

**Міністерство освіти і науки України**  
**ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ОДЕСЬКА ПОЛІТЕХНІКА"**

## **ТЕХНОЛОГІЯ СУЛЬФАТНОЇ КИСЛОТИ**

**Навчальний посібник**

Затверджено на засіданні кафедри ТНРЕ  
Протокол № 11, від 24.05.2021 р.

**Одеса: ОП, 2021**

Іванченко Л.В. Технологія сульфатної кислоти : навчальний посібник / Л.В. Іванченко, В.Я. Кожухар, І.І. Усатюк. Одеса: ОП, 2021. 196 с.

Автори: Іванченко Л.В., к.т.н, доцент,  
Кожухар В.Я., д.т.н., професор,  
Усатюк І.І., к.х.н., доцент

*Л.В. Іванченко, В.Я. Кожухар, І.І. Усатюк. Технологія сульфатної кислоти : навчальний посібник.* В навчальному посібнику розглянуто загальні питання і теоретичні основи виробництва сульфатної кислоти із різної сировини. Описано варіанти технологічних схем і основна апаратура. Приведено необхідні довідкові дані, технологічні режими і розрахунки. Навчальний посібник призначено для студентів усіх форм навчання за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія.

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	5
1 ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ .....	7
1.1 Властивості сульфатної кислоти та олеуму .....	7
1.2 Властивості сірки (IV) оксиду .....	10
1.3 Властивості сірки (VI) оксиду .....	11
1.4 Сорти сульфатної кислоти .....	13
1.5 Збереження і перевезення сульфатної кислоти.....	14
1.6. Конструкційні матеріали для апаратури.....	15
1.6.1 Хімічно стійкі неорганічні матеріали.....	19
1.6.2 Хімічно стійкі органічні матеріали.....	20
Контрольні запитання.....	21
2 СИРОВИНА ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА СУЛЬФАТНОЇ КИСЛОТИ.....	22
2.1 Сульфатний колчедан .....	23
2.2 Гази кольорової металургії .....	25
2.3 Сірка .....	26
2.4 Агломераційні газу .....	29
2.5 Топкові і пальні газу .....	30
2.6 Різна сірковмісна сировина .....	31
2.7 Збереження і підготовки сировини до випалювання.....	33
Контрольні запитання.....	35
3 ВИПАЛЮВАННЯ СІРКОВМІСНОЇ СИРОВИНИ .....	36
3.1 Фізико-хімічні основи випалювання сірковмісної сировини.....	36
3.2 Печі для випалювання колчедану.....	42
3.2.1 Печі КШ .....	43
3.2.2 Подача колчедану до печей і вивантаження недогарка.....	47
3.3 Печі для спалювання сірки.....	48
Контрольні запитання.....	50

4	ОЧИЩЕННЯ ВИПАЛЮВАЛЬНОГО ГАЗУ .....	51
4.1	Механічне очищення .....	52
4.2	Електричне очищення.....	55
	Контрольні запитання.....	57
5	СПЕЦІАЛЬНЕ ОЧИЩЕННЯ ВИПАЛЮВАЛЬНОГО ГАЗУ .....	58
5.1	Схема виробництва сульфатної кислоти .....	58
5.2	Фізико-хімічні основи процесу очищення газу .....	59
5.2.1	Виділення туманоподібних домішок.....	60
5.2.2	Осушка газу.....	61
5.3	Очисне відділення сучасного контактного заводу .....	61
5.3.1	Технологічна схема очищення .....	61
5.3.2	Апаратура очисного відділення .....	63
5.4	Витяг селену з випалювального газу .....	67
	Контрольні запитання.....	70
6	ОКИСНЕННЯ СІРКИ (IV) ОКСИДУ.....	71
6.1	Фізико-хімічні основи процесу каталітичного окиснення SO <sub>2</sub> .....	71
6.2	Умови окиснення SO <sub>2</sub> в SO <sub>3</sub> на ванадієвому каталізаторі .....	78
6.2.1	Кінетика процесу .....	78
6.2.2	Визначення кількості контактної маси.....	82
6.2.3	Оптимальні умови окиснення SO <sub>2</sub> на ванадієвому каталізаторі .....	82
6.2.4	Подвійне контактування .....	85
6.3	Контактне відділення сульфатнокислотного заводу.....	86
	Контрольні запитання.....	90
7	АБСОРБЦІЯ СІРКИ (VI) ОКСИДУ .....	91
7.1	Фізико-хімічні основи процесу абсорбції SO <sub>3</sub> із газової суміші.....	91
7.2	Абсорбція SO <sub>3</sub> сульфатною кислотою .....	92
7.3	Баланс води в контактній системі і вихід олеуму.....	93
7.4	Абсорбційне відділення контактного заводу .....	94
7.4.1	Технологічний режим абсорбції .....	95
7.4.2	Знешкодження газів, що відходять в атмосферу.....	96
	Контрольні запитання.....	98
8	ВИРОБНИЦТВО СУЛЬФАТНОЇ КИСЛОТИ З ІНШОЇ СИРОВИНИ .....	99
8.1	Одержання сульфатної кислоти з сірки.....	99
8.2	Застосування тиску у виробництві сульфатної кислоти з сірки .....	101
8.3	Одержання сульфатної кислоти з сірководню .....	103
8.4	Одержання сульфатної кислоти з гіпсу і фосфогіпсу .....	105
8.5	Інші способи одержання сульфатної кислоти контактним методом.....	107
8.6	Одержання сульфатної кислоти з SO <sub>2</sub> відпрацьованих кислот.....	108
8.7	Удосконалення виробництва сульфатної кислоти контактним методом. ....	110
	Контрольні запитання.....	115
9	ВИРОБНИЦТВО СУЛЬФАТНОЇ КИСЛОТИ НІТРОЗНИМ МЕТОДОМ .....	116
9.1	Фізико-хімічні основи і технологія процесу .....	116
9.2	Апаратура баштових систем .....	120
9.3	Допоміжне устаткування.....	122
	Контрольні запитання.....	126

10 АВТОМАТИЗАЦІЯ ТА ЕНЕРГОТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА .....	127
10.1 Автоматизація виробництва сульфатної кислоти.....	127
10.2 Енерготехнологія виробництва сульфатної кислоти.....	127
Контрольні запитання.....	129
11 ОРГАНІЗАЦІЯ ВИРОБНИЦТВА .....	130
11.1 Охорона праці та техніка безпеки .....	130
11.2 Організація праці і керування виробництвом .....	131
11.3 Основні елементи виробництва .....	132
11.4 Техніко-економічні питання .....	132
Контрольні запитання.....	135
12 ПРАКТИЧНІ РОЗРАХУНКИ.....	136
12.1 Загальні розрахунки .....	136
12.2 Одержання сірчистого газу .....	140
12.2.1 Випалювання колчедану та сірки .....	140
12.2.2 Одержання сірчистого газу з гіпсу .....	152
12.3 Контактне окиснення сірчистого газу.....	156
12.4 Абсорбція сульфатного ангідриду .....	165
Контрольні запитання та варіанти завдань .....	174
13. ДОДАТКИ.....	176
13.1 Властивості сульфатної кислоти .....	176
13.2 Властивості олеуму.....	178
13.3 Загальний тиск насиченої пари над сульфатною кислотою .....	181
13.4 Загальний тиск насиченої пари над олеумом.....	181
13.5 Температурні поправки до густини сульфатної кислоти й олеуму .....	182
13.6 Тиск насиченої пари $H_2SO_4$ над розчинами сульфатної кислоти.....	182
13.7 Питома електропровідність розчинів сульфатної кислоти й олеуму .....	183
13.8 Тепловий ефект змішання рідкого $SO_3$ з водою .....	183
13.9 Диференційна теплота розчинення у сульфатній кислоті й олеумі .....	185
13.10 Розчинність сірки (IV) у розчинах сульфатної кислоти й олеуму .....	187
13.11 Характеристика насадок.....	188
13.12 Ступінь використання сірки.....	188
13.13 Константа рівноваги реакції $SO_2 + 0,5 O_2 \leftrightarrow SO_3 + Q$ .....	189
13.14 Рівноважна ступінь перетворення.....	190
13.15 Склад газу на стадіях виробництва $H_2SO_4$ контактним методом .....	191
13.16 Властивості газів .....	192
13.16.1 Середня об'ємна теплоємність.....	192
13.16.2 Фізичні константи.....	193
13.16.3 Питома теплоємність газів і пари .....	193
13.16.4 В'язкість газів і пари .....	194
13.16.5 Теплопровідність газів і пари .....	194
13.17 Тиск насиченої водяної пари .....	194
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ.....	196

## ВСТУП

Сульфатна кислота є одним з основних продуктів хімічної промисловості і застосовується в різних галузях народного господарства. Істотне достоїнство сульфатної кислоти полягає в тому, що вона не димить, не має кольору і запаху, за кімнатної температури знаходиться в рідкому стані й у концентрованому виді не діє на чорні метали. Основна ж особливість сульфатної кислоти полягає в тому, що вона належить до числа сильних кислот і є самою дешевою кислотою (вона приблизно в 2 рази дешевше азотної і соляної кислот). Понад 1500 промислових установок в усьому світі виробляють цей найцінніший продукт хімічної промисловості. Світове виробництво сульфатної кислоти досягає приблизно 150 млн. т на рік.

Сульфатна кислота знаходить різноманітне застосування (рис. 1) у нафтовій, металургійній та інших галузях промисловості, вона широко використовується у виробництві різних солей і кислот, всіляких органічних продуктів, барвників, вибухових речовин, застосовується в якості речовини, що віднімає воду та осушує, а також в процесах нейтралізації, травлення і багатьох інших.

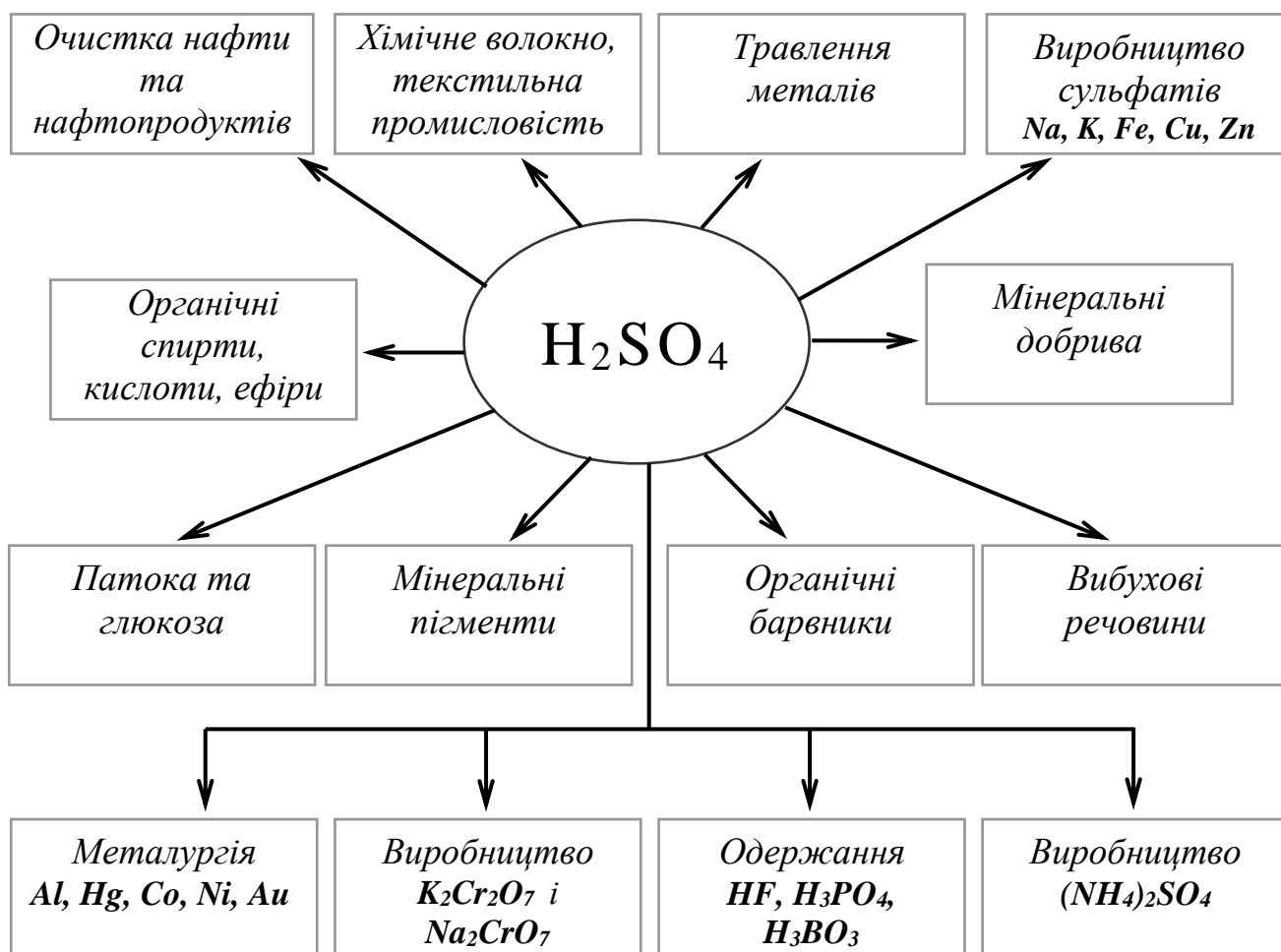
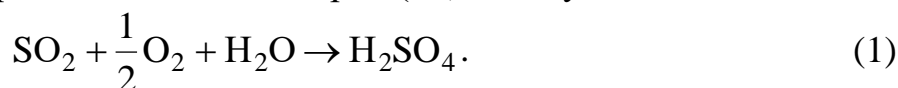


