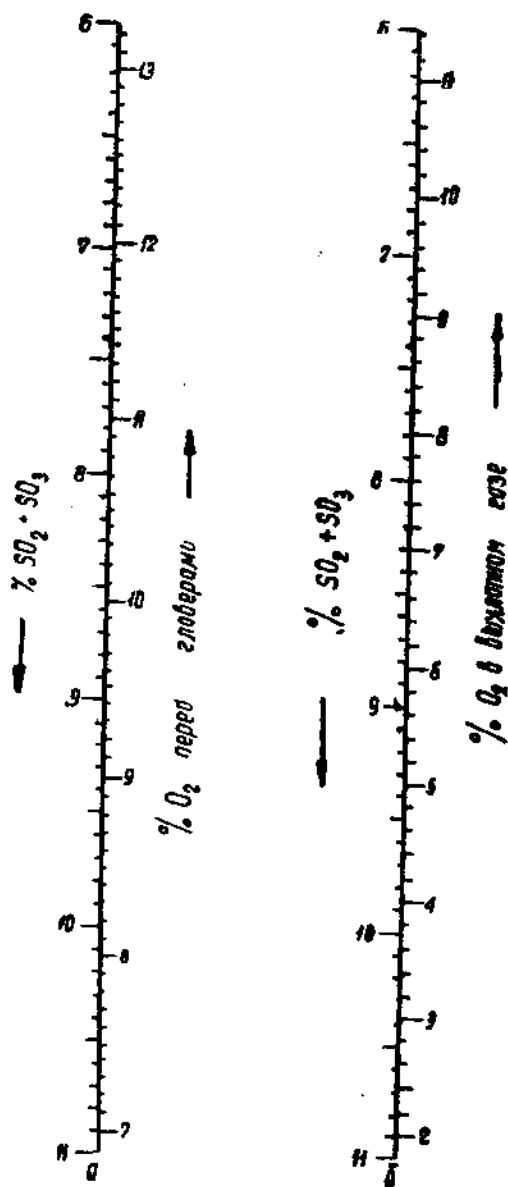
Контроль состава газа должен быть поставлен так, чтобы всякая неисправность могла быть обнаружена в самый краткий срок, измеряемый никак не сменами или часами, а минутами. Это вытекает из природы высокоинтенсивного башенного процесса, где несвоевременно замеченная неисправность неизбежно ведет к глубокому нарушению режима. Такую частоту и надежность анализов на SO_2 могут обеспечить лишь автоматические газоанализаторы. Несколько эпизодических анализов за смену, выполненных от руки, не могут дать полной картины состава газа. Здесь важно знать, меняется ли (и как часто, насколько) крепость газа, поступающего в систему, при чем газоанализатор не только обнаружит все колебания крепости газа, но и нанесет их на бумагу. Имея такую запись крепости газа за сутки, начальник цеха получает все возможности детально проанализировать работу всех смен, выделить лучшую из них и воздействовать на отстаю-

¹ Небольшая разница по сравнению с уравнением на стр. 141 получилась из-за поправки на содержание в огарке 1,5—2% S (в виде FeS).

щих. Нет надобности говорить о том, насколько такой контроль может поднять дисциплину в цехе и ответственность смен за процесс.

Как известно, для анализа на SO_2 применяется ряд автоматов — Сименса, Адос, Моно и др. При правильной настройке все они могут работать достаточно хорошо, включая сюда и химические анализаторы, достать которые очень нетрудно. Недостаток последних состоит лишь в том, что показания анализатора, расположенного перед Gloverом, не видны в печном отделении и, таким образом, рабочие-печники не могут вести свою работу по этому прибору. Для печей пылевидного обжига, где крепость газа может значительно меняться через короткие промежутки времени, показания газоанализатора обязательно должны быть видны в печном отделении, что достигается применением электрических газоанализаторов.

Там, где перед Gloverом не установлен газоанализатор на SO_2 , следует делать эти анализы от руки не реже чем 1 раз в час; однако, как выше указано, даже при такой частоте анализов картина состава газа за смену является неполной, при чем и качество анализов не всегда является высоким. Практикуемый кое-где метод определения крепости газа перед Gloverом в аппарате Орса с водой должен быть признан совершенно негодным, так как SO_2 хорошо растворим в воде. За счет абсорбции SO_2 водой в начале анализа и десорбции его в конце анализа, в аппарате Орса неизбежно получаются крупные ошибки в сто-



Фиг. 34. Соотношения между SO_2 и O_2 в водородном газе при 1,5—2% S в огарке; а—для газа перед Gloverом, б—для выходящего газа.

рону преуменьшения крепости газа. Если даже при определении CO_2 над водой по этой причине возникают неточности, то разве может этот метод быть точным при анализах газа на SO_2 , который в 50 раз более растворим в воде, нежели CO_2 ? Для анализов на SO_2 перед Gloverом следует пользоваться аппаратом Рейха, применяя в качестве вещества, поглощающего SO_2 , вод. бихромат, щелочь и т. п. Во всех этих случаях для получения достаточно точных данных должны учитываться поправки на температуру, давление и влажность газа в аспираторе (7).

На ряду с регулярными анализами газа перед Gloverом на SO_2 , в этом газе время от времени следует определять и SO_3 , что дает полную крепость газа ($\text{SO}_2 + \text{SO}_3$), в расчете на которую и составлены приведенные выше уравнения и номограммы. Анализы газа на SO_2 перед Gloverом весьма целесообразно делать колбовым методом, который описан Э. Турханом (8). Кроме SO_2 , этот анализ дает одновременно и сумму $\text{SO}_2 + \text{SO}_3$.

Определение кислорода аппаратом Орса на хвосте системы должно делаться регулярно — не реже чем каждые 2 часа. Для того, чтобы путем сравнения анализов на SO_2 (перед Gloverом) и на O_2 (в хвосте) можно было определить размер подсосов, необходимо проделать не один, а несколько параллельных анализов, соблюдая между моментами отбора проб газа (в голове и на хвосте системы) интервал времени, равный времени прохождения газа через систему.

Большой практический интерес представляет вопрос об автоматизации анализа выхлопных газов на кислород, путем применения для этой цели газоанализатора Адос, Моно и т. п. Опыты, проведенные в Упихиме Е. И. Сурковым, показали, что при заполнении щелочным раствором гидросульфита $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ такой прибор мог бы успешно работать, если увеличить поверхность соприкосновения газа и раствора.

Контроль состава газа при работе на углистом колчедане

Если в колчедане имеется примесь угля, анализы газа на SO_2 перед Gloverом далеко недостаточны для суждения о том, является ли этот газ по своему составу нормальным. При одной и той же крепости газа содержание в нем кислорода может, в зависимости от содержания угля в колчедане, изменяться в широких пределах. Поэтому при работе на углистом колчедане анализы выхлопного газа на кислород играют особо важную роль. Если, например, возросло содержание угля в колчедане, это может не отразиться на анализах газа перед Gloverом на SO_2 , зато это сразу будет замечено по недостатку кислорода в хвосте системы. В присутствии CO_2 электрические газоанализаторы не дают правильных результатов для SO_2 ; поэтому для автоматизации анализов на SO_2 перед Gloverом здесь пригодны лишь химические анализаторы.

Определяя на выхлопе кислород газоанализатором Орса, вместе с тем следует анализировать газ и на содержание CO_2 . Полезность этого анализа вытекает из следующего. Поскольку стехиометрически 1 мол O_2 соответствует 1 мол CO_2 , сумму $\text{O}_2 + \text{CO}_2$ на выхлопе можно считать приблизительно равной тому содержанию кислорода, которое

было бы в данном газе при отсутствии угля в колчедане. По этой цифре и по содержанию окислов азота на выходе можно, пользуясь номограммой на фиг. 32, определять расход HNO_3 с выхлопными газами на 1 т H_2SO_4 . Для большей точности при пересчете CO_2 на O_2 следует, учитывая расход O_2 на окисление водорода, умножить цифру содержания CO_2 на 1,15 (9).

Кроме того, анализ выхлопного газа на CO_2 и O_2 позволяет определять также размер подсосов постороннего воздуха, что по одному содержанию O_2 при работе на углистом колчедане сделать невозможно. Пример: в газе перед Gloverом найдено 9% $\text{SO}_2 + \text{SO}_3$, что по номограмме (фиг. 34,б) отвечает 5,68% O_2 на выходе. Пусть анализ на хвосте системы дал 2% CO_2 и 5,1% O_2 ; если бы колчедан не содержал угля, на выходе было бы $2 \cdot 1,15 + 5,1 = 7,4\%$ кислорода. Следовательно, подсос постороннего воздуха составляет по отношению к объему выхлопного газа:

$$\frac{7,4 - 5,68}{0,209 - 0,074} = 12,7\%.$$

Полезность анализа газа на CO_2 состоит еще и в том, что по этому анализу можно определить содержание углерода в колчедане. Если бы в примере выше не было подсосов, на выходе было бы:

$$\frac{2 \cdot 100}{100 - 12,7} = 2,3\% \text{ CO}_2$$

и содержание CO_2 в газе перед Gloverом равнялось бы:

$$\frac{2,3 \cdot (100 - 9 \cdot 1,5)}{100} = 2,0\%.$$

Если SO_2 и CO_2 в газе находятся в соотношении 9 : 2, это означает, что сера и углерод в колчедане находятся в соотношении:

$$(9 \cdot 32) : (2 \cdot 12) = 10 : 1,2,$$

т. е. если колчедан содержит 35% серы, в нем присутствует 4,2% углерода.

Из сказанного следует, что если при работе на углистом колчедане перед Gloverом определяется (желательно автоматически) крепость газа и на хвосте системы достаточно часто делаются анализы газа на O_2 и CO_2 , то этих данных вполне достаточно для полного контроля состава газа, а также для определения размера подсосов. В остальных точках системы анализы газа на O_2 и CO_2 не нужны (за исключением тех случаев, когда требуется найти места подсосов).

Газовые анализы в середине башенных систем

В башенных системах необходимо контролировать содержание SO_2 в конце продуцирующей зоны. Цель этих анализов — определить, насколько удовлетворительно и полно идет переработка SO_2 в головке системы. Повышенный проскок SO_2 здесь обычно ведет к повышенным потерям HNO_3 на выходе из-за недоокислений.

Обычно SO_2 в этой точке определяется по Рейх-Рашигу (с добавкой уксуснокислого патрия). Метод очень прост по выполнению, но из-за

высокого содержания окислов азота в башенных газах он всегда даст неверные (10) результаты (лиже истинных). Если допустить здесь медленное выполнение анализа, можно преуменьшить содержание SO_2 в газе после стабилизатора в несколько раз. Испо, что этот метод не должен применяться в контроле башенного процесса.

Для анализа газа на SO_2 в присутствии окислов азота достаточно надежным является упомянутый выше (8) метод эвакуированных колб, где SO_2 и окислы азота переводятся посредством H_2O_2 в H_2SO_4 и HNO_3 . После усреднения этого кислого раствора, к нему добавляется BaCl_2 , избыток которого определяется по разному: мы (Унихим) оттитровываем этот избыток хроматом калия в присутствии, в качестве индикатора, розоловой кислоты (11); Московский химико-технологический институт рекомендует применять для этого стеарат натрия в присутствии фенолфталеина. Из этих данных вычисляется не только процентное содержание SO_2 , но и суммарное содержание окислов азота в газе.

Колбовый анализ газа после продуцирующей зоны даст две важные цифры:— содержание окислов азота в газе и проскок SO_2 . В этом его большое достоинство. Правда, он не дает раздельного содержания NO_2 и NO , однако, если бы мы и знали степень окисления NO перед окислительным объемом, практически это давало бы очень мало: степень окисления NO в гей-люссаках продолжает меняться за счет восстановления N_2O_3 в NO (влияние проскока SO_2) и окисления NO в NO_2 . И лишь анализ выхлопного газа, суммируя одновременное действие всех этих реакций, может дать четкое указание на недостаточное или чрезмерное окисление NO в окислительном объеме.

Как часто следует делать колбовые анализы на SO_2 и $\text{NO}_2 + \text{NO}$ в конце продуцирующей зоны? Если весь процесс держится в норме (на выхлопе мало окислов азота, подсосы незначительны, газ нормальной крепости), можно обходиться и без этих анализов. Если же процесс нарушен и на хвосте системы появились большие количества NO , колбовые анализы на SO_2 должны делаться возможно чаще. Если крепость газа перед Gloverом в норме, такое нарушение режима обычно бывает результатом неудовлетворительного (по количеству или качеству) орошения башен. Колбовые анализы на SO_2 , делаемые в конце продуцирующей зоны, покажут, насколько меры, принимаемые к выправлению режима, достигают своей цели. Однако, об этом можно судить и по содержанию окислов азота на выхлопе.

Колбовым методом можно анализировать газ на SO_2 и $\text{NO}_2 + \text{NO}$ во всех остальных точках башенной системы. В голове системы эти анализы позволяют охарактеризовать переработку SO_2 и ход денитрации в каждой башне; в хвосте системы они могут служить для проверки показаний колориметров. Однако эти колбовые анализы могут делаться лишь эпизодически, а не в порядке повседневного контроля.

В целях большей точности колбового анализа, при небольшом содержании SO_2 в газе ($< 0,5\%$) следует употреблять растворы BaCl_2 и K_2CrO_4 с нормальностью не 0,1, а значительно меньшей. Э. Турхан произвел в Унихиме проверку этого метода с 0,025-н раство-

рами, при чем получены хорошие результаты. Установлено, что при титровании избытка BaCl_2 0,025-н раствором K_2CrO_4 , для заметного изменения окраски розоловой кислоты, всегда требуется некоторый избыток K_2CrO_4 ($\sim 0,6$ мл), что должно составлять постоянную поправку анализа (в сторону повышения содержания SO_2 в газе).

При всех достоинствах этого метода анализа, он все-таки является довольно сложным, требуя опытного исполнителя-аналитика. Необходимы дальнейшие поиски более простого и скорого метода анализа на SO_2 в присутствии окислов азота.

Анализ газа в середине системы на кислород следует делать лишь с целью отыскания места подсоса постороннего воздуха. Повседневное проведение этих анализов бесполезно. Производи эти анализы в приборе Орса, не следует забывать, что в присутствии SO_2 и окислов азота здесь возможны значительные расхождения и неточности из-за того, что до самого момента поглощения кислых газов щелочью в приборе идут реакции окисления NO и SO_2 , на что, в зависимости от быстроты проведения анализа, расходуется разное количество кислорода.

Замер орошения башен

Постоянное, равномерное орошение башен является обязательным условием хорошей, стабильной работы системы. Перебой или недостаток орошения особенно вреден для продуцирующих башен; при этом неизбежно происходит сдвиг переработки SO_2 к хвосту системы и возрастают потери NO на выходе. Таким образом, замер орошения башен является очень важным звеном контроля в башенных системах, особенно при интенсивной их работе.

Замерять орошение можно с одинаковым успехом наверху башен и внизу: всякое изменение орошения наверху уже через несколько минут сказывается у выхода кислоты из башни. Объем протекающей кислоты обычно замеряется по высоте слоя жидкости при ее истечении через калиброванное отверстие в боковой стенке или дне прибора. В кислотомере Шишелова нет непосредственного замера высоты слоя кислоты; там по тягомеру отсчитывается давление, оказываемое этим слоем жидкости на замкнутый объем воздуха. Это делает прибор более чувствительным и позволяет производить отсчеты по нему на некотором расстоянии, хотя в то же время прибор из-за этого несколько усложняется. Для установки колориметров Шишелова необходима высота по меньшей мере 1 м. Истечение кислоты через дно прибора должно происходить в среду с атмосферным давлением. Из-за отсутствия запаса высоты, на некоторых системах эти приборы не могли найти себе применение. По этой же причине их обычно не удается поместить внизу башен, хотя персонал, контролирующий работу насосов, находится именно здесь, а не наверху башен. Во всех остальных отношениях кислотомеры Шишелова заслуживают вполне положительной оценки.

Большой простотой отличается замер орошения башен по методу водослива, практикуемый в заводских работах Унихима (12) с 1932 г. В жолоб, по которому движется кислота, вставляется поперечная свинцовая или железная перегородка-диафрагма, с прямоугольным вертикальным вырезом определенной ширины. Для правильной ра-

боты кислотомера водослив не должен быть затоплен, для чего диафрагму лучше всего устанавливать перед отверстием в жолобе, так чтобы кислота сразу же после водослива уходила вниз. Расход жидкости определяется по высоте слоя кислоты перед диафрагмой. Чем выше этот слой, тем точнее замер. Вполне удовлетворительная точность замера ($\pm 5\%$) достигается при высоте 10—20 см, которую можно иметь в любом жолобе. Для грубых замеров достаточна даже высота 5 см.

Несложность расчета и изготовления диафрагм, легкость установки, дешевизна прибора и безотказность работы делают этот метод замера орошения весьма удобным для заводской практики. Там где по недостатку высоты установка более сложных замеров затруднена, применение диафрагм дает легкое решение задачи. На большинстве уральских заводов этим путем производится замер орошения всех ба-

шен.

Расчет диафрагмы ведется по формуле:

$$Q = 3600 m b \sqrt{2gh^3},$$

где Q — расход кислоты (в $м^3/час$);

b — ширина прямоугольной щели (в $м$);

g — ускорение силы тяжести ($9,81 м/сек^2$);

h — высота слоя жидкости (в $м$);

m — коэффициент равный, по наблюдениям Е. Юшманова $\sim 0,45$.

Для определения размеров диафрагм, в табл. 47 приведены данные о зависимости между Q , b и h . При прямоугольном профиле щели шкала имеет не линейный характер, что однако несколько не мешает правильным отсчетам по ней и в то же время не допускает переполнения жолоба в случае внезапного увеличения потока кислоты (например, в случае останова системы). При желании щель может быть сделана такой, что расход жидкости и высота слоя будут связаны ли-

Таблица 47

Ширина щели b (в см)	Расход жидкости Q (в $м^3/час$)					
	при высоте слоя h (в см)					
	5	8	10	12	15	20
1	0,8	1,63	2,25	3,0	4,18	6,45
2	1,6	8,26	4,55	6,0	8,3	12,9
3	2,4	4,89	6,80	9,0	12,5	19,3
5	4,0	8,2	11,3	15,0	20,9	32,3
10	8,0	16,3	22,6	30,0	41,8	64,5
15	12,0	24,5	33,9	45,0	62,7	96,8
20	16,1	32,6	45,5	60,0	83,5	129

нейной зависимостью. Шкала наносится (выбивается или павершивается) на диафрагме со стороны притока кислоты, что сразу дает отсчет орошения в $м^3/час$. При соединив к жолобу перед диафрагмой мерное стекло, можно производить отсчет не по диафрагме, а по уровню кислоты в этом стекле. Наконец, к диафрагме можно припаять карман со стороны напора и поместить в него поплавок с указателем уровня кислоты перед диафрагмой. Это позволит це-

ховому персоналу видеть замеры орошения на расстоянии нескольких метров, не наклоняясь к диафрагме. Устройство подобных по-

плавков может быть без особого труда дополнено таким приспособлением, при помощи которого уменьшение орошения в известный момент приводило бы к замыканию реле и к подаче звукового и светового сигнала.

Такая несложная сигнализация, доступная по выполнению для любого завода, принесет огромную пользу, так как она значительно улучшит контроль и наблюдение за исправным орошением башен. В повседневной работе башенных систем, где главное внимание должно быть обращено на стабильность режима, эти сигналы могут быть даже более полезны, чем сам по себе точный замер орошения, производимый периодически (например 1 раз в 1—2 часа). Это будет особо полезно для продуцирующих башен, где его и следует в первую очередь осуществить.

Анализ жидкой фазы

На башенных системах обычно каждые два часа берется проба всех кислот (вход и выход), при чем определяются их температура, плотность (в градусах Боме) и нитрозность (титрование KMnO_4). Нередко эти несложные операции выполняются самими рабочими. Делать их чаще, чем через 2 часа, едва ли имеет смысл, поскольку контроль башенного процесса базируется в первую очередь на газовом анализе. Более частый контроль нужен лишь для плотности кислот, вытекающих из продуцирующих башен, так как по нему ведется дозировка воды в эти башни. Здесь был бы весьма полезен непрерывный автоматический контроль плотности (с точностью $\pm 0,1^\circ \text{Be}$), разработку которого надо поставить в порядок дня. Хорошо оборудованные системы должны быть снабжены хотя бы самыми простыми указателями расхода воды на каждую башню, например, в виде сосудов с калиброванным отверстием в дне и с водомерным стеклом.

Замер газового потока и сопротивления башен

В систему повседневного контроля должны входить еще ежесменные замеры тяги по системе, с занесением в журнал не только данных об этих замерах, но и вычисленных отсюда величин сопротивления каждой башни.

В хорошо контролируемых системах обязательно должен фиксироваться объем газа, проходящего через систему в единицу времени. Вместе с данными о составе газа, эта цифра дает производительность системы в любой данный момент. Кроме того, отсюда можно определить, почему возросло сопротивление башни — вследствие ее засорения или из-за увеличения объема (и скорости) газового потока. Трубки типа Пито, в виду невысоких скоростей в газоходах, здесь непригодны. Острые диафрагмы применимы, но создают высокое сопротивление. Весьма удобен и экономичен и смысле потери напора метод замера газового потока в трубе Вентури; последнюю нетрудно устроить в любом прямолинейном газоходе. По нашему предложению, такой замер газа принят Главхимпромом к реализации на некоторых башенных системах. В практике Унихима был случай, когда для подобного замера газового потока с успехом был использован диффузор вентилятора (5).

Для этой же цели можно взять любой достаточно длинный газоход (с коленами или без них), который по условиям эксплуатации не может засоряться, и при помощи дифференциального манометра (для большей точности—наклонного) замерять в нем перепад статического давления. Объем газа, проходящего через газоход, пропорционален корню квадратному из показаний манометра. Определив сначала из данных о производительности системы значение коэффициента пропорциональности, в дальнейшем можно этим путем достаточно правильно определять объем газа, проходящего через систему, а с учетом температуры и абсолютного давления этого газа — и производительность системы.

Такова рациональная схема контроля башенного процесса, отличающаяся от обычного контроля более тесной его увязкой с ходом технологического процесса.