Рис. 1 – Галузі використання сульфатної кислоти

Особливо велика кількість сульфатної кислоти – понад 40 % усієї вироблюваної продукції – використовується у виробництві мінеральних добрив.

Вихідною речовиною для виробництва сульфатної кислоти є сірки (IV) оксид  $SO_2$ , що утворюється в результаті спалювання сірки або іншої сірковмісної сировини. Переробка  $SO_2$  у сульфатну кислоту включає його окиснення і наступне приєднання води до сірки (VI) оксиду:



Швидкість взаємодії сірки (IV) оксиду з киснем у звичайних умовах дуже мала, тому в промисловості цю реакцію проводять на каталізаторі – контактний метод виробництва сульфатної кислоти – чи з застосуванням передавачів кисню (нітрозний метод). Випалювання сировини й одержання випалювального газу в обох випадках однакові.

В даний час контактним методом одержують концентровану сульфатну кислоту, олеум і 100 % сульфатний ангідрид. Частка контактної кислоти у загальному об'ємі виробництва сульфатної кислоти безупинно збільшується.

Одночасно з загальним збільшенням об'єму виробництва розширюється асортимент продукції сульфатнокислотних заводів, організується випуск особливо чистої кислоти, 100 % сірки (VI) оксиду, а також збільшується виробництво нових продуктів на його основі.

Крім олеуму, концентрованої сульфатної кислоти та акумуляторної кислоти вітчизняні сульфатнокислотні заводи випускають також контактну кислоту поліпшеної якості (для виробництва штучного волокна, титанового білила та ін.), чистий олеум (для виробництва капролактаму), хімічно чисту і реактивну сульфатну кислоту.

Збільшення потреби в концентрованій кислоті викликано інтенсифікацією багатьох хімічних процесів, де використовують більш активну сульфатну кислоту підвищеної концентрації. Крім того, зростання потреби в концентрованій сульфатній кислоті обумовлено швидким розвитком виробництва хімічних волокон і ряду галузей органічного синтезу, де використовують сульфатну кислоту в якості агента для процесів сульфонування, конденсації, дегідратації тощо.

Необхідно відзначити, що протягом більш 70 років з початку промислового впровадження контактного методу виробництва сульфатної кислоти його сутність не піддавалася корінним змінам. Розвиток цього методу йшов шляхом збільшення продуктивності контактних систем, удосконалення окремих стадій процесу, поліпшення конструкцій апаратів, впровадження автоматичних методів контролю і регулювання процесів. Найважливіша задача працівників промисловості полягає надалі в удосконаленні виробництва шляхом використання передового досвіду, впровадження прогресивних прийомів і методів роботи, а також у розробленні принципово нових способів виробництва сульфатної кислоти на основі досягнень науки і техніки.

# 1 ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ

## 1.1 Властивості сульфатної кислоти та олеуму

Сульфатну кислоту варто розглядати як сполуку однієї молекули сірки (VI) оксиду  $\text{SO}_3$  (сульфатний ангідрид) з однією молекулою води; отже, безводна сульфатна кислота містить 81,63 %  $\text{SO}_3$  і 18,37 %  $\text{H}_2\text{O}$ .

У техніці під сульфатною кислотою мають на увазі будь-які суміші сірки (VI) оксиду з водою. Якщо на 1 моль  $\text{SO}_3$  приходить понад 1 моля води, суміші є водяними розчинами сульфатної кислоти, якщо менше 1 моля води, то це розчини сульфатного ангідриду в сульфатній кислоті, які називають олеумом, або кислотою, що димить.

Водяні розчини сульфатної кислоти характеризуються вмістом  $\text{H}_2\text{SO}_4$  чи  $\text{SO}_3$  (%), олеум – вмістом загального чи вільного сульфатного ангідриду, а також кількістю  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , яку можна одержати під час додавання до олеуму води.

Сульфатна кислота – це одна з самих активних неорганічних кислот. Вона реагує майже з усіма металами і їхніми оксидами, вступає до реакції обмінного розкладання, енергійно з'єднується з водою, має окисні й інші важливі хімічні властивості. Висока хімічна активність сульфатної кислоти обумовила її широке застосування в різних галузях промисловості.

Безводна сульфатна кислота являє собою за 20 °С безбарвну маслянисту рідину, що кристалізується за 10,37 °С. За температури 296,2 °С і тиску  $0,98 \cdot 10^5$  Па безводна сульфатна кислота починає кипіти з розкладанням до утворення азеотропної суміші, що містить 98,3 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і 1,7 %  $\text{H}_2\text{O}$  і кипить за 336,5 °С.

З водою і сірки (VI) оксидом сульфатна кислота змішується в будь-яких співвідношеннях. В процесі змішування утворюється ряд сполук з різними температурами кристалізації і деякими іншими характерними властивостями.

**Температура кристалізації.** Водяні розчини сульфатної кислоти і олеум являють собою суміші сполук. Наприклад, 80 % сульфатна кислота – це суміш сполук  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; звичайний товарний олеум, що містить 20 %  $\text{SO}_3$  (вільн.), являє собою суміш сполук  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3$ .

Відомо, що температура кристалізації суміші двох речовин нижче температури кристалізації кожної з них. Тому крива залежності температури кристалізації від концентрації сульфатної кислоти має максимуми, які відповідають складу окремих сполук. На рис. 1.1. ця залежність наведена у вигляді діаграми.

**Температура кипіння і тиск пари.** З підвищенням концентрації водяних розчинів сульфатної кислоти температура їхнього кипіння збільшується, досягає максимуму (336,5 °С) за 98,3 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а потім знижується. Температура кипіння олеуму зі збільшенням вмісту вільного  $\text{SO}_3$  знижується з

296,2 за 0 %  $\text{SO}_3$  до 44,7 °C за 100 %  $\text{SO}_3$ , тобто до температури кипіння чистого сульфатного ангідриду. Цю залежність наведено на рис. 1.2.

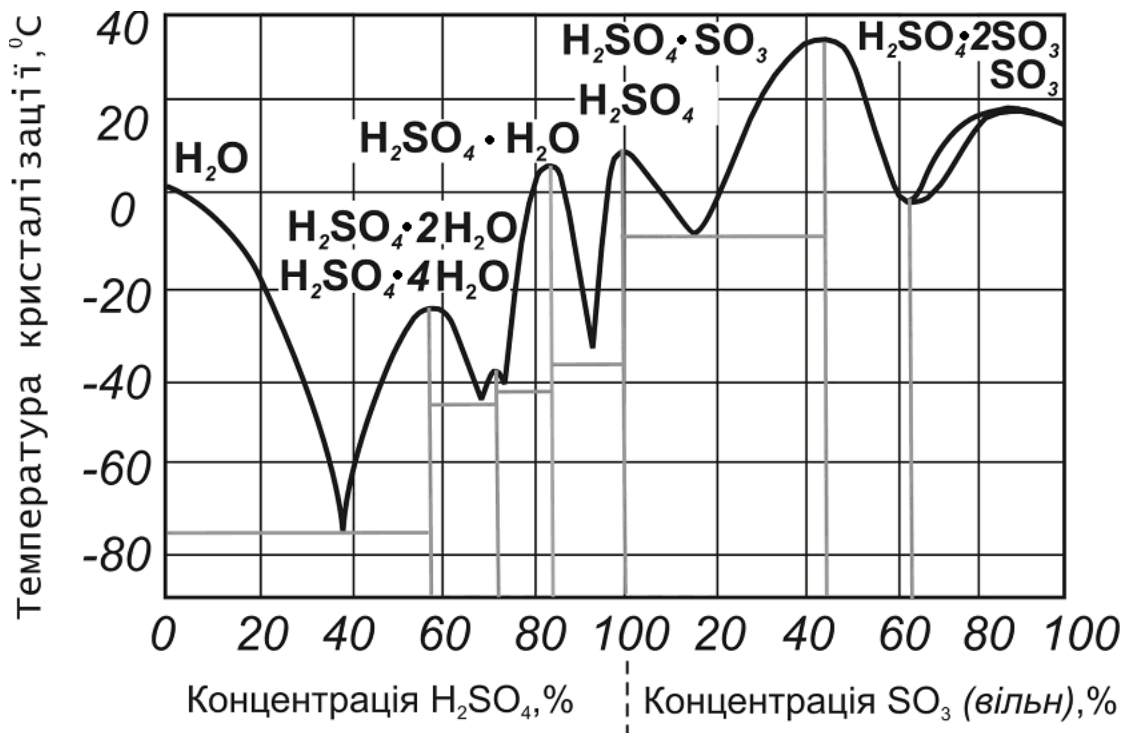


Рис. 1.1 – Температура кристалізації сульфатної кислоти

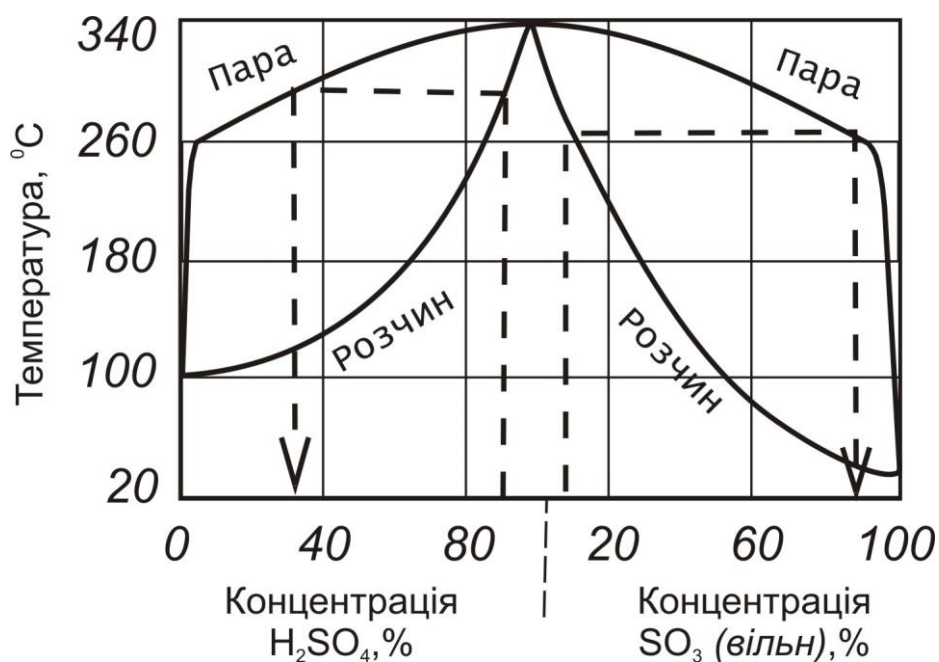


Рис. 1.2 – Температура кипіння сульфатної кислоти за атмосферного тиску



Збільшення концентрації водяних розчинів сульфатної кислоти викликає зниження загального тиску пари над розчинами, за 98,3 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  тиск досягає мінімуму. В процесі збільшення концентрації олеуму загальний тиск пари над ним підвищується.