Основой современного контроля башенного процесса должны быть признаны газовый анализ (в значительной своей части—экспрессный и автоматический) и замер орошения башен с сигнализацией о нарушении режима. Применение этой схемы контроля не связано с увеличением в цехе штата аналитиков.

Литература

1. Берль-Дунге. Справочник по основной хим. промышл. Химтеорет., 1937.
2. И. Н. Кузьминых и Э. Я. Турхан. Авт. свид. № 46899. «Вестн. Ком. изобр.» 1936, № 5, 93.
3. И. Н. Кузьминых, Э. Я. Турхан и А. А. Попова. «Зав. лабор.», 1936, № 4, 418.
4. И. Н. Кузьминых и Э. Я. Турхан. «Зав. лабор.», 1937, № 8, 1002—1006.
5. И. Н. Кузьминых, Э. Я. Турхан и Е. В. Юшманов. «Ж. хим. пром.», 1936, № 22, 1341.
6. А. И. Сенгери Е. Л. Кричевская. «Зав. лабор.», 1938, № 5, 606.
7. И. Н. Кузьминых, Производство серной кислоты, 1937, стр. 163.
8. Э. Я. Турхан. «Зав. лабор.», 1936, № 12, 1147.
9. И. Н. Кузьминых. «Химстрой», 1934, № 3.
10. Woisin, Z. angew. Chem. 1930, № 43, 293.
11. Назаренко. «Зав. лабор.», 1935, № 5.
12. Е. В. Юшманов. «Ж. хим. пром.», 1933, № 5, 54.

И. КУЗЬМИНЫХ

ГЛАВА IX

СХЕМА БАШЕННОЙ СИСТЕМЫ СО СЪЕМОМ $\sim 250 \text{ кг/м}^2$

В предыдущих главах охарактеризован ряд технических мероприятий, ведущих к усовершенствованию башенного процесса и к интенсификации различных стадий технологического процесса. Подавляющее большинство этих методов настолько обосновано теоретически и экс-

* Этому вопросу посвящены специальный раздел в книге Кузьминых «Производство серной кислоты», 1937 (стр. 496 — 500) и статья автора в газ. «Техника» за 12 августа 1937 г. Здесь дается дальнейшая трактовка тех же идей.

периментально, что они без всяких сомнений должны найти себе широкое применение в заводской практике, а это позволяет с наименьшими трудностями и затратами далее поднять сѣм на действующих системах.

Резервы башенного способа, вскрытые советской наукой, поистине огромны. Однако не эмпирический подход к делу и не искания наощупь, а лишь углубленный, научный анализ технологического процесса и настойчивое выполнение указаний теории позволят поставить эти резервы на службу народному хозяйству и поднять сернокислотное производство на новую ступень.

Если все известные нам в настоящее время методы усовершенствования башенного способа собрать в единый комплекс, это и будет наиболее рациональным решением задачи о высокоинтенсивной башенной системе. Наша техника сейчас располагает научно обоснованными данными к тому, чтобы строить в дальнейшем компактные башенные системы, рассчитанные на сѣм 250 кг/м^3 и выше. По остальным показателям новая система также оставит за собой современные системы далеко позади: она может быть сконструирована почти без применения свинца; поверхность кислотных холодильников, вместо обычных 10 м^2 , может быть сокращена до 3 м^2 на суточную тонну продукции; кислотооборот, обычно равный 65—70-кратному, может быть сокращен вдвое. Наконец, несмотря на весьма высокий сѣм, мы располагаем вполне четкими указаниями теории о том, чтобы освоить этот сѣм при расходе HNO_3 порядка $\sim 10 \text{ кг/т}$.

Каждый из методов, которые впадутся в основу новой схемы, в отдельности достаточно изучен и обоснован. Поэтому схема, высокоинтенсивной системы, которая излагается ниже, вполне реальна; она исходит из современного аппаратурного оформления башенного способа и сводится лишь к глубокой его рационализации. Новейшие идеи в области нитрозного процесса, которые находятся пока еще в стадии изучения (барботажа, применение давлений, замена башен другими аппаратами, обогащенный кислородом газ и т. п.) умышленно не учтены нами в новой схеме с той же целью, чтобы излагаемая ниже схема была пригодна для немедленного претворения в жизнь. При проектировании новых систем пока еще нельзя ориентироваться на эти новейшие методы, которые хотя и обещают радикально изменить лицо нитрозного процесса, но они еще не прошли всех необходимых стадий изучения. Вместе с тем было бы непозволительным консерватизмом проектировать в настоящее время новые системы, копируя современную, далекую от совершенства практику башенного процесса. Излагаемая далее схема башенной системы на то и рассчитана, чтобы удовлетворить запросы нашей растущей промышленности.

Как обеспечить высокий сѣм?

В новой схеме должны найти себе отражение все методы, которые улучшают ход башенного процесса в той или иной его стадии, а именно:

1) Предварительная подготовка окислов азота к абсорбции, путем устройства на грани между продуцирующей и абсорбционной зонами регулируемого окислительного объема; по сравнению с обычным башенным процессом, это дает уско-

рение абсорбции окислов азота, а вместе с тем и сокращение потребной поверхности насадки (и объема) башен Гей-Люссака в 3 раза. Для успешной подготовки окислов азота необходима возможно более высокая нитрозность газа и возможно меньший проскок SO_2 , т. е. продуцирующая зона должна полно перерабатывать SO_2 , но не абсорбировать окислов азота. Тем самым между продуцирующей и абсорбционной зонами устанавливается резкая грань — в отличие от обычного процесса, где широко практикуется совмещение процессов (в гей-люссаках — абсорбции N_2O_5 и окисления NO в стабилизаторе — переработки SO_2 и абсорбции N_2O_5). Выше приведено достаточно доказательств тому, что подобное совмещение разнородных процессов нередко является для дела вредным. Поскольку продуцирующая и абсорбционная зоны будут аппаратно разграничены, вопрос об интенсификации каждой из этих зон должен рассматриваться отдельно; это вытекает и из того, что в каждой зоне применяются свои методы интенсификации.

2) Высокая нитрозность газов (иначе говоря, высокий азотооборот), что интенсифицирует и работу головы системы, и работу окислительного объема. В существующих системах, где съем сравнительно невелик и, кроме того, широко применяется свинец, следует избегать чрезмерного повышения азотооборота; это даст сдвиг процесса к голове системы и вызывает преждевременную абсорбцию N_2O_5 , что в свою очередь замедляет и ухудшает подготовку остальной части окислов азота к абсорбции. В новой схеме с целью обеспечить высокий съем, следует ориентироваться на возможно более высокий азотооборот, минимум 300 кг HNO_3 на 1 т H_2SO_4 .

Этот фактор непосредственно связан с конструктивным оформлением системы, в частности с распределением объема между башнями продуцирующей зоны. Как указано ниже, при большом объеме стабилизатора может быть достигнуто такое положение, что фактическая нитрозность газов будет значительно превышать нитрозность, вычисляемую по азотообороту до стабилизатора, поскольку в одной половине этой башни может идти денитрация, а в другой части — обратная абсорбция тех же окислов азота.

3) Высокая нитрозность орошающей кислоты в голове системы — порядка 5% HNO_3 . Замена свинца черными металлами, которые противостоят коррозии тем лучше, чем выше нитрозность, и герметизация всей кислотной посуды и коммуникации позволят работать с любой нитрозностью.

4) Горячий режим орошения всей продуцирующей зоны — порядка 50—60°, что резко усилит реакцию между SO_2 и нитрозой, обеспечит высокий азотооборот и позволит уменьшить потребный объем продуцирующей зоны на 1 т H_2SO_4 .

5) Пониженная крепость нитрозы в стабилизаторе — порядка 56—57° Вé, что, наряду с высокой нитрозностью и повышенной температурой, обеспечит исключительно благоприятные условия для доработки SO_2 и одновременно воспрепятствует преждевременной абсорбции N_2O_5 .

6) Орошение хвоста системы холодной кислотой с наименьшим содержанием окислов азота. Нитрозность порядка 0,5% HNO_3 при крепости кислоты 58,7—59° Вé и температуре 30° С в состоянии обеспечить весьма успешную

и полную абсорбцию окислов азота, если, конечно, они точно подготовлены к поглощению и не содержат ни избытка NO_2 , ни избытка NO .

7) Прimenение в гей-люссаках повышенных скоростей газа, порядка 0,5—0,8 м/сек, вместо обычных 0,12—0,2 м/сек, что при повышении линейной скорости газа в 3—5 раз интенсифицирует абсорбцию и дает сокращение объема гей-люссаков в 2,4—3,6 раза. Вместе с подготовкой окислов азота, которая сама по себе интенсифицирует абсорбцию в 3 раза, это даст сокращение абсорбционного объема в 7—11 раз (по сравнению с обычным объемом гей-люссаков, который при сьеме 30 кг/м³ равен ~ 25 м³/т).

8) Рациональный подбор насадки, в частности — переход в гей-люссаках на насадку с более развитой поверхностью. Если, вместо обычного кускового 75-мм кварца (удельная поверхность 42 м²/м³), посадить гей-люссаки более мелким кварцем или кольцами Рашига (50 × 50 мм, поверхность 110 м²/м³), это позволит далее значительно сократить потребный объем гей-люссаков на 1 т H_2SO_4 . В голове системы также должна применяться насадка с возможно большей удельной поверхностью.

9) Оптимальная крепость газа, при работе на обычном колчедане — порядка 9% $\text{SO}_2 + \text{SO}_3$. Если имеется возможность подать в систему более крепкий газ, это может оказаться полезным: тем самым была бы усилена денитрация и повышен азотооборот. В этом случае необходимое количество воздуха (для доведения состава газа до оптимума) можно было бы подсасывать в систему перед стабилизатором. Такой режим работы практиковался в 1936 г. на одном из Ленинградских заводов.

Все эти методы не представляют собой ничего слишком нового; с ними встречаются в своей практике все, кто имеет дело с башенным процессом. Тем не менее рациональное сочетание всех этих методов, наряду с целесообразным аппаратным оформлением, открывает путь к достижению сьема 250 кг/м³.

Схема высокоинтенсивной системы

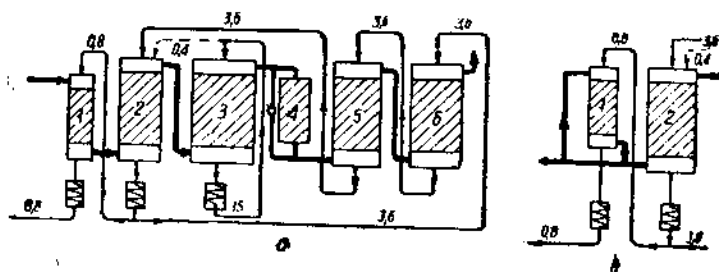
Чем меньше башен будет в системе, тем лучше, тем дешевле обойдется эта система и при монтаже, и в эксплуатации. Выше однако отмечено, что чрезмерное сокращение числа башен (путем совмещения разнородных функций) оказывается для дела вредным. Минимальное количество башен в системе определяется числом тех разнородных функций, которые в интересах дела следует распределить по отдельным аппаратам. В первом приближении этих функций три: 1) переработка SO_2 , 2) подготовка окислов и 3) абсорбция N_2O_5 .