Пара над розчинами сульфатної кислоти складається із суміші пари води,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і  $\text{SO}_3$ ; сполуки у паровій фазі відрізняються від сполук у рідині. Тільки над 98,3 % сульфатною кислотою склад пари однаковий зі сполукою рідкої фази. Над розчинами сульфатної кислоти, що містять менше 98,3 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , у парах більше води, ніж  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , і практично відсутній  $\text{SO}_3$ . За концентрації сульфатної кислоти, що перевищує 98,3 %, пара містить більше  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , пара над олеумом складається головним чином з  $\text{SO}_3$ .

Верхня крива на рис. 1.2 (пара) дозволяє визначити вміст  $\text{H}_2\text{SO}_4$  у парах, тобто концентрацію кислоти, що утвориться в процесі конденсації всієї пари над розчинами сульфатної кислоти й олеуму різної концентрації за температури кипіння. Так, для 94 % кислоти вміст сульфатної кислоти в парах відповідає концентрації 30 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

**Густина.** Зі збільшенням вмісту  $\text{H}_2\text{SO}_4$  густина водяних розчинів сульфатної кислоти підвищується і досягає максимуму за 98,3 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , потім трохи зменшується і за 20 °С для 100 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  досягає 1,8305 г/см<sup>3</sup>. Густина олеуму зростає зі збільшенням вмісту  $\text{SO}_3$  до максимуму за 62 %  $\text{SO}_3$  (вільн.), а потім зменшується. З підвищенням температури густина сульфатної кислоти знижується.

Концентрація сульфатної кислоти з точністю, достатньою для технічних розрахунків, визначається за її густиною. Якщо в сульфатній кислоті присутня велика кількість домішок (наприклад, солей), відповідність між її густиною і концентрацією порушується. У таких випадках концентрацію сульфатної кислоти можна точно визначити шляхом титрування. Густина 95 – 100 % сульфатної кислоти незначно міняється внаслідок зміни концентрації, тому вміст  $\text{H}_2\text{SO}_4$  у такій кислоті варто визначати аналітичним шляхом.

**Теплоємність.** З підвищенням концентрації розчинів сульфатної кислоти їхня теплоємність зменшується і досягає мінімуму для безводної сульфатної кислоти 1,42 Дж/(г · К), теплоємність олеуму з підвищенням вмісту  $\text{SO}_3$  (вільн.) збільшується. З ростом температури теплоємність водяних розчинів сульфатної кислоти й олеуму трохи збільшується.

Під час розрахунків звичайно користаються даними про кількість тепла, яке необхідно для нагрівання 1 кг сульфатної кислоти від 0 °С до необхідної температури.

**Теплопровідність.** З підвищенням концентрації і зниженням температури теплопровідність сульфатної кислоти зменшується.

**В'язкість** впливає на гідравлічний опір в процесі руху сульфатної кислоти по трубах і жолобах, на швидкість процесів теплопередачі під час нагрівання та охолодження сульфатної кислоти, на швидкість розчинення в

сульфатній кислоті солей, металів і інших речовин. Тому її необхідно враховувати в багатьох технічних розрахунках.

Максимум в'язкості відповідає 84,5 % і 100 % сульфатній кислоті, а також олеуму, що містить 50 – 55 %  $\text{SO}_3$  (вільн.), тобто сполукам складу  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і олеуму  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3$ .

З підвищенням температури в'язкість сульфатної кислоти зменшується. Так, з підвищенням температури від 20 до 80 °С в'язкість 60 % сульфатної кислоти знижується в три рази.

## 1.2 Властивості сірки (IV) оксиду

Сірки (IV) оксид  $\text{SO}_2$ , чи сульфітний ангідрид (молекулярна маса 64,066) за звичайної температури являє собою безбарвний газ з характерним різким запахом, що сильно дратує слизисті оболонки очей і дихальних органів. Густина газоподібного  $\text{SO}_2$  за нормальних умов становить 2,92654 кг/м<sup>3</sup>. Стандартна теплота утворення газоподібного  $\text{SO}_2$  дорівнює – 296,9 кДж/моль, стандартна ентропія 248,1 Дж/(моль · К). Залежність мольної теплоємності від температури виражається таким рівнянням:

$$C_p = 42,55 + 12,55 \cdot 10^{-3} \cdot T - \frac{5,65 \cdot 10^5}{T^2}. \quad (1.1)$$

В інтервалі 0 – 100 °С середня питома теплоємність газоподібного  $\text{SO}_2$  дорівнює 0,66 кДж/(кг · К).

Граничнодопустима концентрація  $\text{SO}_2$  в атмосфері становить 20 мг/м<sup>3</sup>, поріг чутливості запаху 6 мг/м<sup>3</sup>. Концентрація  $\text{SO}_2$ , що викликає кашель 50 мг/м<sup>3</sup>. Летальна концентрація  $\text{SO}_2$  становить 400 мг/м<sup>3</sup> за експозиції 0,5 – 1, 0 години.

$\text{SO}_2$  порівняно добре розчиняється у воді і водних розчинах органічних і неорганічних речовин. Так, в одному об'ємі води за 20 °С розчиняється близько 40 об'ємів  $\text{SO}_2$ ; внаслідок цього виділяється 34,4 кДж/моль тепла. Розчинність  $\text{SO}_2$  у воді зменшується з підвищенням температури.

Розчинність  $\text{SO}_2$  в сульфатній кислоті нижча, ніж у воді. З підвищенням концентрації кислоти розчинність  $\text{SO}_2$  спочатку зменшується, досягає мінімуму за 85,8 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (20 °С), а потім знову зростає.

$\text{SO}_2$  легко перетворюється у безколірну рідину за атмосферним тиском й охолодженні до – 10,1 °С. Густина рідкого сірки (IV) оксиду становить 1435 кг/м<sup>3</sup> за 0 °С. Середня питома теплоємність рідини становить 1,163 кДж/(кг · К), питома теплота випарення 388,57 кДж/кг (за – 10 °С).

Тиск парів  $\text{SO}_2$  над рідкою фазою складає 0,325 МПа за 20 °С і 0,83 МПа за температури 50 °С. Стандартна теплота утворення рідкого оксиду (IV) сірки

становить – 320,5 кДж/моль. За температури – 75,48 °С рідкий SO<sub>2</sub> кристалізується у білу кристалічну масу густиною 1435 кг/м<sup>3</sup> (за 0 °С).

Для зрідження 100 %-го SO<sub>2</sub> достатньо його висушити концентрованою сульфатною кислотою, стиснути до тиску 0,4 МПа і охолодити. Рідкий SO<sub>2</sub> зберігають і транспортують у сталевих цистернах і балонах.

Рідкий SO<sub>2</sub> змішується в будь-яких співвідношеннях з рідким SO<sub>3</sub>, ефірами, трихлорметаном та ін. За певних температур він розчиняє фосфор, бром, йод. Разом з тим, в ньому не розчиняється сірка та більшість солей.

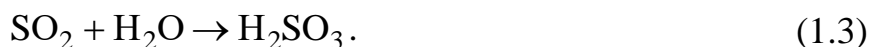
У молекулі SO<sub>2</sub> сірка перебуває у проміжному ступені окиснення (+ 4), тому SO<sub>2</sub> може бути окисником і відновником. Окрім того, для нього характерне утворення продуктів приєднання.

Абсолютно сухий SO<sub>2</sub> за звичайної температури не реагує з киснем, воднем, галогенами, сірководнем, вуглецю (IV) оксидом. Вологий SO<sub>2</sub> взаємодіє з H<sub>2</sub>S за звичайних умов з утворенням сірки, води та політіонових кислот (H<sub>2</sub>S<sub>n</sub>O<sub>6</sub>). Сильні окисники (O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>) окислюють SO<sub>2</sub> до SO<sub>3</sub>.

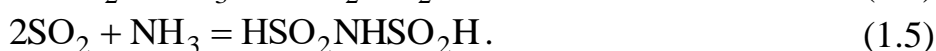
У присутності каталізатора сірки (IV) оксид окислюється за реакцією:



З'єднуючись з водою, він утворює сульфітну кислоту, яка може існувати тільки в розчині:



З сухим аміаком SO<sub>2</sub> утворює амідосульфінові та імідосульфінові кислоти:



З газоподібним аміаком і парою води SO<sub>2</sub> утворює сульфіти і гідросульфіти:



В процесі взаємодії сірки (IV) оксиду з хлором утворюється сульфурилхлорид за реакцією:



### 1.3 Властивості сірки (VI) оксиду

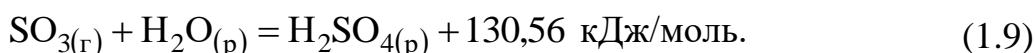
Сірки (VI) оксид SO<sub>3</sub>, чи сульфатний ангідрид (молекулярна маса 80,056) у звичайних умовах являє собою безбарвний газ, що у повітрі миттєво взаємодіє з парами води і утворює туман – зважені краплі сульфатної кислоти. Газоподібний SO<sub>3</sub> зріджується за 44,75 °С з утворенням безбарвної рідини.

Стандартна теплота утворення рідкого  $\text{SO}_3$  дорівнює  $-369,34$  кДж/моль, стандартна ентропія  $256,23$  Дж / (моль  $\cdot$  К), питома теплоємність  $2,694$  Дж/(кг $\cdot$ К).

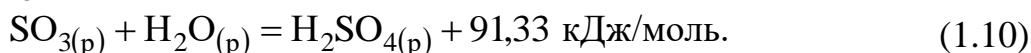
Твердий  $\text{SO}_3$  може існувати в декількох формах  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  і  $\delta$ , температури плавлення яких відповідно рівні  $16,8$  °С;  $31,5$  °С;  $62,2$  °С і  $95,1$  °С (під тиском). Дослідження показали, що перша форма відповідає сполуці  $\text{SO}_3$ ; інші форми являють собою продукти полімеризації сірки (VI) оксиду. Очевидно, існують і інші високомолекулярні сполуки  $\text{SO}_3$ .

Форми  $\text{SO}_3$  відрізняються будовою кристалічних решіток, значенням тиску пари, хімічною активністю та іншими властивостями.

З водою  $\text{SO}_3$  реагує надзвичайно енергійно з утворенням сульфатної кислоти і виділенням великої кількості тепла:



Рідкий  $\text{SO}_3$  з водою реагує менш енергійно, порівняно з газоподібним:



На цьому заснована водовіднімаюча дія  $\text{SO}_3$ ; сірки (VI) оксид є сильним окисником, викликає обуглювання рослинних і тваринних тканин. Окисляючи сірку, фосфор, вуглеводні і деякі інші речовини,  $\text{SO}_3$  відновлюється до  $\text{SO}_2$ . Вискополімерні форми сірки (VI) оксиду хімічно інертні; вони менш енергійно реагують з водою, слабо димлять у повітрі і їхні дії по обугленню виявляються незначно.

Рідкий сульфатний ангідрид змішується з  $\text{SO}_2$  у всіх співвідношеннях, твердий сульфатний ангідрид розчиняється в рідкому  $\text{SO}_2$ , не утворюючи з ним хімічних сполук. З азотною кислотою рідкий  $\text{SO}_3$  змішується в будь-яких співвідношеннях. Внаслідок цього утворюється стійка сполука типу  $(\text{SO}_3)_2\text{HNO}_3$  (температура плавлення  $106,5$  °С), що розчинена в надлишку одного з компонентів суміші.

Сірки (VI) оксид взаємодіє також з азоту оксидами ( $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ), з арсенистим ангідридом, енергійно реагує з основними оксидами і лугами.

Газоподібний  $\text{SO}_3$  реагує з хлористим воднем, утворюючи хлорсульфонову кислоту  $\text{SO}_2(\text{OH})\text{Cl}$ ; внаслідок взаємодії  $\text{SO}_3$  з аміаком утворюється амонію амідосульфат, з якого готують амонію сульфат  $\text{NH}_2\text{SO}_2\text{CNH}_4$  – ефективний гербіцид.

Оскільки температура кристалізації  $\text{SO}_3$  становить  $16,8$  °С, то його зберігання і транспортування пов'язані з великими труднощами. Окрім того, після самочинної кристалізації  $\text{SO}_3$  перевести кристали у рідкий стан шляхом нагрівання за атмосферного тиску неможливо, оскільки  $\text{SO}_3$  сублімується.

Зберегти  $\text{SO}_3$  у рідкому стані за температури, нижчої за температуру кристалізації, можна шляхом додавання стабілізаторів ( $\text{BrO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KCrO}_3$

та ін.). Однак стабілізатори тільки сповільнюють, а не виключають термодинамічно невідвортної полімеризації  $\text{SO}_3$ , особливо за температур, нижчих за  $0\text{ }^\circ\text{C}$ . І все ж у переохолодженому стані стабілізований  $\text{SO}_3$  може перебувати декілька місяців без полімеризації.

Як стабілізатор найчастіше використовують сухий бору (III) оксид у кількості  $0,7 - 1,0\%$  від маси  $\text{SO}_3$ . Стабілізований  $\text{SO}_3$  зберігають у закритій тарі із вуглецевої сталі. Він не полімеризується протягом років до температури, не вищої  $70\text{ }^\circ\text{C}$ . Сталь не впливає на якість  $\text{SO}_3$  і не руйнується під його впливом. В останні роки використовують нітратну кислоту.

У літературі є повідомлення про технологію збереження  $\text{SO}_3$  у вигляді таблеток або гранул. Гранули полімеризованого  $\text{SO}_3$  масою  $2 - 3\text{ г}$  пакують у мішечки із поліетиленових матеріалів, таблетки покривають тонким шаром сірки.

#### 1.4 Сорти сульфатної кислоти

Промисловість випускає кілька сортів сульфатної кислоти, що розрізняються вмістом  $\text{H}_2\text{SO}_4$  чи  $\text{SO}_3$  (вільн.), а також вмістом домішок. Нітрозним методом одержують порівняно низькоконцентровану кислоту, що містить  $75\%$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Контактним методом може бути отримана сульфатна кислота практично будь-якої концентрації.

Склад і вміст домішок також залежать від методу виробництва сульфатної кислоти. Наприклад, в процесі одержання баштової кислоти в неї попадають частки пилу, що залишаються у випалювальному газі навіть після його очищення в сухих електрофільтрах. Крім того, баштова кислота містить розчинені азоту оксиди. Сульфатна кислота може бути також забруднена продуктами корозії апаратури, які розчиняються в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Технічна сульфатна кислота іноді пофарбована в темний колір внаслідок обвуглювання органічних речовин, що переходять у кислоту в процесі її виробництва, під час збереження і перевезення.

У виробництві сульфатної кислоти контактним методом випалювальний газ після видалення з нього пилу піддається ретельному спеціальному очищенню. Тому контактна кислота містить тільки розчинні продукти корозії. Застосовуючи апаратуру, виготовлену з досить корозійностійких матеріалів, можна одержати контактну сульфатну кислоту високої чистоти.

Вимоги до якості різних сортів сульфатної кислоти регламентуються стандартами і систематично переглядаються відповідно до змін техніки виробництва та потреби її споживачів.

Щоб зменшити можливість кристалізації сульфатної кислоти під час перевезення і зберігання, встановлені стандарти на товарні сорти сульфатної кислоти, концентрації яких відповідають найбільш низьким температурам її кристалізації (табл. 1.1).

Температура кристалізації технічних сортів сульфатної кислоти трохи нижче температури кристалізації чистої кислоти; зі збільшенням вмісту домішок ця різниця зростає.

Таблиця 1.1 – Товарні сорти сульфатної кислоти

№ п/п	Назва продукту	% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	% SO <sub>3</sub> (вільн.)	T <sub>кр</sub> , °C
1	Баштова кислота	75,0	–	– 29,5
2	Контактна кислота	92,5	–	– 22,0
3	Олеум	104,5	20	+ 2,0
4	Високопроцентний олеум	114,6	65	– 0,4

### 1.5 Збереження і перевезення сульфатної кислоти

**Збереження і розлив сульфатної кислоти.** Виробництво сульфатної кислоти є безупинним, тому готова продукція – кислота також безупинно надходить на збереження. Відвантаження сульфатної кислоти споживачам здійснюється періодично, тому кожний завод має склад готової продукції. Сульфатна кислота може зберігатися в баках, розміщених у закритому складі або під навісом, що охороняє від впливу атмосферних опадів верхню частину баків, де розташовуються люки, розподільні вентиля, сифони і т. д.

Баки для збереження готової кислоти являють собою горизонтальні або вертикальні циліндричні резервуари ємністю до 5000 м<sup>3</sup>, що виготовлені з листової сталі. Загальна ємність баків на складі розрахована на збереження кислоти, кількість якої складає не менше, як норму продукції цеху за 10 діб. Звичайно встановлюють кілька баків, щоб під час їхнього чищення і ремонту можна було б не зупиняти завод. Уздовж резервуарів прокладається залізнична колія й обладнується площадка, де встановлюють цистерни для наливання кислоти.

Концентровану сульфатну кислоту (контактну, баштову) і олеум зберігають у сталевих нефутерованих баках. Сталеві баки для збереження особливо чистої, а також низькоконцентрованої кислоти футерують кислототривкою керамікою.

У північних районах, де температура в зимовий час може бути значно нижче температури кристалізації сульфатної кислоти, усі баки для збереження готової продукції розміщують в утепленому приміщенні. Щоб запобігти замерзанню олеуму під час його перевезення, перед наливанням у цистерни його підігривають. Попередньо підігрітий олеум повільно остигає в цистерні і навіть за тривалим перебуванням в шляху взимку надходить до споживача в рідкому вигляді. Для підігріву олеуму на складах установлюють спеціальний підігрівник.

На складах також часто розміщують змішувачі для готування кислоти необхідної концентрації і акумуляторної кислоти, а також пристосування для розливу акумуляторної кислоти в сулії й упакування сулій, заповнених кислотою.

**Перевезення сульфатної кислоти.** Відповідно до запитів споживачів сульфатну кислоту розливають у тару різної ємності. На далекі відстані сульфатну кислоту найчастіше перевозять у залізничних цистернах місткістю до 60 т. Під час відправлення невеликих партій сульфатної кислоти місцевим споживачам користуються автоцистернами, контейнерами, сталевими бочками місткістю від 0,2 до 1 т чи скляними суліями ємністю від 30 до 45 л; акумуляторну і реактивну кислоти також розливають у скляні сулії до 1 л.

Залізнична цистерна являє собою зварений циліндричний резервуар, укріплений на рамі вагона. У випадку можливого збільшення об'єму кислоти (внаслідок підвищення температури) у верхній частині цистерни є купол. Там же знаходиться лаз для огляду, промивання і ремонту цистерни. Цистерна обладнана відповідними пристроями для подачі в неї повітря і кислоти, а також зливу кислоти. Цистерни розвантажують за допомогою сифона або стиснутого повітря. В останньому випадку верхній штуцер цистерни з'єднують із джерелом стиснутого повітря; кислота виливається з цистерни по трубі, що доходить до дна резервуара.

Забруднені цистерни перед наливанням кислоти промивають водою, залишки якої повинні бути вилучені. Резервуари з-під нафтопродуктів перед наливанням у них сульфатної кислоти піддаються спеціальному очищенню і продуванню повітрям. У випадку попадання в цистерну вологи сульфатна кислота розбавляється і стає корозійно активною. Тому всі люки і крани на цистернах повинні бути герметично закриті. Метал для виготовлення цистерн треба вибирати можливо більш однорідним, щоб уникнути можливості утворення гальванічних пар і збільшення корозії.

У звичайних сталевих залізничних цистернах перевозять олеум, концентровану контактну і баштову кислоти. Для акумуляторної кислоти і сульфатної кислоти поліпшених сортів застосовують цистерни з кислотостійкої сталі; менш концентровану сульфатну кислоту перевозять у сталевих цистернах, освинцьованих чи футерованих зсередини кислототривкими матеріалами (вініпластом та ін.). Цистерни для перевезення олеуму зовні покривають теплоізоляцією.

Скляні сулії з сульфатною кислотою перед відправленням споживачам поміщають у кошики або забезпечують решітками. Проміжки між сулією і стінками кошика чи поперечинами решетування заповнюють соломною або деревною стружкою.

На кожну цистерну з сульфатною кислотою складається паспорт, у якому вказують сорт кислоти, основні дані її аналізу, дату відвантаження і кількість, що відвантажується. Бочки, сулії й іншу більш дрібну тару постачають ярликом (биркою) з характеристикою і позначенням кількості залитої сульфатної кислоти.

## **1.6. Конструкційні матеріали для апаратури**

Раціональний вибір матеріалів для виготовлення апаратури має велике практичне значення і суттєво впливає на економічні показники хімічного

виробництва. Матеріал повинний бути насамперед досить стійким під час зіткненні з сульфатною кислотою.

Корозійна активність сульфатної кислоти стосовно матеріалів залежить головним чином від її концентрації, температури і наявності домішок. Наприклад, присутність азоту оксидів в сульфатній кислоті знижує її корозійну дію на вуглецеву сталь, а наявність  $\text{SO}_2$ , навпаки, збільшує корозійну активність  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

У виробництві сульфатної кислоти, а також в процесі її концентрування вміст  $\text{H}_2\text{SO}_4$  у розчинах кислот на різних стадіях технологічного процесу змінюється в широких межах: наприклад, у виробництві сульфатної кислоти контактним методом від 0 – 10 % (башта для зволоження газу) до 104,5 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – тобто 20 %  $\text{SO}_3$  (вільн.) в абсорбційному відділенні. Температура сульфатної кислоти в процесі її виробництва також змінюється в широких межах: близько 1000 °С в печах КШ (киплячого шару), понад 500 °С в контактному відділенні і близько 50 °С в очисному й абсорбційному відділеннях.

У процесі вибору матеріалів для виготовлення хімічної апаратури враховується не тільки їхня стійкість до корозії, але і міцність, стійкість за високої температури, можливість оброблення і зварювання матеріалу, його доступність і вартість. Якщо чорні метали досить стійкі до корозії в умовах роботи даного апарата чи технологічного вузла, то ці матеріали використовуються в першу чергу, тому що вони дуже міцні, доступні і досить дешеві. Часто застосовуються також леговані чорні метали (з легуючими добавками) або спеціальні сплави, що володіють підвищеною корозійною стійкістю. Однак спеціальні сплави звичайно дорогі, тому в умовах, занадто жорстких для тривалої служби чорних металів, часто використовують неметалічні хімічно стійкі матеріали.