Продукционная зона однако никак не может быть представлена одной башней, так как для интенсивного процесса переработки SO_2 необходимо по всей высоте башни иметь высокую нитрозность кислоты, а для подачи на хвост системы и особенно для выпуска в качестве продукции пужна, наоборот, мало нитрозная кислота. Значит, кроме башни-стабилизатора, где могут быть созданы наиболее благоприятные условия для переработки SO_2 , продуцирующая зона должна иметь по меньшей мере еще одну башню — гловер для питания хвоста системы денитрированной кислотой. Если эта же башня будет выдавать

и продукцию, такое совмещение функций тоже окажется нерациональным: для того чтобы получить стандартную кислоту (с 0,03% HNO_3), Glover должен орошаться небольшим количеством нитрозы ($2,5-3 \text{ м}^3/\text{м}$), часть которой ($0,8 \text{ м}^3/\text{м}$) уйдет в продукцию и лишь $1,7-2,2 \text{ м}^3$ попадут на гей-люссаки, что, во-первых, явно недостаточно и, во-вторых, будет означать недогруз Glover в отношении переработки SO_2 . Этот же Glover может проденитрировать до 0,3—0,5% HNO_3 не $2-3 \text{ м}^3/\text{м}$, а значительно больше нитрозы, в результате чего увеличится переработка SO_2 в Glover и повысится нитрозность газа, обуславливаемая денитрацией в этой башне.

Это противоречие преодолевается в обычной практике таким образом, что Glover работает часть времени «на продукцию» (с небольшим орошением), а остальное время он орошается более обильно, но вытекающая из него кислота содержит значительный остаток N_2O_5 . Однако то, что возможно при небольшом съеме, нельзя допустить при съеме $250 \text{ кг}/\text{м}^3$. Там процесс должен протекать стабильно, без каких-либо колебаний. Поэтому окончательную денитрацию продукционной кислоты и питание гей-люссаков малонитрозной кислотой следует возложить на два разных аппарата. Таким образом, продуцирующая зона интенсивной системы должна включать 3 башни — денитратор, Glover и стабилизатор. Абсорбционная зона может быть оформлена в виде одной или двух башен Гей-Люссака. В целях большей надежности работы, мы считаем необходимым разбить абсорбционный объем на 2 башни, с соответствующим уменьшением их по высоте. В случае, если орошение одного из гей-люссаков ухудшится, другая башня послужит в это время защитой от чрезмерных потерь HNO_3 .

Все это заставляет иметь в интенсивной системе 5 башен с насадкой и плюс к тому полный неорошаемый окислительный объем любой формы (башня, лежащий цилиндр, газоход и т. п.), который включается, с целью регулировки, в шунт по отношению к газоходу, идущему от стабилизатора к первому гей-люссаку. Схема такой системы приведена на фиг. 35 в двух вариантах — с отмывкой пыли



Фиг. 35. Схема высокоинтенсивной башенной системы (с отмывкой пыли из газа и без нее); цифрами указан объем, кислот (в $\text{м}^3/\text{м}$).

из газа в первой башне и без нее. По первому варианту схемы газ полностью проходит через денитратор, что обеспечивает отмывку пыли из газа в первой башне и отвод ее из системы с продукционной кислотой. Тем самым вся аппаратура интенсивной системы — и башни, и холодильники, и сборники — поддерживается в чистоте, а это в свою

очередь позволит работать без промывок башен водой. Кроме того, это позволит при сооружении башен широко применять железо, которое в зоне гей-люссаков не нуждается даже в футеровке. Недопущение грязи в общий цикл орошения облегчит также и работу холодильников, во первых, за счет поддержания в чистоте теплообменной поверхности и, во вторых, за счет того, что для чистой кислоты имеется больше возможностей сконструировать из чугуна и железа холодильник с высоким коэффициентом теплопередачи. Возникающие при этом у конструкторов затруднения всегда связаны с тем, что кислота выделяет в холодильниках осадок грязи, и потому далеко не всякая конструкция (например оросительные холодильники) является здесь применимой.

По второму варианту схемы (см. фиг. 35) через денитратор идет лишь часть газа, что вполне обеспечивает интересы денитрации продукционной кислоты. Остальная масса газа поступает прямо в Glover. Пыль, приносимая с газом, попадает при этом в общий цикл орошения, что может вести к загрязнению аппаратуры со всеми вытекающими отсюда следствиями. При хорошей газоочистке и при заполнении всех башен кольцевой насадкой, забивки насадки здесь можно избежать, но загрязнение холодильного отделения и всей кислотной коммуникации является неизбежным. С этой точки зрения более надежен первый вариант схемы, по которому весь газ идет через денитратор.

Продукцирующая зона башенных систем уже сегодня, без применения особых новшеств, доведена на отдельных заводах до 4 м^3 на 1 т H_2SO_4 в сутки. Ее можно даже сократить, как минимум, вдвое (т. е. до $2 \text{ м}^3/\text{т}$) за счет того, что большая часть продукционного объема будет отведена под стабилизатор, который и явится главным наиболее ответственным кислотообразующим аппаратом в системе. В этой башне могут быть обеспечены все наиболее благоприятные условия для чрезвычайно интенсивного хода переработки SO_2 . Эти условия: высокая нитрозность орошающей кислоты ($\sim 5\%$ HNO_2 , а может быть и выше) и пониженная крепость ($56-57^\circ \text{Be}$), повышенная температура ($50-55^\circ \text{C}$ на входе, $75-80^\circ \text{C}$ на выходе) и обильное орошение этой башни ($12-15 \text{ м}^3/\text{т}$). Все это вполне можно осуществить в стабилизаторе, орошая его в основном на себя. Переработка SO_2 в таком стабилизаторе ускорится, по сравнению с обычными условиями работы башенных систем, минимум в 5 раз, что не только обеспечит сжатие продукцирующей зоны до $2 \text{ м}^3/\text{т}$, но позволит при необходимости и далее значительно перекрыть эту норму.

Стабилизатор должен работать в условиях противотока. Это будет способствовать снижению температуры газа в верхней части башни и тем самым содействовать окислению NO в NO_2 . Пониженная крепость по Боме и высокая нитрозность орошающей кислоты, а отсюда — высокая упругость окислов азота над нитрозой, приведут к тому, что в башне не только пойдет чрезвычайно бурный процесс переработки SO_2 , но вместе с тем на выходе из верхней части башни окислы азота будут в значительной мере (процентов на 40) окислены в NO_2 . После того как эту первоначальную подготовку окислов азота к абсорбции примет на себя стабилизатор, вслед за ним достаточно иметь небольшой регулируемый окислительный объем,

который обеспечит уже окончательную, точную подготовку окислов азота. При азотообороте 300 кг HNO_3 на 1 т H_2SO_4 , газы в зоне подготовки будут содержать ~4,5% окислов азота, что вместе с окислением NO на 40% в стабилизаторе, позволит обойтись окислительным объемом 0,5 м³ на 1 т H_2SO_4 в сутки.

Расчетами можно показать, что при линейной скорости газа в башнях Гей-Люссака 0,6—0,7 м/сек даже при крупнукусковой 75-мм насадке можно обойтись объемом 2,5 м³/т, если окислы азота точно подготовлены к поглощению. Фактически этот объем заключает в себе значительный запас: судя по последним опытам Унихима с различными насадками, коэффициент скорости абсорбции, принимаемый равным 12—15 г N_2O_5 (на 1 м³ в час на 1 мм рт. ст.) в действительности достигает цифры 20 (и выше). Следовательно если даже оставить в качестве насадки 75-мм кварц, можно свести абсорбционный объем к цифре 2 м³/т, а если перейти к насадке из 50-мм кварца или к кольцам 50×50-мм, то можно далее снизить абсорбционный объем на одну треть или даже на половину. Таким образом абсорбционная зона башенной системы может занимать объем 1,5—2 м³/т и иметь еще при этом некоторый запас поверхности. Вместе с окислительным объемом это составит 2—2,5 м³/т. Прибавив сюда 2 м³/т продуцирующей зоны, получаем общий объем системы 4—4,5 м³/т, что соответствует съему 225—250 кг/м³.

Для того чтобы в крайне небольшом объеме гей-люссаков могла быть произведена полная абсорбция окислов азота, нужна исключительно высокая точность подготовки окислов азота к поглощению. Как видно из номограммы (фиг. 32), при начальной крепости газа 9% каждая сотая доля процента окислов азота в выходном газе означает потерю 0,7 кг HNO_3 на тонну продукции. Задача — точно окислять NO в N_2O_5 — может быть разрешена лишь автоматизацией регулировки окислительного объема. Такой автомат, работающий в сочетании с колориметром, разработан в Унихиме; в конце 1938 г. этот прибор был направлен для испытаний на завод. Если автомат-регулятор без помощи человеческих рук и без малейшего опоздания будет менять настройку окислительного объема, окислы азота всегда будут наилучшим образом подготовлены к поглощению. Колориметр, по показаниям которого пойдет автоматическая регулировка окислителя, будет расположен после первого гей-люссака. Это позволит менять настройку окислителя без опоздания, так как для перехода от одной настройки к другой здесь будет достаточно времени необходимого для прохождения газа через первый гей-люссак. Объем последнего составит ~1 м³ на 1 т H_2SO_4 в сутки; следовательно изменение настройки окислителя здесь может быть обеспечено через каждые 20—30 сек. Автоматическая подготовка окислов азота к абсорбции и явится той мерой, которая обеспечит сохранение расхода HNO_3 на низком уровне при весьма высоком съеме и незначительном объеме гей-люссаков.

Новые системы должны строиться почти без применения свинца. Все башни могут иметь железные кожухи, при чем в футеровке нуждаются лишь головные башни. Потолки этих башен могут быть из кислотоупорного железо-бетона. Чем кислота питрознее, тем меньше она гравит железо и чугун; для свинца, наоборот, высокая пнтроз-

ность губительна. Это создает особо благоприятные условия для применения черных металлов в интенсивном башенном процессе. Холодильники и кислотопроводы должны монтироваться также из железа и чугуна. Вся кислотная посуда и коммуникация тщательно герметизируются (по примеру контактных систем).

Для того чтобы сопротивление системы не было чрезмерным, высоту башен с обычных 18 м можно уменьшить процентов на 30%. Сообразно с этим уменьшатся затраты на здание и на перекачку кислот. За исключением первых двух башен, систему можно располагать вне здания. Касаясь применения узких башен в голове системы, отметим, что расчеты на их сопротивление по известным формулам (Цейсберга и др.) для горячих башен с кольцевой насадкой дают весьма ошибочные результаты. Например, башня-денитратор одного из заводов по расчету должна была иметь сопротивление 65 мм, фактически же оно оказалось равным всего лишь 6 мм.

Рациональная схема орошения

В отличие от современных весьма громоздких и довольно путаных схем орошения, будущие интенсивные башенные системы должны иметь очень простую, логичную и крайне экономную схему орошения. Как видно из фиг. 35, по существу это — схема орошения камерных систем, дополненная (взамен камер) орошаемым на себя стабилизатором. В остальных башнях орошение на себя исключается. Нитроза из гей-люссака без охлаждения идет полностью на Glover. Тщательно — до 30—35°C — охлаждается лишь Gloverная кислота, идущая на последний гей-люсак.