У сульфатнокислотній промисловості часто неметалічні матеріали застосовуються особливо широко, тому що велика кількість з них дуже стійка до дії сульфатної кислоти в широкому діапазоні її концентрацій і температур.

Майже всі найважливіші апарати у виробництві сульфатної кислоти виготовляють зі сталі і чавуну. У більшості випадків з середини їх футерують або покривають кислотостійкими матеріалами – керамікою, природними кислотоупорами, кам'яним литтям, кислототривким бетоном, органічним кислотостійким покриттям. В абсорбційних, промивних, сушильних і денітраційних баштах в якості насадки використовують керамічні і порцелянові кільця. Для захисту внутрішньої поверхні мокрих електрофільтрів і апаратів промивного відділення контактних систем застосовують поліізобутилен, дуже стійкий у середовищі розведеної сульфатної кислоти.

У виробництві сульфатної кислоти апарати з чорних металів без захисних покриттів застосовуються тільки в тих випадках, коли на поверхні сталі і чавуну в результаті впливу сульфатної кислоти утворюється міцна захисна плівка сульфатів чи заліза оксидів, яка погано розчиняється в сульфатній кислоті і запобігає подальшому руйнуванню металу.



**Сталь.** Заліза сульфати, що утворюються внаслідок дії сульфатної кислоти на сталь, розчинні в сульфатній кислоті, тому корозійна стійкість сталі в ній невелика. Заліза сульфати погано розчинні в олеумі, тому сталь стійка в ньому, якщо концентрація його вище 15 %  $\text{SO}_3$  (вільн.). З неї виготовляють олеумні абсорбери, збірники, холодильники, а також кислотопроводи і ряд допоміжних пристроїв та деталей.

Стійкість сталі до дії порівняно низькоконцентрованої баштової кислоти обумовлена тим, що азоту оксиди, які містяться в кислоті, пасивують поверхню сталі, де утворюється захисна оксидна плівка. Завдяки цьому зі сталі можна виготовляти продукційні і абсорбційні башти, холодильники кислоти, газоходи та інші апарати. Крім того, зі сталі виконуються всі газоходи від сушильних башт контактних систем, збірники для збереження концентрованої сульфатної кислоти на складі готової продукції, цистерни для перевезення технічних сортів концентрованої сульфатної кислоти і т. д.

**Чавун** більш стійкий у сульфатній кислоті, ніж сталь, тому чавунні труби широко застосовуються для монтажу кислотопроводів і виготовлення кислотних холодильників, з чавуну часто виконують також арматуру і запірну апаратуру (крани, засувки, вентилі). Широке застосування чавуна обумовлене також його дешевиною, легкістю виливки та оброблення тощо. Стійкість чавуну значно підвищується внаслідок введення в нього невеликих добавок хрому, марганцю та ін. Чавун стійкий до дії олеуму, але за тривалим перебуванням в його середовищі розтріскується, тому для виготовлення апаратів, що піддаються впливу олеуму і  $\text{SO}_3$ , чавун не застосовують.

**Свинець** стійкий у сульфатній кислоті низької концентрації, тому що утворюється на його поверхні захисний шар свинцю сульфату, що не розчиняється в такій кислоті і охороняє метал від подальшого руйнування. У концентрованій сульфатній кислоті свинцю сульфат добре розчиняється, тому корозія його значно зростає в цьому середовищі.

В даний час свинець прагнуть замінити іншими, більш стійкими і дешевими матеріалами.

**Алюміній** досить стійкий у сульфатній кислоті різної концентрації, а також в олеумі і сульфатному ангідриді. Алюміній, що містить добавки (загальний вміст 0,2 – 0,5 %), досить стійкий у кислоті концентрацією до 20 % за звичайної температури.

Корозійна дія сульфатної кислоти на метали значно підсилюється з підвищенням температури, тому необхідно строго стежити за тим, щоб температура процесу не перевищувала меж, установлених технологічним регламентом. За точної підтримки оптимального технологічного режиму роботи сульфатнокислотних систем апаратура тривалий час не має потреби в ремонті.

На рис. 1.3 наведена діаграма, що показує, у межах яких концентрацій чистої сульфатної кислоти і її температур швидкість корозії різних матеріалів не перевищує 0,5 мм/рік (тобто за десятибальною шкалою стійкість їх оцінюється в 5 балів і менше).

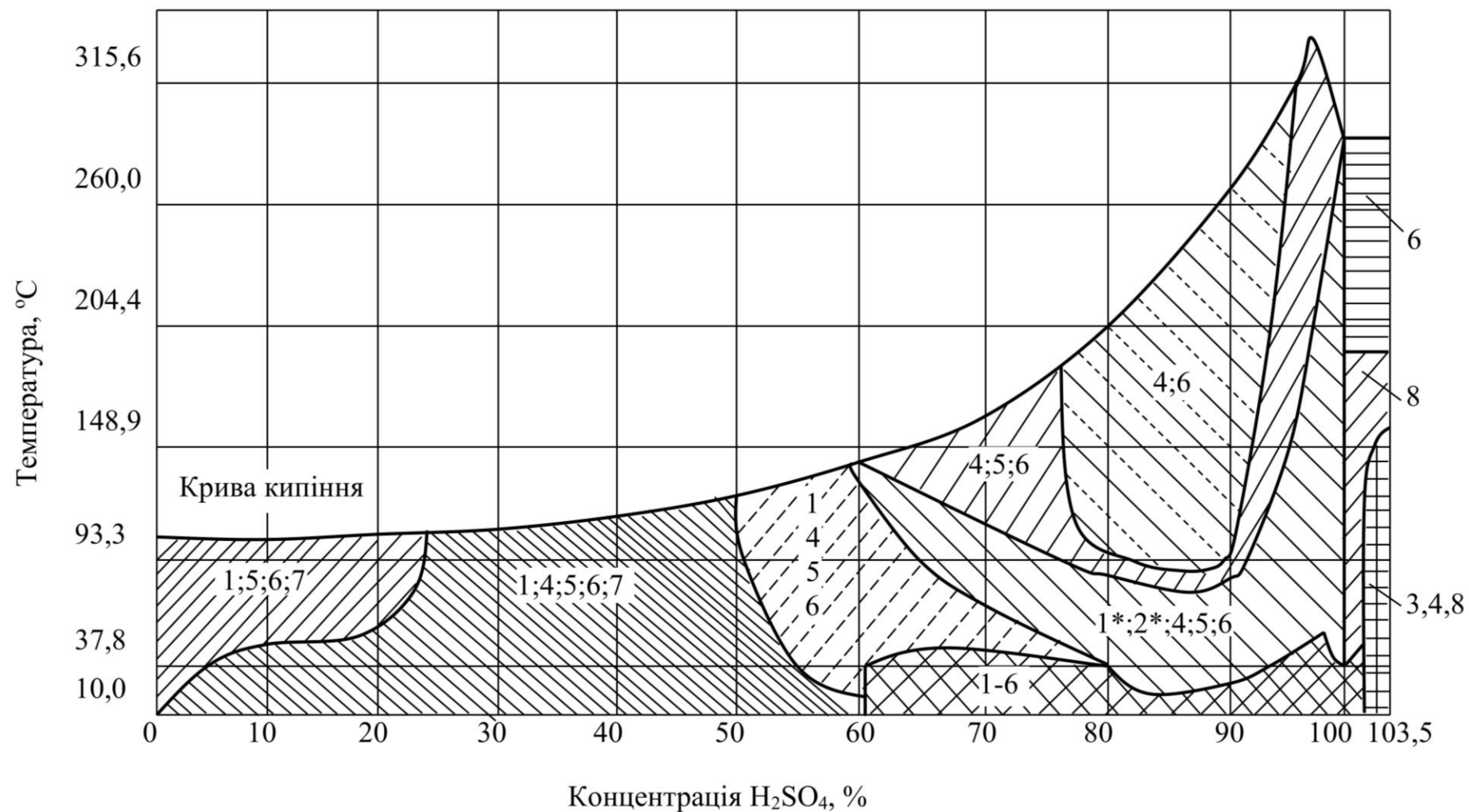


Рис. 1.3 – Корозійна стійкість деяких матеріалів у чистій сульфатній кислоті (швидкість корозії менш 0,5 мм/рік): 1 – свинець; 1\* – те ж, до 80 °С; 2 – чавун; 2\* – те ж, за кімнатної температури; 3 – сталь; 4 – феросилід; 5 – сплави Хастеллой; 6 – скло; 7 – гума; 8 – хромонікелева сталь (18 % Cr + 8 % Ni)

Інтенсивність корозії значно зростає також внаслідок збільшення швидкості руху кислоти в апаратах, холодильниках, кислотопроводах, що з'ясовується руйнуванням захисної плівки на поверхні металів рідиною, яка рухається.

### 1.6.1 Хімічно стійкі неорганічні матеріали

Такі матеріали відомі вже давно. Спочатку до них відносили головним чином природні мінерали і гірські породи, такі як граніт, андезит, бештауніт, кварцит, азбест та інші.

Природні кислотоупори звичайно складаються з декількох мінералів і являють собою різні солі кремінних і полікремінних кислот, алюмосилікати або кремнезем з домішкою різних оксидів. Хімічна стійкість природних кислотоупорів залежить від вмісту в них кремнезему і густини утворюючої їх гірської породи.

Природні кислотоупори застосовуються у вигляді штучних виробів (каменів для футерування башт резервуарів, апаратів і їхніх деталей). Камені, якими футерують, скріплюються між собою кислототривким цементом чи замазкою, іноді – за допомогою механічних пристосувань. У процесі футерування апаратів кислотоупорами дуже важливо правильно вибрати матеріал для скріплення каменів між собою і з футеруємою поверхнею. З великої кількості сполучних матеріалів, застосовуваних в процесі футерування апаратів, найбільш поширені силікатні кислототривкі цементи. Їх одержують змішанням рідкого скла (водяний розчин натрію силікату), тонко здрібненого інертного наповнювача (андезит, діабаз, кварцит та ін.) і прискорювача процесу схоплення і затвердіння цементу (натрію кремнефторид).

Для виготовлення апаратури і футерування поверхні в даний час широко застосовується також кислототривкий бетон, до складу якого входить кислототривкий пилоподібний та крупноздрібнений наповнювач, рідке скло і прискорювач затвердіння. У деяких випадках кислототривкий бетон армують у такий же спосіб, як і звичайні залізобетонні конструкції. Останнім часом встановлена можливість застосування кислототривкого бетону в умовах робочої температури (порядку 800 – 1000 °С), що дозволяє спростити печі для випалювання колчеданів і подовжити термін їхньої служби.

Для поліпшення контакту газу з рідиною в процесі зрошування у виробництві застосовуються різноманітні насадки з кераміки і порцеляни. З цих матеріалів виготовляють також кислотопроводи, різні фасонні деталі, крани, відцентрові насоси та інші апарати.

Великий інтерес у якості матеріалу для футерування представляє кам'яне лиття у вигляді плиток, цегли, фасонних виробів, одержуваних з розплаву природних діабазу або базальту.

## 1.6.2 Хімічно стійкі органічні матеріали

У більшості випадків хімічно стійкі органічні матеріали являють собою синтетичні полімерні речовини. Концентрована сульфатна і нітратна кислоти, як правило, руйнують їх, однак у розведеній сульфатній кислоті ці матеріали дуже стійкі.

Органічні хімічно стійкі матеріали мають ряд переваг у порівнянні з неорганічними. Більшість з них легко піддається обробленню на верстатах, пресуванню, зварюванню, штампуванню, формуванню, склеюванню і т. д. Крім того, вони дешевше і легше неорганічних антикорозійних матеріалів, а також відрізняються тривалим терміном служби. Ці властивості дозволяють конструювати з органічних полімерних матеріалів різну хімічну апаратуру, виготовлення якої з неорганічних матеріалів дуже складне, а іноді і зовсім неможливе (труби, запірні пристрої, теплообмінники та ін.). Однак у деяких випадках застосування органічних хімічно стійких полімерних матеріалів обмежується їхньою невисокою теплостійкістю (температура, за якої можуть застосовуватися деякі з них, не перевищує 100 °С).

З великої кількості хімічно стійких органічних матеріалів у промисловості використовуються головним чином пластичні маси на основі синтетичних полімерів, а також гума (гумування). В даний час широке застосування знайшли фаоліт, вініпласт, поліізобутилен, антегміт, фторопласт і ін.

**Фаоліт** являє собою кислототривку пластмасу на основі фенолоформальдегідної смоли, що містить у якості наповнювача азбест, графіт, гірський чи річковий пісок та ін. Від характеру наповнювача залежить багато властивостей матеріалу. З фаоліту виготовляють збірники кислоти, відцентрові насоси, запірні крани, труби, фасонні частини та ін. Стійкість фаоліту в середовищі сульфатної кислоти залежить від її температури і концентрації. Температурна межа застосування фаоліту 150 – 170 °С.

**Вініпласт** одержують з полівінілхлориду: він стійкий у сульфатній кислоті концентрацією до 80 % за температури до 60 °С. З вініпласту виготовляють плити, труби, фасонні деталі, вентилі й інші вироби. Полівінілхлорид і перхлорвінілову смолу (продукт хлорування полівінілхлориду) застосовують також як основу лаків (для захисних покриттів) і синтетичних клеїв.

**Поліізобутилен** – каучукоподібний полімер. Як антикорозійне покриття застосовується головним чином полімерний матеріал з молярною масою 200000. За 100 °С поліізобутилен здобуває пластичність, за 180 – 200 °С він легко формується, а за 350 – 400 °С розкладається. До недоліків поліізобутилену варто віднести його здатність до плинності за кімнатної температури та деформуємість за тривалим навантаженням.

Поліізобутилен стійкий до дії 96 % сульфатної кислоти за температури до 20 °С, а 90 % за 40 °С. З поліізобутилену виготовляють листки, що використовуються для захисту апаратів від корозії, шланги для антикорозійного

покриття труб і пластини для ущільнення фланцевих сполук у трубопроводах з сильно агресивними продуктами.

В останні роки значне застосування в промисловості одержали **поліетиленові** труби для транспортування кислоти концентрацією до 50 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і за температури до 60 °С.

Винятково високою стійкістю до дії сульфатної кислоти та інших агресивних середовищ (хлорсульфонова кислота, олеум, "царська горілка") в умовах високих і низьких температур (від – 250 до + 250 °С) відрізняється **фторопласт** (політетрафторетилен). Він широко застосовується для виготовлення труб, гнучких шлангів, клапанів, вентилів, кілець для прокладання, ущільнювальних набивань у сальниках і т.д. До його недоліків відносяться повзучість за кімнатної температури і порівняно невисока механічна міцність.

Широке використання знаходять також антикорозійні і теплопровідні матеріали на основі **штучних вугіль** і графіту. У хімічній промисловості широко застосовується антегіт, що випускається у вигляді труб і плиток. Цей матеріал добре піддається механічному обробленню і стійкий у сульфатній кислоті (до 70 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , що містить  $\text{SO}_2$ ) за температури до 120 °С.

### Контрольні запитання

1. Галузі використання сульфатної кислоти.
2. Перспективи розвитку виробництва сульфатної кислоти.
3. Властивості сульфатної кислоти та олеуму: утворення кристалогідратів та подвійних сполук у системі вода – сульфатний ангідрид.
4. Тиск пари та температура кипіння сульфатної кислоти різної концентрації.
5. Залежність густини та в'язкості від концентрації сульфатної кислоти і олеуму.
6. Охарактеризувати теплоємність та теплопровідність сульфатної кислоти від температури.
7. Властивості сірки оксидів.
8. Характеристика сортності сульфатної кислоти.
9. Умови збереження і транспортування сульфатної кислоти.
10. Конструкційні матеріали для апаратури вироблення і збереження сульфатної кислоти.

## 2 СИРОВИНА ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА СУЛЬФАТНОЇ КИСЛОТИ

Сировиною для виробництва сульфатної кислоти служать елементарна сірка та утримуючі сірку речовини, з яких може бути виділена чиста сірка або її оксиди (рис. 2.1).

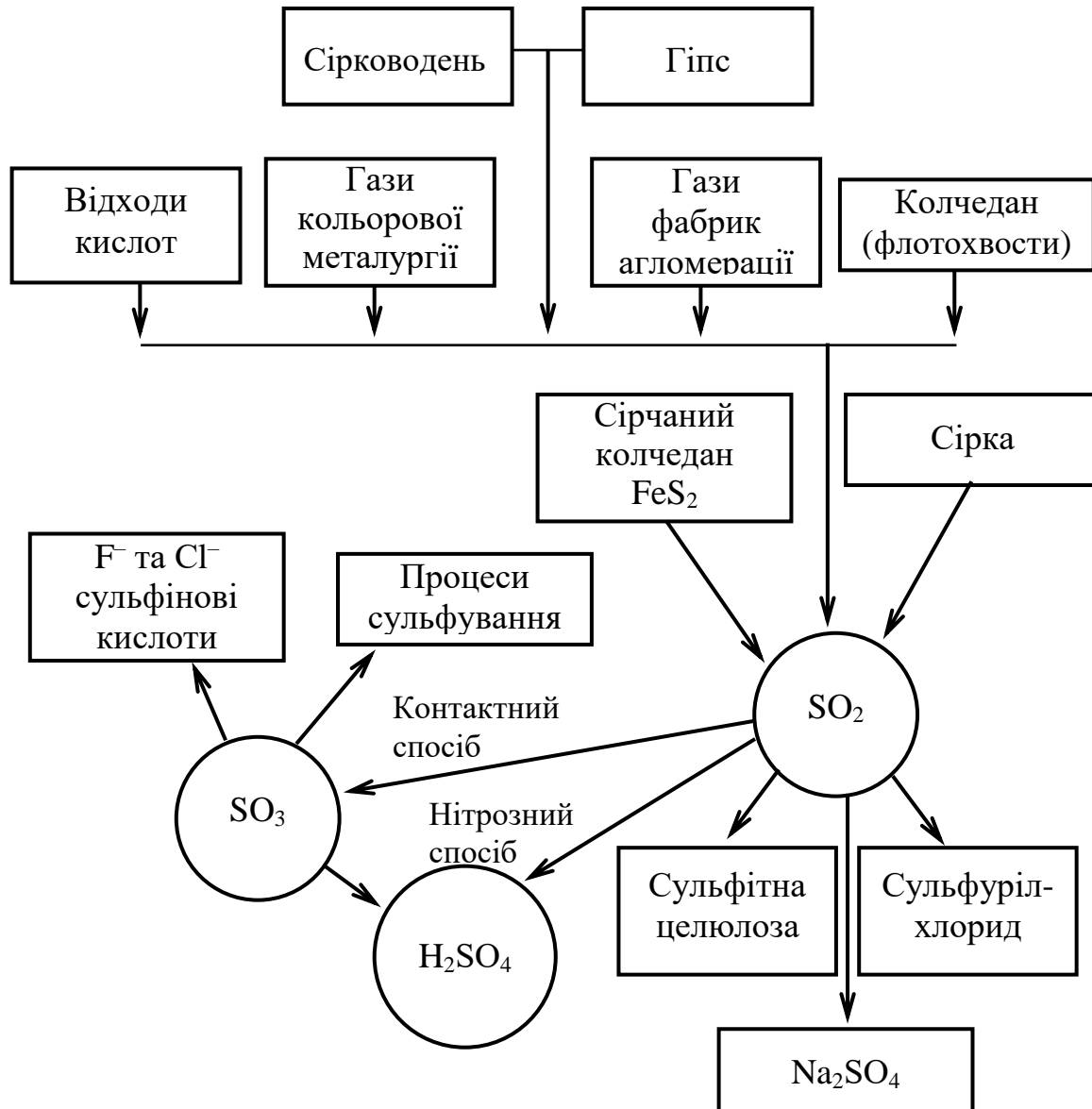


Рис. 2.1 – Види сировини для одержання сульфатної кислоти

Природні поклади самородної сірки порівняно невеликі. Найчастіше вона зустрічається в природі у вигляді сполук із залізом, цинком, свинцем, міддю й іншими металами. У деяких мінералах сірка міститься у вигляді сполук із двома металами, наприклад, мідний колчедан (халькопірит) є сполукою сірки з залізом і міддю. Сірка зустрічається в природі також у виді сульфатів, наприклад, у виді гіпсу (кальцію сульфат), мірабіліту (натрію сульфат), глауберіту (натрію і кальцію сульфат) та ін. Загальний вміст сірки в земній корі

складає 0,1 %. Сірка міститься також у нафті, кам'яному вугіллі, побіжному і природному газам.

В процесі коксування кам'яного вугілля сірка, яка міститься в ньому, перетворюється на сірководень, що входить до складу коксового газу. Сірководень може бути присутнім також у генераторних газах, газах нафтопереробки, побіжних нафтових газах, в природному газі ряду родовищ, і, як правило, є небажаною домішкою. Значні кількості сірки (IV) оксиду містяться в газах, що відходять з металургійних печей.

Внаслідок спалювання вугілля в топках ТЕЦ, електростанцій і в котлових установках сірка у вигляді  $\text{SO}_2$  віддаляється з топковими газами. Сірководень, що виділяється з паливних газів в процесі їхнього очищення, та сірки (IV) оксид з топкових газів усе ширше використовуються для перероблення в сульфатну кислоту.

В процесі видобування вугілля попутно здобувається й вуглисті колчедан, що складається з залізного (сульфатного) колчедану, прошарків вугілля і породи, яка відбирається під час збагачення вугілля. Вуглисті колчедан також може служити сировиною для виробництва сульфатної кислоти. Для цієї мети можливе використання і відходів деяких виробництв, що застосовують сульфатну кислоту. До них відносяться, наприклад, кислі гудрони, травильні розчини, фосфогіпс та ін.

Співвідношення між різними видами сировини, яку використовують для виробництва сульфатної кислоти, неоднакове в різних країнах. Більшість країн як основну сировину використовуює сірку і сульфатний колчедан.

## 2.1 Сульфатний колчедан

Головною складовою частиною сульфатного колчедану є заліза сульфід  $\text{FeS}_2$  (53,44 % S і 46,56 % Fe), що зустрічається у виді мінералу піриту і рідше марказиту (мінерали мають однаковий склад, але відрізняються формою кристалів). Крім  $\text{FeS}_2$  природний сульфатний колчедан містить домішки сполук міді, цинку, свинцю, арсену, нікелю, кобальту, селену, вісмуту, телуру, кадмію, кальцію і магнію карбонати та сульфати, невеликі кількості золота, срібла та ін. Мідь знаходиться в колчедані у вигляді  $\text{CuFeS}_2$  (мідний колчедан),  $\text{Cu}_2\text{S}$  (мідний блиск) і  $\text{CuS}$ ; цинк головним чином у вигляді  $\text{ZnS}$  (цинкова обманка), арсен у виді  $\text{FeAsS}$  (арсеновий колчедан) і т. д. Руди, до складу яких поряд з піритом входять значні кількості сполук кольорових металів, називають поліметалевими.

Сульфатний колчедан – мінерал жовтуватого чи жовтувато-сірого кольору. У залежності від розміру шматків і сорту колчедану його насипна густина складає від 2200 до 2400  $\text{кг/м}^3$ .

Потужні родовища колчедану є в Росії (головним чином на Уралі і на Кавказі), в Іспанії, Японії, Канаді, Португалії, Італії, Норвегії та інших країнах. Колчедан, що добувається в рудниках у виді шматків розміром 50 – 400 мм, називають звичайним або рядовим колчеданом.