Как видно из схемы, на денитратор должна подаваться малонитрозная кислота (0,3—0,5% HNO_3) из Gloverа.

С целью уменьшить охлаждение газа в денитраторе, в первом варианте схемы, где весь газ идет через первую башню, в первой башне предусмотрен параллельный ток газа и кислоты (фиг. 35 а). К этому побуждают следующие мотивы. Составив тепловой баланс (2) любого Gloverа, можно видеть, что в первой башне всегда получается избыток тепла, который или вызывает уварку кислоты, или требует подачи воды, на испарение которой и уходит это избыточное тепло. Если первая башня работает в условиях противотока, газ сверху встречает сравнительно холодную кислоту и полнее отдает ей свое тепло, нежели при параллельном токе газа и жидкости, где газ перед выходом из башни соприкасается с горячей кислотой и это мешает его чрезмерному охлаждению.

Если кислота внизу башни будет иметь температуру порядка 130—140°C, можно ожидать, что при прямотоке температура газа на выходе из башни будет порядка 170—180°C. А это очень желательно в целях обеспечения денитрации в Gloverе. Поскольку газ, уходя при 175°C, оставит в денитраторе меньше тепла, понадобится меньше воды для того, чтобы израсходовать избыток тепла в башне, и, таким образом, газ войдет во вторую башню с меньшим содержанием паров воды, нежели при противотоке в денитраторе. При слишком высокой влажности газа, во второй башне может начаться разбавление орошающей кислоты, хотя подача воды на нее и будет совсем пре-

кращена. Подобное явление нам пришлось наблюдать на одном заводе при испытаниях грязного цикла орошения; как видно из табл. 31, кислота во втором Gloverе несколько расслаблялась — на $0,3^\circ \text{Вé}$, хотя вода на башню совсем не подавалась. Это происходило за счет: 1) испарения в первой башне большого количества воды и 2) чрезмерного понижения там температуры газа (до 105°C), после чего газ уже не мог уваривать кислоту во второй башне.

Избыток тепла в первой башне особенно даст о себе знать, когда на орошение денитратора будет поступать только продукция ($0,8 \text{ м}^3$ на $1 \text{ т H}_2\text{SO}_4$). При 9-процентном газе на $1 \text{ т H}_2\text{SO}_4$ в систему поступает газа $\sim 2600 \text{ м}^3$ ($0^\circ, 760 \text{ мм}$), и если этот газ будет охлаждаться в денитраторе на 200°C (с 300 до 100°C), то это даст приход тепла, равный:

$$2600 \cdot 200 \cdot 0,33 = 170 \text{ тыс. ккал/т.}$$

При теплоемкости горячей кислоты $\sim 0,5$, одно это должно было бы нагреть кислоту на:

$$\frac{170000}{0,8 \cdot 1000 \cdot 1,76 \cdot 0,5} = \sim 252^\circ \text{C.}$$

а в башне еще выделяется тепло реакции образования H_2SO_4 . Температура кислоты в первой башне фактически поднимается не на 250 , а лишь на $90-100^\circ \text{C}$. Это означает, что часть тепла — около 100 тыс. ккал/т — здесь пойдет на испарение воды, специально подаваемой в башню во избежание уварки кислоты. Расход воды составит:

$$100000 : 630 = 160 \text{ кг/т,}$$

откуда получается $\sim 200 \text{ м}^3$ паров воды ($0^\circ, 760 \text{ мм}$).

Влажность газа в башне должна при этом возрасти на:

$$\frac{300 \cdot 100}{200 + 2600} = 7,1\%.$$

и если газ пришел в систему с влажностью 1% , то содержание в нем влаги на выходе из денитратора будет равно по объему 8% . Ясно, что ожидать от такого газа уварки кислоты во второй башне не приходится.

Если же в первой башне создать прямоток газа и кислоты, газ будет охлаждаться в денитраторе не на 200°C , а лишь на $300-175 = 125^\circ \text{C}$ и избыток тепла, который надо будет расходовать на испарение воды, соответственно уменьшится до $\sim 35 \text{ тыс. ккал/т}$. Подача воды здесь составит $\sim 55 \text{ кг/т}$, а влажность газа на выходе из денитратора получится равной $\sim 3,5\%$, что делает вполне возможной уварку кислоты во второй башне и во всяком случае исключает возможность конденсации влаги в Gloverе. Поскольку температура газа при входе в Glover будет в этом случае $\sim 175^\circ \text{C}$ и башня будет работать в условиях противотока, здесь можно не опасаться конденсации паров воды и получать на выходе из башни кислоту желаемой крепости ($\sim 59^\circ \text{Вé}$).

При подаче в денитратор части газа (фиг. 35 е) все эти опасения отпадают; минимум половина газа поступает при этом прямо в Glover, имея высокую температуру. Остальная часть газа (из денитратора) поступит сюда охлажденной до $\sim 90^\circ \text{C}$ (при противотоке в первой башне) или до $\sim 130^\circ \text{C}$ (при прямотоке). И в этом варианте денитратор лучше иметь работающим в условиях прямотока.

Ухудшения денитрации в первой башне от этого едва ли следует ожидать, так как при подаче на денитратор кислоты из Glover с 0,3—0,5% HNO_3 можно во всех случаях рассчитывать на полную денитрацию. Газ из денитратора будет содержать всего лишь 0,06—0,1 % окислов азота, и благодаря высокой концентрации SO_2 и высокой температуре газа, все эти окислы будут представлять собой NO , которая не может затруднять денитрацию даже при некотором закреплении кислоты в денитраторе. Процент переработки SO_2 в денитраторе при таком орошении составит всего лишь 1—2 %. Этот процент был бы гораздо выше при подаче на денитратор крепкой нитрозы с 5 % HNO_3 . Этого однако не следует делать, чтобы не затруднять денитрацию в первой башне и не увеличивать тем самым размеры денитратора.

Попутно заметим, что при технологических расчетах нередко влажность газа на выходе из Gloverов считают по упругости паров воды над орошающей кислотой. Это неверно; газы из Gloverов всегда уносят с собой гораздо больше паров воды, нежели это следует из данных статистики. На работу любого заводского аппарата огромное влияние оказывает кинетика происходящих там процессов. Влажность газов из Gloverов получается высокой потому, что абсорбция паров воды кислотой идет с ограниченной скоростью. Упругость паров воды над кислотой 57,5—59° Вё при 50°C равна 3—4 мм рт. ст., т. е. по условиям статистики уходящие из башни газы при противотоке должны были бы содержать всего лишь 0,5 % паров воды. Приведенные выше подсчеты говорят, что влажность газов из первой башни может достигать 7—8 %, а иногда и 10 %. Факты из заводской практики говорят о том же. Например, Б. Везер (3) указывает, что сернистый газ, полученный сжиганием H_2S (с влажностью 7—8 %), при прохождении через Glover не оставил в нем своей влаги, хотя температура газа перед Gloverом равнялась лишь 250°C. По П. Перришу и Ф. Снеллингу (4), 8-процентный сернистый газ с 6,1 % влаги, получаемый при сжигании влажной газочистительной массы, еще способен производить уварку кислоты в башне Gloverа.

В схеме орошения (Фиг. 35) имеется две крепких нитрозы с 5 % HNO_3 , которые идут: одна — на Glover, другая — на стабилизатор; они различаются своей крепостью (59° и 56—57° Вё.) Принятые выше меры к повышению температуры газа перед второй башней, высокая концентрация SO_2 в газе, повышенная температура нитрозы, поступающей на Glover, — все эти меры обеспечивают достаточно интенсивный ход денитрации в Gloverе и позволяют рассчитывать на то, что вытекающая из Gloverа кислота будет содержать не больше 0,3—0,5 % HNO_3 . Для того, чтобы обеспечить азотооборот 300 кг HNO_3 на 1 т H_2SO_4 , на Glover следует подавать 5-процентную нитрозу в количестве, равном:

$$\frac{300 \cdot 100}{1000 \cdot 1,67 \cdot (5-0,5)} = 4 \text{ м}^3 \text{ на } 1 \text{ т } \text{H}_2\text{SO}_4,$$

из которых ~ 0,4 м³ 5-процентной нитрозы поступит на Glover со стабилизатора (образующийся там избыток кислоты), а остальные 3,6 м³/т нитрозы должны давать гей-люссаки. По схеме орошения из Gloverа получается 4,4 м³ кислоты на 1 т H_2SO_4 (включая образующиеся в башне 0,4 м³/т). Из этих 4,4 м³ идут: 0,8 м³ — на денитратор и 3,6 м³ — на хвост системы. Орошение Gloverа — 4 м³/т — являет-

ся весьма небольшим, и можно не сомневаться, что эта кислота будет денитрироваться там до 0,5 или даже до 0,3 % HNO_3 .

Газ в Gloverе будет содержать ~ 4 % окислов азота. Как указывалось в главе 1, соотношение между денитрацией и переработкой SO_2 в Gloverах практически таково, что на 1 мол SO_2 денитруется в газ, примерно, 1 мол NO (вместо двух молекул теоретически), т. е. при нитрозности газа 4 % в Gloverе должно перерабатываться 4 % SO_2 из 9 %, а если сюда приплюсовать H_2SO_4 , образующуюся из SO_3 , то получается, что процент кислотообразования в Gloverе (вместе с денитратором) равен 50.

Из практических данных (табл. 16) можно заключить, что в этих условиях кислота в Gloverе воспримет 40 % всего прихода тепла в системе или:

$$800 \cdot 0,40 = 320 \text{ тыс. ккал/т.}$$

Это должно вызвать повышение температуры кислоты в башне на:

$$\frac{320000}{4400 \cdot 1,67 \cdot 0,49} = 89^\circ\text{C},$$

т. е. до 140°C . Практически здесь надо ожидать несколько меньшей температуры, порядка ~ 120°C . Значит, во второй башне должна идти уварка кислоты, и, чтобы удержать вытекающую кислоту на нужном уровне, понадобится вводить в Glover воду, которая будет поглощать при своем испарении избыточное тепло.

Для того чтобы стабилизатор мог орошаться кислотой пониженной крепости (56—57°Bé), его следует замкнуть в основном на себя, а для этого в свою очередь необходимо, чтобы нитрозность кислоты, находящейся в цикле орошения стабилизатора, оставалась постоянной. Поскольку в нижней части стабилизатора газ, содержащий 4,5 % SO_2 , встречает горячую высокопроцентную нитрозу 56—57°Bé, на первый взгляд представляется мало вероятным, чтобы нитрозность кислот на входе и выходе могла оставаться одинаковой. Действительно, в этих условиях денитрация кислоты в нижней части башни является неизбежной, однако это не мешает намеченному режиму башни: в нижней части стабилизатора будут денитрироваться лишь те окислы, которые в верхней части башни обратны абсорбируются из газа орошающей кислотой. Весьма высокая нитрозность газа, достигаемая денитрацией кислоты в нижней части башни, обусловит чрезвычайно высокую скорость реакции окисления NO в NO_2 , и это приведет к образованию в газовой фазе такого количества N_2O_3 , при котором концентрация эквивалентной смеси $\text{NO}_2 + \text{NO}$ в газе будет значительно превалировать над упругостью окислов азота, присущих нитрозе в верхней части башни. Это неизбежно приведет к тому, что в верхней части башни начнется поглощение N_2O_3 кислотой, и, очевидно, орошение стабилизатора можно отрегулировать так, чтобы нитрозность газов на входе и выходе получилась одинаковой, т. е. денитрация в нижней части башни будет равна абсорбции окислов азота в верхней половине стабилизатора.