Для витягу кольорових металів колчедан піддають флотації. Процес цей заснований на тому, що деякі мінерали, які входять до складу руд, добре змочуються водою, а інші – погано чи зовсім не змочуються. В процесі додавання до води різних хімічних речовин (флотореагентів) змінюється змочуваність речовин. Цю властивість використовують для розподілу мінералів. Через водяну суспензію тонкоздрібненої руди (пульпу), в якій знаходяться відповідні флотореагенти, продувають повітря. Внаслідок цього частки руди, які не змочуються водою (гідрофобні), прилипають до пухирців повітря і спливають на поверхню, а частки, що змочуються водою (гідрофільні), осаджуються на дно апарата у вигляді флотаційного колчедану зі зниженим вмістом кольорових металів. Піну, яка утворюється з повітряних пухирців, разом з частками мінералів, що містять кольорові метали, знімають з поверхні рідини і направляють у відстійник, де вона руйнується, а частки утворюють відповідний концентрат (мідний, цинковий та ін.) з підвищеним вмістом кольорових металів. Послідовно підбираючи відповідні флотореагенти, виділяють всі складові частини руди, що представляють інтерес. З 100 т колчедану одержують 80 – 85 т флотаційного колчедану і 15 – 20 т концентрату. Загальна схема збагачення сульфідної сировини показана на рис. 2.2.

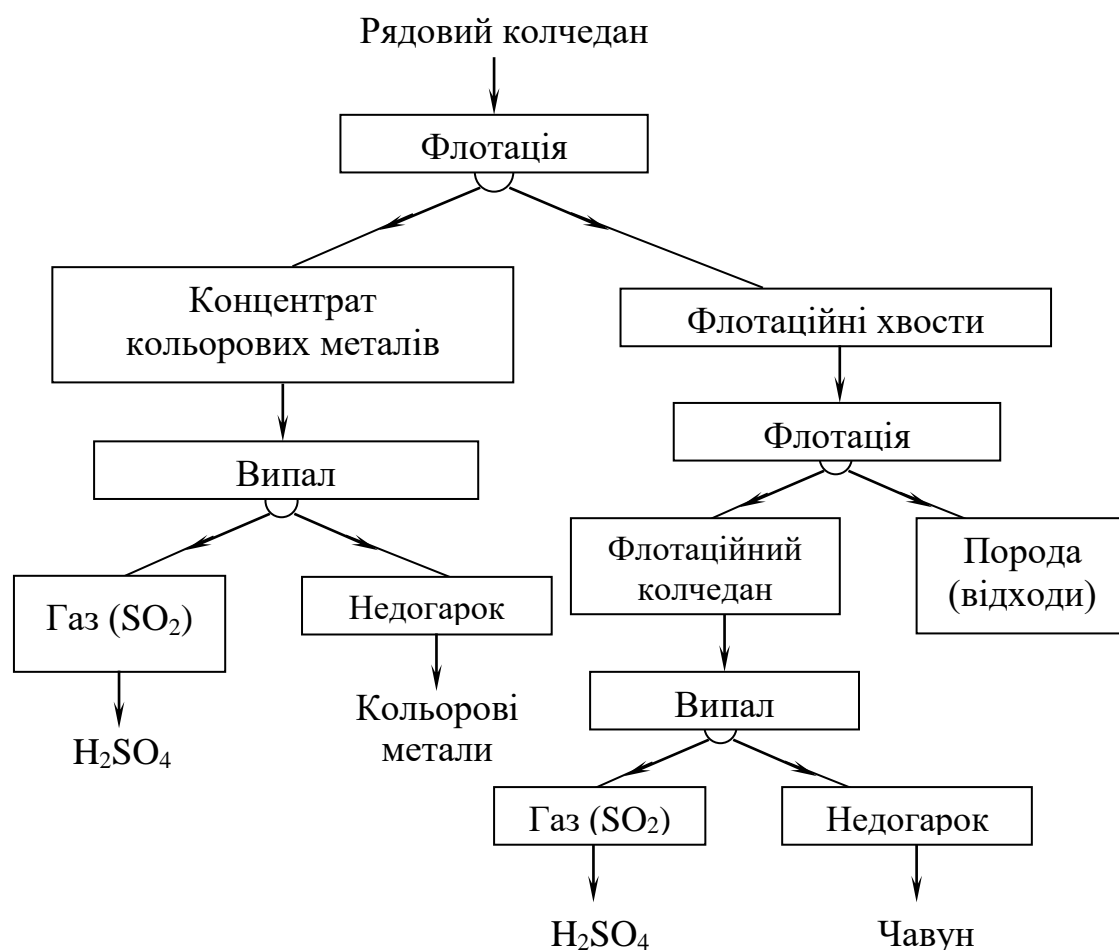


Рис. 2.2 – Схема перероблення рядового колчедану



Вміст сірки у флотаційному колчедані коливається від 32 до 40 %. Після вторинної флотації цього колчедану і відділення порожньої породи одержують піритний концентрат, що містить 45 – 50 % сірки. В даний час практично весь колчедан, що здобувається, піддається флотації.

Флотаційний колчедан з високою вологістю змерзається в процесі транспортування і збереження на складах заводів, що сильно ускладняє його вивантаження з вагонів і подальшу подачу в піч випалювання. Крім того, під час випалювання грудок колчедану в зваженому стані (у печах КШ) порушується процес горіння. Тому перед відправленням споживачам флотаційний колчедан сушать у барабанних сушарках, що обігриваються топковими газами. За нормами державних стандартів вологість флотаційного колчедану, що відвантажується, в осінньо-зимовий період не повинна перевищувати 3,8 %. Склади для сухого колчедану роблять закритими, щоб виключити можливість його зіткнення з атмосферною вологою.

Крім перерахованих раніше компонентів, колчедани містять багато інших домішок. Так, вміст селену в різних колчеданах коливається в широких межах – від слідів до 220 г/т, вміст золота – 4 г/т, срібла до 40 г/т. У ряді випадків ці коштовні домішки витягають з недогарка, що утворюється в процесі випалювання колчедану.

У колчедані міститься також арсен (від слідів до 0,4 %) і біля 0,02 % фтору. Ці речовини переходять у випалювальний газ і значно ускладнюють процес його перероблення в сульфатну кислоту.

**Вуглистий колчедан.** Кам'яні вугілля деяких родовищ містять багато сульфатного колчедану – небажаної домішки, звичайно відокремлюваної від вугілля (наприклад, близько 3 % сульфатного колчедану в донецьких вугіллях). Просіванням з вугілля можна виділити до 80 % колчедану. В ньому міститься до 18 % вуглецю, і тому він зветься вуглистим колчеданом.

Щоб зменшити вміст вуглецю, такі колчедани збагачують; після здрібнення його подають на спеціальні промивні столи, де більш легке вугілля відмивається водою. У збагаченому вуглистому колчедані міститься не більш 3 – 6 % С.

В процесі випалювання вуглистою колчедану одночасно з  $\text{SO}_2$  утворюються невеликі кількості сірководню, сірковуглецю, сірководниду вуглецю й елементарної сірки. Такі домішки не роблять суттєвого впливу на контактний і баштовий процеси одержання сульфатної кислоти.

У печах для випалювання в киплячому шарі (печі КШ) спалювання вуглистою колчедану не викликає утруднень, тому вимоги до ступеня його збагачення можуть бути значно знижені.

## 2.2 Газы кольорової металургії

В процесі випалювання мідних, цинкових, свинцевих руд і концентратів, а також руд, що містять інші кольорові метали, утворюються газы і твердий залишок – недогарок, що надходить на перероблення для витягу кольорових

металів. Гази містять сірки (IV) оксид, і є кошовною сировиною для виробництва сульфатної кислоти.

Використання газів, що відходять під час випалювання руди в кольоровій металургії, має велике народногосподарське значення, тому що дозволяє, наприклад, на кожну тону міді одержати понад 10 т сульфатної кислоти без спеціальних витрат на випалювання сірковмісної сировини. Крім того, завдяки витягу сірки (IV) оксиду з газів, що відходять, значно оздоровлюються умови життя в районах розташування металургійних заводів.

Випалювання руд у кольоровій металургії здійснюється у випалювальних, ватержететних, конверторних, відбивних печах, у печах киплячого шару (КШ). Гази, що тут утворюються, називають відповідно випалювальними, ватержететними, конверторними і т. д. газами. Вони за складом незначно відрізняються від газів, що утворюються в процесі випалювання сульфатного колчедану, тому вони можуть бути безпосередньо використані для виробництва сульфатної кислоти. Склад газів різних печей багато в чому залежить від якості сировини, пристроїв і стану печей, а також від умов випалювання. У зв'язку з цим вміст  $\text{SO}_2$  у таких газах коливається в широких межах.

## 2.3 Сірка

Елементну сірку одержують із самородних руд, а також з газів, що містять сірки (IV) оксид або сірководень (газова сірка). Елементна сірка – один із кращих видів сировини для виробництва сульфатної кислоти. В процесі її спалювання утворюється газ з великим вмістом  $\text{SO}_2$  і кисню, не залишається недогарка, видалення якого зв'язане з великими витратами. У самородній сірці присутня лише незначна кількість арсену, що істотно спрощує схему контактних сульфатнокислотних систем, оскільки відпадає необхідність спеціального очищення газів від арсену.

Сірка відрізняється малою теплопровідністю, дуже погано проводить електричний струм, практично нерозчинна у воді. Плавлення сірки супроводжується збільшенням її об'єму (приблизно на 15 %). За температури 120 °C розплавлена сірка являє собою жовту легкорухому рідину, в'язкість якої змінюється з підвищенням температури, досягаючи мінімального значення за 155 °C. За температури вище 160 °C сірка темніє і за 190 °C перетворюється у темно-коричневу густу масу. Внаслідок подальшого підвищення температури в'язкість маси знову зменшується, і близько за 300 °C розплав сірки стає легко рухомим.

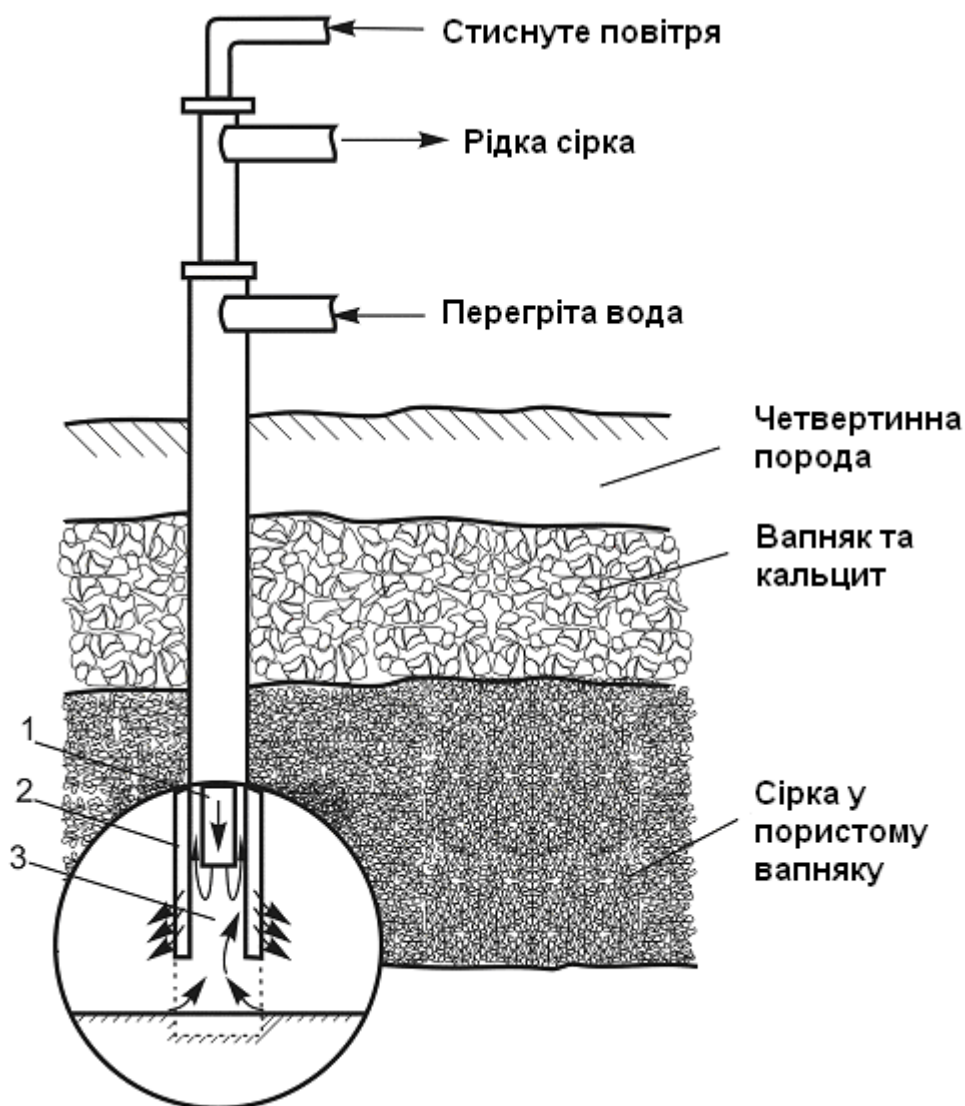
Родовища самородних руд сірки зустрічаються у виді покладів осадового або вулканічного походження й у капелюхах соляних куполів. Прикладом осадових родовищ сірки є родовища в Італії (головним чином на о. Сицилія). У таких рудах міститься від 15 до 30 % сірки. Велике родовище сірки вулканічного характеру є в Японії (на о. Хоккайдо). Сірчані руди у капелюхах