Эта внутренняя циркуляция окислов азота в башне будет иметь тот результат, что если газ входит в стабилизатор с ~ 4,5 % окислов азота, то за счет денитрации внизу башни нитрозность газа резко возрастет (возможно вдвое). Это в свою очередь чрезвычайно ускорит все окисли-

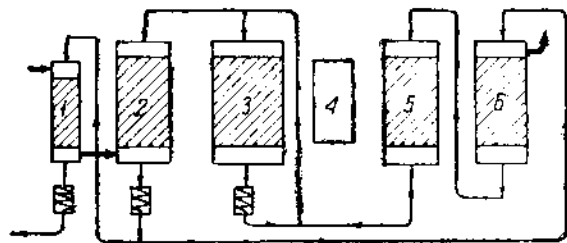
тельные процессы в башне и приведет с одной стороны к тому, что SO_2 под влиянием высокой нитрозности кислоты и газа быстро окислится, и с другой стороны в верхней части башни получится перевес абсорбции N_2O_5 по сравнению с денитрацией. Таким образом, орошающая нитроза, поступив в башню с нитрозностью $\sim 5\% \text{HNO}_3$, вначале будет абсорбировать окислы азота из газа, и ее нитрозность при этом несколько повысится; на дальнейшем пути эта нитроза встретит газ, содержащий SO_2 , и начнется денитрация. Процесс, путем изменения крепости орошающей кислоты по Боме, необходимо отрегулировать так, чтобы внизу башни нитроза денитрировалась до прежних $5\% \text{HNO}_3$.

Орошение стабилизатора должно быть обильным — $15 \text{ м}^3/\text{т}$. Для того, чтобы нитрозность газа внутри башни могла удваиваться, достаточно, не считая орошающей нитрозы, если внутри башни будет циркулировать запас окислов азота, равный $\sim 300 \text{ кг HNO}_3$ на $1 \text{ т H}_2\text{SO}_4$. При этом нитрозность кислоты в верхней части башни будет возрастать на:

$$\frac{300 \cdot 100}{15000 \cdot 1,65} = 1,2\% \text{HNO}_3.$$

т. е. с 5% она будет некоторое время за счет абсорбции повышаться до $6,2\%$ с тем, чтобы на дальнейшем пути кислоты в башне эта нитрозность снова понижалась до $5\% \text{HNO}_3$. Осуществимость такого режима стабилизатора следует из того, что упругость окислов азота над 5-проц. нитрозой $56\text{—}57^\circ\text{Вэ}$ составляет при 50°С величину порядка $\sim 6\text{—}10 \text{ мм рт. ст.}$, т. е. равновесная концентрация окислов азота в газе, в верхней части башни равна $\sim 1\text{—}1,5\%$. Содержание окислов азота в газе на выходе из стабилизатора принято нами равным 4% , что гораздо выше равновесной величины, т. е., с точки зрения статики, в верхней части стабилизатора возможна абсорбция не только до 4% , но и до более низкого содержания окислов азота в газе, если они будут иметь соответствующую степень окисления NO в NO_2 .

В случае, если нитрозность кислоты в стабилизаторе временами не удастся удержать на постоянном уровне, на это время можно пойти на некоторый обмен кислотами между внутренним и внешним циклами орошения. В известных условиях можно вообще значительно упростить всю схему орошения: смешивать крепкие 5-проц. нитрозы из стабилизатора и первого гей-люссаса перед подачей на Glover и стабилизатор (фиг. 36). Это возможно однако лишь в том случае, если Glover обладает значительной испарительной возможностью.



Фиг. 36. Упрощенная схема орошения высококонцентрированной системы.

Пример: пусть на $1 \text{ т H}_2\text{SO}_4$ из стабилизатора вытекает $12,5 \text{ м}^3$ нитрозы $56,6^\circ\text{Вэ}$ и из первого гей-люссаса $3,5 \text{ м}^3$ нитрозы $58,9^\circ\text{Вэ}$, нитрозность той и другой — $5\% \text{HNO}_3$. При смешении их получится 16 м^3 5-проц. нитрозы,

крепостью 57°Вé. Из этих 16 м³ подается на Glover 4 м³ или по весу 6,63 т, в том числе 4,87 т Н₂SO₄ и 1,76 т Н₂O (для упрощения расчета Н₂O₃ не принимается во внимание). Пусть в Glover образуется 40% продукции (0,4 т Н₂SO₄), для чего требуется на образование моногидрата 73 кг Н₂O. Из башни выходит 4,87 + 0,4 = 5,27 т моногидрата в виде кислоты 58,9° (76,4%); в ней содержится воды:

$$\frac{5,27 \cdot 23,62}{76,38} = 1,632 \text{ т.}$$

Весь расход воды в Glover составляет 1,632 + 0,073 = 1,7 т. Излишек воды, равный (1,76—1,7) = 0,06 т или 60 кг/т, должен быть испарен в башне, иначе кислота из башни выйдет крепостью ниже 58,9°Вé. Если эти 60 кг/т в Glover действительно могут испариться, орошение стабилизатора и Glover может быть объединено и это не помешает на каждой башне поддерживать свою особую крепость по Боле (58,9 и 56,6°Вé).

На орошение системы по нашей схеме поступает кислоты:

на денитратор	0,8 м ³ /т
» Glover	4 »
» стабилизатор	45 »
первый гей-люссак	3,6 »
второй »	3,6 »
Всего	27 м ³ /т.

Переводя эту кислоту в моногидрат получаем, крепость орошения, равную $27 \cdot 1,66 \cdot 0,75 = 34 \text{ т/т}$,

Такой небольшой кислотооборот, и горячий режим орошения голов системы позволяют при коэффициенте теплопередачи $k = 150$ ограничиться поверхностью холодильников 5 м²/т (для жаркого времени года). Поскольку замена свинца черными металлами позволяет улучшить конструкцию холодильников, коэффициент теплопередачи, очевидно, может быть гораздо выше 150. При коэффициенте $k = 250 \div 300$, который не вызывает никаких сомнений, потребная поверхность холодильников снизится до 2,5—3 м²/т, при чем и это еще не предел сокращения поверхности холодильников.

В практике возможен такой случай, когда по той или иной причине (например при работе на холодном или слабом газе) денитрация кислоты во второй башне пойдет не вполне успешно и, таким образом, эта башня не даст достаточно денитрированной кислоты (с азотностью ниже 0,5%) для орошения хвостового гей-люссака. Кроме того, расход азотной кислоты порядка 10 кг, которым мы задались выше, при точной подготовке окислов азота к абсорбции, не является пределом и может быть далее уменьшен. Следовательно, рано или поздно может стать вопрос о максимальном снижении статических потерь окислов азота на выходе. Это заставит подавать на хвост системы совсем безнитрозную кислоту повышенной крепости (хотя бы 59,5—60°Вé). Такую кислоту может дать лишь первая башня.

Выбранное нами число башен в высокоинтенсивной системе таково, что и эти требования вполне могут быть удовлетворены при небольшом изменении схемы орошения. В этом случае будет необходимо замкнуть первую и последнюю башни в один (грязный) цикл орошения, при чем потребуются подавать на первую башню уже не 0,8 м³/т, а значительно большие кислоты. Если скорость газа в по-

следнем гей-люссаке составит, считая на свободное сечение, $0,7 \text{ м/сек}$, можно вычислить, что подача на этот гей-люссак $2\text{—}2,5 \text{ м}^3$ кислоты на единицу продукции обеспечит плотность орошения $20 \text{ м}^3/\text{м}^2$ в сутки, что является вполне достаточным.

К этой кислоте, перед ее подачей на первую башню, будет примешиваться $0,8 \text{ м}^3$ кислоты из Glovera (с температурой $110\text{—}120^\circ$), что даст $\sim 3 \text{ м}^3$ смеси с температурой $\sim 55^\circ$. Для того, чтобы первая башня непрерывно давала стандартную кислоту с нитрозностью не выше $0,03\%$, следует орошать ее кислотой с температурой порядка $70\text{—}80^\circ$. Это легко может быть достигнуто тем, что к этим 3 м^3 нитрозы (с температурой 55°) будет примешиваться $1\text{—}1,5 \text{ м}^3$ вытекающей из первой башни горячей кислоты, которая будет направляться в соответствующий сборник, мимо холодильника.

Значит, на орошение первой башни по этой схеме будет поступать кислота в количестве $4\text{—}4,5 \text{ м}^3/\text{т}$. По выходе из башни $0,8 \text{ м}^3$ из этого количества уйдет в продукцию и $2\text{—}2,5 \text{ м}^3$ будет подано через холодильник (с температурой $30\text{—}35^\circ$) на орошение хвостового гей-люссака. Остальные $1\text{—}1,5 \text{ м}^3/\text{т}$ составят ту часть кислоты, которая без охлаждения вернется снова на первую башню (орошение «на себя»).

Поскольку снабжение последнего гей-люссака денитрированной кислотой в этой схеме будет возложено на первую башню, во второй башне не понадобится заботиться о тщательной денитрации. По сравнению с прежней схемой, это позволит, во-первых, увеличить подачу нитрозы на вторую башню; тем самым усилится переработка SO_2 в этой башне. Так как кислота второй башни в этом случае пойдет не на последний, а первый гей-люссак, без вреда для дела можно допустить повышение ее нитрозности с прежних $0,5\%$ до $1\text{—}2\%$. Это позволит также иметь во второй башне прямоток газа и кислоты. Как в первой башне (при ее обильном орошении), так и в стабилизаторе необходимо соблюдать противоток. Наличие при этом во второй башне параллельного тока упростит газовую коммуникацию и позволит обойтись очень короткими газоходами между всеми тремя башнями продуцирующей зоны, что уменьшит гидравлическое сопротивление системы. В остальном эта схема орошения — аналогична предыдущей.

Все эти соображения о рациональной схеме высокоинтенсивной системы и о путях достижения высокого съема могут быть использованы не только для вновь проектируемых систем, но и на действующих заводах. Опыт наших передовых заводов, практически подошедших в конце 1938 г. к съему $100 \text{ кг}/\text{м}^3$, показывает, что в порядке дня должен быть поставлен вопрос о достижении на действующих заводах съема $\sim 150 \text{ кг}/\text{м}^3$ и выше. Наибольшие трудности при этом связаны не с технологией, а с преодолением высокого гидравлического сопротивления, которое растет пропорционально квадрату производительности системы. Выход из положения заключается в параллельном соединении башен в середине системы, а также в предохранении насадки башен от загрязнения (грязный цикл орошения).

Литература

1. И. Н. Кузьяминых, «Химстрой», 1935, № 5, 278—285.
2. И. Н. Кузьяминых, Производство серной кислоты, 1937, стр. 312—316.
3. B. Waeser, Handbuch der Schwefelsäure fabrikation, 1930, 1, 790.
4. П. Перриш и Ф. Снеллинг, Концентрирование серной кислоты, 1930, 43.

ГЛАВА X

ПОЛУЧЕНИЕ В БАШЕННЫХ СИСТЕМАХ КРЕПКОЙ КИСЛОТЫ

Минусом башенного способа является выпуск кислоты крепостью не выше 59° Вé. Для большинства потребителей эта крепость является вполне достаточной, но в ряде случаев было бы весьма желательно получить с башенных систем купоросное масло (90—93% H_2SO_4). Приход тепла в башенных системах — с горячими газами и от экзотермичности процесса — весьма значителен, достигая ~800 тыс. кг-кал на 1 т производимой кислоты в моногидрате. Самый осторожный подсчет, опубликованный нами в 1937 г., показывает, что за счет утилизации тепла печных газов можно более половины продукции башенных систем выпустить в виде купоросного масла (1).

Далее мы даем более точный разбор этого важного вопроса. Температура кипения 90-проц. H_2SO_4 равна 260°C, 93-проц. 280° С. При непосредственном соприкосновении кислоты с горячими газами, выделяемые кислотой пары воды удаляются с газами, и потому уварка кислоты в этом случае идет путем испарения, а не кипения. В результате этого получаемый продукт имеет температуру градов на 50-60°C ниже присущей ему точки кипения. Чем меньше паров воды содержится в горячих газах, поступающих в аппарат для концентрирования, тем легче должна идти уварка кислоты и тем ниже будет температура, необходимая для получения желаемой крепости. По сравнению с условиями работы концентраторов Кесслера и Хемико, где чаще всего применяется в качестве топлива мазут, уварка кислоты колчеданным газом должна идти более успешно, так как за счет водорода топлива топочные газы содержат при входе в концентратор ~3% паров воды (по объему), не считая влаги воздуха; в колчеданном же газе за счет влаги колчедана (2%) имеется лишь ~1% паров воды. Объем газа на единицу кислоты здесь будет больше.

Кроме того, температура получаемого купоросного масла должна в значительной мере зависеть от поверхности соприкосновения фаз в уварочном аппарате. Чем более развита эта поверхность, тем меньшая упругость пара (а следовательно, и менее высокая температура) вытекающей крепкой кислоты будет достаточна для достижения одной и той же крепости. В этом смысле уварочный аппарат типа бабны с насадкой открывает дальнейшие возможности к снижению температуры вытекающей кислоты.

Все это позволяет надеяться, что при уварке кислоты под действием печных газов будет достаточна температура: для 90-проц. H_2SO_4 — порядка 180—200°C, для 93-проц. купоросного масла 200—220°C. Для большей надежности расчета примем эти температуры: для 93-проц. H_2SO_4 — 220°, для 90-проц. — 190° С.

Тепло, необходимое для уварки 1 т моногидрата (1300 кг патуры 58,9° Вé) состоит:

1) из тепла для нагрева башенной кислоты от 0° до температуры уварки:

$$a) 1300 \cdot 0,5 \cdot 190 = 123 \text{ тыс. } \text{кг-кал};$$

$$б) 1300 \cdot 0,5 \cdot 220 = 146 \text{ тыс. } \text{кг-кал}.$$

2) из тепла дегидратации кислоты (до 90 или 93% H_2SO_4) при 190 или 220°C, которое вычисляется, по Портеру (2), равным 53 и 60 тыс. $кж/кал$ на 1 т моногидрата и

3) из тепла на испарение воды (3) (190 и 225 $кж$ на 1 т H_2SO_4):

$$a) 190 \cdot 83,9 \sqrt[3]{365 - 190} = 59 \text{ тыс. } кж/кал;$$

$$б) 225 \cdot 83,9 \sqrt[3]{365 - 220} = 99 \text{ тыс. } кж/кал.$$

Суммарный расход тепла на уварку кислоты 59°Вé, считая на 1 т моногидрата, равен:

а) для 90-проц. кислоты — 265 тыс. $кж/кал$,

б) для 93-проц. кислоты — 305 тыс. $кж/кал$.

Фактический расход тепла в уварочном аппарате будет значительно меньше: в подсчете учтено физическое тепло для нагрева исходной кислоты от 0°C. Поскольку кислота будет поступать на уварку с более высокой температурой, часть тепла она принесет с собой. Со всех точек зрения здесь желательно, чтобы кислота поступала в уварочный аппарат с возможно более высокой температурой. Приняв меры к тепловой изоляции кислотопроводов, можно добиться того, что кислота из Glovera (ее температура 120°C) будет попадать на уварку с незначительным охлаждением (с температурой порядка 100°C). Это уменьшит потребность в тепле для уварки примерно на 60 тыс. $кж/кал$, т. е. расход тепла на уварку при этом составит: для 90-проц. H_2SO_4 — 205 тыс. $кж/кал$, для 93 проц. H_2SO_4 — 245 тыс. $кж/кал$ на 1 т моногидрата.

В этом направлении имеется дальнейшая возможность; это — регенерация тепла крепкой кислоты, которая будет получаться в результате уварки с температурой 190—220°C. Если осуществить теплообмен между кислотами, идущими во встречных направлениях (на уварку и из уварочного аппарата), это без особых затруднений позволит подогреть кислоту и подать ее в уварочный аппарат с температурой ~ 150° С, что даст экономию тепла в 30 тыс. $кж/кал/т$.

В результате всех этих мер количество тепла, потребное для уварки серной кислоты с 59° Вé до 90% H_2SO_4 , составит 175 тыс. $кж/кал$, а при конечной крепости 93% H_2SO_4 — 215 тыс. $кж/кал$ на 1 т H_2SO_4 . Будем считать, что это тепло должен дать горячий колчеданный газ.

Примем, что система работает на 9-проц. газе (2600 м³ нормального газа на 1 т H_2SO_4) и его температура при входе в систему ~ 350° С. При перепаде температуры газа в концентраторе ~ 200°, получается тепла:

$$200 \cdot 2600 \cdot 0,33 = 172 \text{ тыс. } кж/кал/т,$$

т. е. при этом возможно всю продукцию башенной системы выпустить в виде крепкой 90-проц. кислоты.

Если температура газа на входе в систему достигнет 400—425°C, что в случае необходимости легко может быть осуществлено, физическое тепло газа, которое будет использовано на уварку, составит 215—240 тыс. $кж/кал/т$ и тогда вся продукция башенной системы может быть выпущена в виде стандартного купоросного масла. При необходимости температура колчеданных газов может быть повышена и до 500—550° С. Для этого, во избежание повреждения металлической ар-

матуры электрофилтров, достаточно изготовить все электроды из специальной жароупорной стали. Известно, что за границей имеются электрофилтры, работающие при 500—600°C (4).

Все это говорит за то, что тепловой баланс уварки башенной кислоты вполне может быть сведен без дефицита за счет утилизации тепла печных газов. При этом не принято во внимание тепло, которое выделяется в уварочном аппарате за счет образования H_2SO_4 (из SO_2 и SO_3). Фактически расход тепла на уварку окажется меньше вычисленного, так как пары воды уйдут вместе с газом, имея температуру не 190—220°, а лишь 150° С. Кроме того, есть все основания ожидать, что температура вытекающей крепкой кислоты будет на 10—20° С ниже, чем принято в нашем расчете.

Процесс уварки серной кислоты путем непосредственного соприкосновения газа с кислотой складывается из двух отдельных процессов — теплопередачи от газа к кислоте и испарения влаги. То и другое представляет собой типичный гетерогенный процесс, идущий на поверхности раздела газовой и жидкой фазы. Отсюда следует, что в качестве уварочного аппарата должна быть весьма пригодной орошаемая башня с насадкой. Для ее успешной работы необходимо, чтобы процесс уварки заканчивался за время однократного прохождения кислоты по башне. Весьма важное значение имеет здесь выбор насадки с максимальным развитием орошаемой поверхности. Оба процесса — и теплопередача и десорбция паров воды в газ — должны усиливаться с повышением линейной скорости газа в башне. Следовательно, башня-концентратор будет работать тем лучше, чем меньше будет ее диаметр. Эту башню следует включить перед Gloverом, по, в отличие от схемы на фиг. 35, а, она должна работать в условиях противотока.

Наилучшим решением этой задачи было бы превращение денитратора в концентратор. Конечно, в этом случае через башню должен идти весь газ и, кроме того, башня должна быть снабжена специальной тепловой изоляцией для того, чтобы потери тепла через стенки башни были сведены почти к нулю. Здесь однако может возникнуть вопрос о том, можно ли в одной и той же башне производить и уварку и денитрацию кислоты. Пример любой противоточной башни, работающей на горячем газе, показывает, что в верхней ее части идет энергичная денитрация, а нижняя половина работает как концентратор. Следовательно, принципиальных возражений против превращения денитратора в уварочный аппарат не имеется. Денитрация может ухудшиться лишь в том случае, если уварка кислоты начнется ранее, чем успеет закончиться денитрация. Это может произойти при небольшой высоте башни. Если же первой башне придать значительную высоту, это приведет к разграничению по высоте обоих этих процессов, и башня с успехом будет выполнять обе свои функции. Подогрев кислоты до 100—150° С будет этому способствовать. Для успешной работы башни лучше подавать на нее кислоту с наименьшей нитрозностью, как это и предусматривается нашей схемой высокоинтенсивного процесса (фиг. 35, а, и 36).

Если первая башня будет работать как концентратор, при этом будет неизбежно увлажнение газов: влага, которая должна быть выпарена из кислоты, равна, по приведенному выше подсчету, 190—225 кг на единицу продукции в монгидрате. При начальной крепости газа

9%, влажность газа на входе во вторую башню будет равна 8—9%, а вместе с влагой воздуха это составит ~10% паров воды (по объему). Если процент кислотообразования во второй башне будет достигать 50, можно подсчитать, что почти вся эта влага может израсходоваться в Glover на превращение SO_2 и SO_3 в серную кислоту 59°Bé. Если же процент переработки SO_2 в Glover будет меньшим, здесь получится избыток влаги и может начаться конденсация паров воды, что приведет к разбавлению Gloverной кислоты и к ухудшению всей работы системы. Выбрав питрозность кислоты, орошающей Glover, равной 5% HNO_3 , мы в достаточной мере обеспечиваем интенсивную переработку SO_2 в Glover, а это, в свою очередь, обусловит горячий ход башни и предотвратит конденсацию в ней паров воды.

Таким образом, превращение деаэризатора в концентратор вполне увязывается с приведенной выше схемой высокоинтенсивного процесса. Значит, в дополнение к высокому съему (250 кг/м²), низкому расходу HNO_3 и другим достоинствам новой схемы, может быть обеспечен еще и такой показатель, как выпуск с башенных систем купоросного масла.

Получение крепкой серной кислоты может быть организовано на тех же принципах и на обыкновенных башенных системах. Затруднения здесь возможны лишь в том отношении, что при существующем размере башен Gloverа продукционной кислоты может не хватить для полного смачивания насадки первой башни. Возможно, это заставит замкнуть башню «на себя» и вести процесс уварки циклами, периодически. Кроме того, здесь важно отрегулировать процесс в системе так, чтобы во второй башне не происходило расслабления орошающей кислоты. Все эти затруднения вполне могут быть преодолены.

Литература

1. И. И. Кузьминых, Производство серной кислоты, 1937, стр. 543.
2. Там же, стр. 49.
3. Там же, стр. 510.
4. В. И. Смирнов, Пирометаллургия меди, ОГИЗ, 1933, стр. 148.

Список опубликованных работ, докладов и статей Унихима по вопросам нитрозного сернокислотного процесса

1. Е. В. Юшманов, Графические методы расчета и контроля. «Ж. хим. пром.», 1933, № 5, 54.
2. И. Н. Кузьминых, К. К. Антропов и Э. Я. Турхан, Получение купоросного масла с башенных систем. «Химстрой», 1934, № 1, 25.
3. И. Н. Кузьминых, Динамическая теория камерного и башенного процесса. «Ж. хим. пром.», 1934, № 2, 24—31 (Поправки к статье — в письме И. Н. Кузьминых в «Ж. хим. пром.», 1935, № 12).
4. И. Н. Кузьминых и Е. И. Сурков, Изучение процесса денитрации нитрозной серной кислоты. «Ж. хим. пром.», 1934, № 8, 28.
5. И. Н. Кузьминых и В. И. Юдина, Влияние линейной скорости газа на скорость поглощения окислов азота серной кислотой. «Химстрой», 1934, № 6, 319—321. Реферат в «Chem. Abstr.», 1935, № 21.
6. И. Н. Кузьминых, Расчет интенсивной башенной системы. «Бюлл. Ср.-Урал. Хим. Комб.», 1934, № 2, 13—16.
7. И. Н. Кузьминых, Е. Л. Яхонтова и Е. И. Сурков, Кинетика поглощения окислов азота серной кислотой. «Ж. хим. пром.», 1934, № 11, 38—45.
8. И. Н. Кузьминых и В. С. Удинцева, О реакции между двуокисью азота и парами воды. «Химстрой», 1934, № 9, 523—527.
9. И. Н. Кузьминых, Линейная скорость газа, как фактор интенсивности башенного процесса. «Химстрой», 1934, № 8, 449—453.
10. И. Н. Кузьминых, Новые физико-химические данные к теории камерного и башенного процесса. Доклад в МХТИ им. Менделеева 13 мая 1934 г. Реферат в «Ж. хим. пром.», 1934, № 7, 83.
11. И. Н. Кузьминых, Расчет башен Гей-Люссака и их рационализация. «Химстрой», 1935, № 5, 278—285.
12. И. Н. Кузьминых и Е. И. Сурков, Интенсивность кислотообразования при взаимодействии сернистого газа и нитрозы. «Химстрой», 1935, № 8, 473—479.
13. Б. Г. Перетц, Е. М. Михайлова и Е. В. Юшманов, Фельзит — уральский кислотоупор. «Химстрой», 1935, № 5, 303.
14. И. Н. Кузьминых, Сто килограммов — не предел. «Техника», 15 февраля 1936 г.
15. И. Н. Кузьминых, Интенсификация камерных систем. «Техника», 6 марта 1936 г.
16. И. Н. Кузьминых, М. С. Архилова и Э. Я. Турхан, Механизм и кинетика окисления SO_2 двуокисью азота в газовой фазе. Z. anorg. allgem. Chem. 1936, B. 226, 310—320; автореферат в «Ж. хим. пром.», 1936, № 10, 615.
17. И. Н. Кузьминых, Е. И. Сурков, А. Ф. Андреев, Опыт рационализации башен Гей-Люссака камерной системы. «Ж. хим. пром.», 1936, № 10, 594—597.
18. И. Н. Кузьминых и Э. Я. Турхан, Авт. свидет. № 46899 на «Способ определения NO_2 и NO в газах». «Вести. Ком. изобр.», 1936, № 5, 93.
19. И. Н. Кузьминых, Э. Я. Турхан и А. А. Попова, Экспрес-

- сний колориметрический метод контроля камерного и башенного процесса «Зав. лабор.», 1936, № 4, 418—421.
20. И. Н. Кузьминых, Окончательно доказана полезность окислительного объема. «Техника», 6 октября 1936 г., № 93 (601).
21. И. Н. Кузьминых, Э. Я. Турхан и Е. В. Юшманов, Заводские опыты по применению окислительного объема в башенном процессе. «Ж. хим. пром.», 1936, № 2, 1338—1445.
22. Е. В. Юшманов, Раздельное определение окислов азота. «Зав. лаб.», 1936, № 10, 1182.
23. И. Н. Кузьминых и Э. Я. Турхан, Опыты с окислительным объемом на интенсивной башенной системе завода им. Войкова в Москве. «Ж. хим. пром.», 1937, № 1, 10—18.
24. Э. Я. Турхан, Упрощенный метод эвакуированных колб в практике быстрого технического анализа. «Зав. лабор.», 1936, № 12, 1447—1450.
25. Е. В. Юшманов, Бессвинцовые башенные системы. «Ж. хим. пром.», 1937, № 14, 1019.
26. И. Н. Кузьминых, Об окислительном объеме и других вопросах интенсификации башенного процесса. «Ж. хим. пром.», 1937, № 14, 1007—1114.
27. Е. В. Юшманов и А. А. Попова, Замена свинца железом и чугуном в башенном сернокислотном производстве. «Ж. хим. пром.», 1937, № 20, 1387.
28. И. Н. Кузьминых, Пути усовершенствования башенного производства серной кислоты. Доклад на научно-технической сессии по серной кислоте 9 мая 1937 г. в Воскресенске. Реферат в «Ж. хим. пром.», 1937, № 13, 964.
29. И. Н. Кузьминых и Э. Я. Турхан, Применение колориметрического анализа газов на NO_2 и NO в практике сернокислотных заводов. «Зав. лаб.», 1937, № 8, 1002—1006.
30. И. Н. Кузьминых, О технических улучшениях в серно-кислотном производстве в 3-й пятилетке. Доклад в Госплане Союза ССР 9 июня 1937 г. Реферат в «Ж. хим. пром.», 1937, № 15, 1126.
31. И. Н. Кузьминых, Е. И. Сурков, В. И. Юдин и Е. А. Андреев, Взаимодействие между сернистым газом и нитрозой в условиях барботажа. «Ж. прикл. хим.», 1937, вып. 6, 1020—1031.
32. Е. В. Юшманов, Замена свинца черными металлами. «Техника», 9 июня 1937 г.
33. И. Н. Кузьминых, Максимально интенсифицировать башенный процесс. «Техника», 12 августа 1937, № 74 (703).
34. И. Н. Кузьминых и Э. Я. Турхан, О колориметрическом определении окислов азота. «Зав. лаб.», 1938, № 5, 635—636.
35. И. Н. Кузьминых (совместно с К. М. Малиным, Москва). Автор. свид. № 51895 на «Способ получения серной кислоты нитрозным методом».
36. Е. В. Юшманов и А. А. Попова, Коррозия чугуна, железа и свинца в газовой фазе башенной системы. «Ж. хим. пром.», 1928, № 4, 12.
37. Е. В. Юшманов и А. А. Попова, Коррозия железа и чугуна в нитрозах. Бюлл. Всесоюзного Электрохимета. «Коррозия и борьба с ней», 1938, № 2, 151.
38. И. Г. Перевезенцев и С. С. Орлов, Автомат-газоанализатор для раздельного определения NO_2 и NO . «Ж. хим. пром.», 1938, № 5, 58—59.
39. Е. В. Юшманов, Т. Г. Журавлева и А. А. Орлова, Коррозия железа, чугуна и свинца нитрозами. «Ж. хим. пром.», 1938, № 7, 2.
40. И. Н. Кузьминых, Пути интенсификации насосно-холодильных отделений, нормы орошения и охлаждающей поверхности в башенных системах. Доклад на сернокислотном совещании в Уральском доме техники 29 июня 1938 г. Реферат в «Ж. хим. пром.», 1938, № 10, 52.
41. Е. В. Юшманов, Коррозия аппаратуры сернокислотных башенных установок и практика замены свинца чугуном и железом. Там же.

Оглавление

Предисловие	Стр. 3
Глава I. Теория процесса переработки SO_2	5
Изучение процесса переработки SO_2 в газовой фазе. Гетерогенный процесс между SO_2 и нитрозой. Как идет переработка SO_2 в башнях? Буферность башенного процесса. Переработка SO_2 в условиях барботажа.	
Глава II. Теория абсорбции окислов азота серной кислотой	23
Кинетика абсорбции окислов азота. Влияние режима газового потока на абсорбцию окислов азота. Расчет башен Гей-Люссака. Особенности работы гей-люссаков башенных систем.	
Глава III. Методы интенсификации башенного процесса	41
Повышение азотооборота. Горячее орошение головы системы. Оптимальная плотность нитроз. Подготовка окислов азота к абсорбции. Заводские испытания регулируемого окислительного объема. Опыты на интенсивной башенной системе. Окислительное пространство в виде выемки насадки. Подача азотной кислоты на гей-люссаки. Оптимальная крепость газа. Линейная скорость газа как фактор интенсивности. Пути сокращения нормы кислотооборота и орошения.	
Глава IV. Нужен ли окислительный объем в башенных системах?	76
Нужна ли подготовка окислов азота? О движущей силе абсорбции. Ускоряет ли подготовка окислов их абсорбцию? Как следует осуществлять подготовку окислов.	
Глава V. Интенсификация отделений башенных систем	89
Приход тепла в системе. Распределение тепла по башням. Зависимость поверхности охлаждения от расхода и т-ры воды. Рациональный температурный режим орошения. Влияние горячего режима орошения на работу холодильников. Пример из заводской практики. О коэффициенте теплопередачи.	
Глава VI. Грязный цикл орошения в башенных системах	104
Формы грязного цикла орошения. Заводские испытания грязного цикла орошения. Необходим ли грязный цикл?	
Глава VII. Замена свинца черными металлами в башенных системах	116
Методика исследований. Коррозия кислотами 57° Вё. Коррозия кислотами 58° Вё. Коррозия кислотами 59° Вё. Условия пассивности и железа в нитрозах. Где возможна замена свинца черными металлами.	

Глава VIII. Рациональный контроль башенного процесса	136
О контроле по нитрозам. Контроль процесса по газовой фазе. Колориметрический газовый анализ на окислы азота. Автомат-газоанализатор на окислы азота. Контроль состава газа при работе на колчедане, не содержащем угля. Контроль состава газа при работе на углстом колчедане. Газовые анализы в средине башенных систем. Замер орошения башен. Анализ жидкой фазы. Замер газового потока и сопротивления башен.	
Глава IX. Схема башенной системы со съемом $\sim 250 \text{ кг/м}^3$	154
Как обеспечить высокий съем? Схема высокоинтенсивной системы Рациональная схема орошения.	
Глава X. Получение в башенных системах крепкой кислоты	168
Приложение: список опубликованных работ, докладов и статей Унишима по вопросам нитровного сернокислотного процесса	172

Ответ. редактор Я. Е. Вильянский

Технический редактор Н. Дугина

Сдано в производство 29/XII-1938 г.

Формат 60 × 92¹/₁₆.

41 печ. л. 45,2 уч. авт. л.

Тираж 2150.

Подписано к печати 7/V-1939 г.

Свердловское отд. ГОНТИ, № 376

Свердгорлит В—5029

Зак. № 11537

Тип. изд-ва Свердловоблмополкома «Уральск. рабоч.», Свердловск, ул. Ленина, 47