соляних куполів, які знаходяться в США (штати Техас і Луїзіана), містять у собі від 27 до 70 % сірки.

Росія має могутні родовища сірчаних руд; на Україні знайдено поклади сірки (Новий Роздол в Карпатах), які за своїми характеристиками відповідають світовому рівню.

Багато самородних сірчаних руд, що містять 20 % сірки і більш, можна безпосередньо піддавати випалюванню й одержувати  $SO_2$ . Однак звичайно сірчані руди не обпалюють, а виплавляють з них сірку в печах, автоклавах або безпосередньо в підземних покладах.

В процесі добування сірки безпосередньо з підземних покладів за методом Фраша сірку розплавляють за допомогою перегрітої води і видавлюють на поверхню стислим повітрям (рис. 2.3). Для цього в шпару по одній трубці подають під тиском воду за 150 – 160 °С, а по другій – стисле повітря.



1 – стиснуте повітря; 2 – перегріта вода; 3 – рідка сірка.

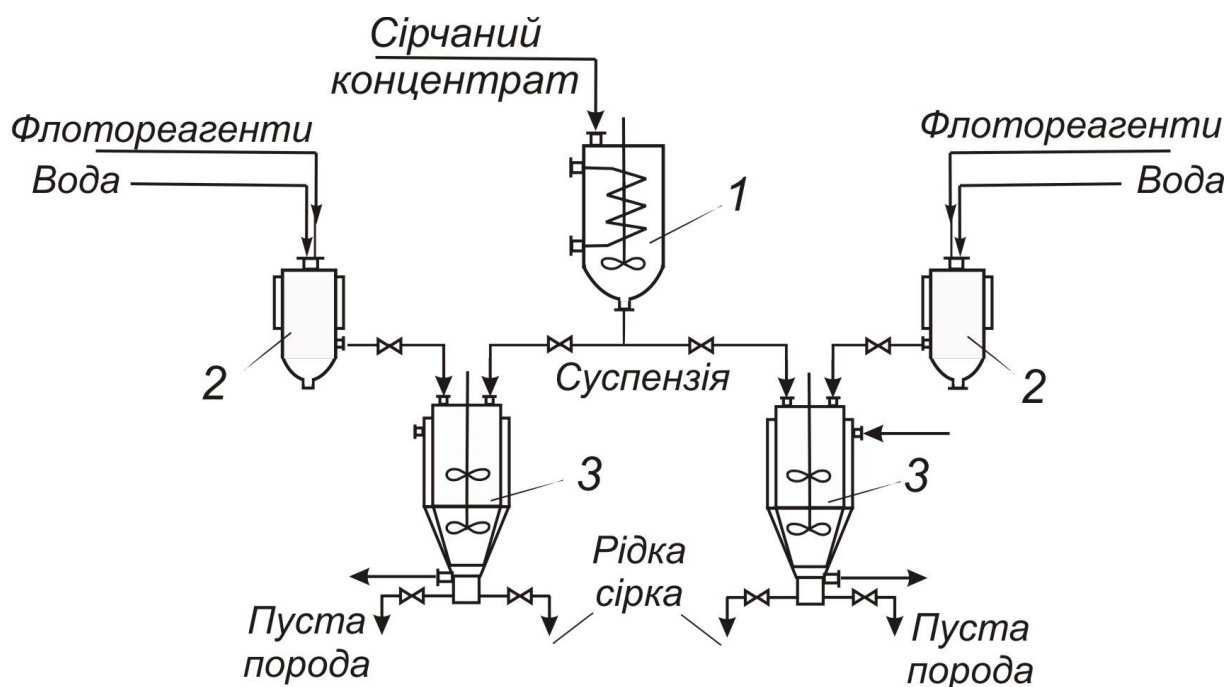
Рис. 2.3 – Схема процесу видобування сірки за методом Фраша

Внаслідок цього утворюється суміш плавленої сірки з водою та пухирцями повітря, яка по кільцевому просторі між трубами піднімається на поверхню завдяки тому, що вона легше за воду.

За методом Фраша одержують порівняно дешеву сірку, але ступінь витягу її з родовища складає всього 30 – 60 %. Велику частину сірки перевозять у розплавленому виді на судах і в залізничних чи автомобільних цистернах.

Для витягу сірки із самородних сірчаних руд найбагатшого родовища, розташованого в Західній Україні, застосовують головним чином метод флотації з наступною виплавою сірки з концентрату у автоклавах.

Сірчана руда з кар'єрів надходить спочатку на грубе дроблення (в молоткові та інші дробарки), а потім на остаточне здрібнення в кульові млини. Тонкоздрібнена руда подається на флотацію. У якості флотореагентів застосовують рідке скло, гас і спирти  $C_7 - C_9$ . Отриманий концентрат, що містить 70 – 75 % елементної сірки (у перерахуванні на сухі речовини), збезводнюють до 10 – 15 % вологості в згущувачах, а потім на барабанних фільтрах або на центрифугах. Збезводнений сірчаний концентрат направляють у відкритий плавильник 1 (рис. 2.4). Він представляє собою сталевий циліндричний котел, у якому концентрично розміщені парові змішувачі й обертається мішалка, що служить для перемішування сірчаної суспензії і руйнування піни.



1 – плавильник; 2 – збірник розчину флотореагентів; 3 – флотаційні автоклави.  
Рис. 2.4 – Схема одержання сірки з сірчаних концентратів флотацією в автоклавах

З безупинно діючого плавильника 1 сірчана суспензія за 120 – 130 °С надходить у флотаційний автоклав 3. Сюди ж одночасно зі збірника 2 додають водяний розчин флотореагентів, що поліпшують відділення сірки від породи.

В процесі перемішування маси в автоклаві вода розбивається на дрібні краплі; останні адсорбуються частками породи і разом з ними спливають на поверхню, тому знизу з автоклава спочатку зливають чисту рідку сірку, а потім виводять порожню породу (хвости).

Загальний ступінь витягу сірки з концентрату становить 95 – 98 %; загальна тривалість циклу 30 хв.; витрата рідкого скла 8 % (концентрація  $\text{SiO}_2$  у розчині 3 г/л). Наявність двох збірників 2 і двох автоклавів 3 забезпечує безупинну роботу установки.

Найефективнішим шляхом стабілізації автоклавного процесу, підвищення його техніко-економічних показників є збільшення сірковмісту в концентраті. Так, за вмісту сірки у концентраті понад 80 % є реальна можливість здійснювати процес за зменшеної вдвічі витрати реагентів, підвищеного вмісту твердої фази (50 – 55 % проти 38 – 40 %). При тому питомі витрати теплоти на виробництво сірки зменшуються на 10 – 15 %.

Зменшення питомих енергозатрат можна досягти також шляхом утилізації теплоти хвостів автоклавних плавок, які за температури 130 – 140 °С і тиску 0,25 – 0,30 МПа у вигляді пульпи (суспензії, густина якої становить 1200 – 1300 кг/м<sup>3</sup>) виводять із автоклава.

Істотним недоліком автоклавного процесу є генерація сірководню, який утворюється в автоклаві і нагромаджується у хвостах плавок. У процесі перефлотації хвостів плавок сірководень виділяється в атмосферу. Причина та механізм утворення сірководню точно не з'ясовані. У середньому на 1 т сірки в автоклаві утворюється 3,0 – 3,5 кг сірководню.

Розроблений метод очищення хвостів автоклавних плавок від сірководню за допомогою озонованого повітря. Застосування озону має низку переваг: висока хімічна активність озону; у пульпу не вноситься новий реагент, що важливо з погляду подальшого перероблення хвостів плавок; озон активізує кисень повітря, унаслідок чого зменшується питома витрата озону. Процес здійснюють у барботажній колоні, за питомої витрати озонованого повітря 10 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> хвостів, концентрації озону у повітрі 0,015 – 0,020 кг/м<sup>3</sup>, питомої витрати озону 18 – 20 г/кг сірководню у хвостах плавок.

Промислове застосування зазначених заходів дасть змогу: підвищити ефективність автоклавного процесу; зменшити експлуатаційні витрати; значно понизити шкідливий вплив на довкілля і у цілому зумовить його конкурентоспроможність.

## 2.4 Агломераційні гази

На великих підприємствах чорної металургії залізна руда перед завантаженням у доменні печі піддається агломерації. Вона полягає в тому, що через розпечену руду, яка містить деякі добавки, продувають повітря. Внаслідок цього сірка, що знаходиться в руді, окислюється з виділенням сірки (IV) оксиду, який входить до складу агломераційних газів. За підвищеного вмісту сірки в залізній руді до складу агломераційних газів входить 0,5 – 1,5 %

SO<sub>2</sub>. На деяких могутніх агломераційних фабриках об'єм газів, що виділяються, перевищує 5 млн.·м<sup>3</sup>/рік, а загальна маса сірки, що йде з ними, досягає декількох сотень тисяч тон у рік. Викид в атмосферу такої кількості сірковмісних газів неприпустимий як з санітарних, так і з економічних поглядів.

Агломерації піддаються також і деякі руди кольорових металів.

На ряді підприємств чорної металургії намічається витягати SO<sub>2</sub> з газів різними поглиначами з наступним виділенням концентрованого сірки (IV) оксиду. В процесі агломерації залізної руди для підвищення концентрації SO<sub>2</sub> в агломераційних газах їх багаторазово пропускають через руду і потім переробляють газ безпосередньо в сульфатну кислоту. Як показали промислові іспити, внаслідок агломераційного випалювання свинцевих концентратів з додаванням у дуття невеликої кількості кисню концентрація SO<sub>2</sub> у газі підвищується з 1,5 до 8 %, а продуктивність агломераційної машини для випалювання сірки із сировини збільшується в 1,3 рази.

## 2.5 Топкові і пальні гази

**Топкові гази.** В процесі спалювання вугілля в топках сірка, що міститься в ньому, згоряє, утворюючи SO<sub>2</sub>, що разом з топковими газами викидається в атмосферу. За санітарними нормами топкові гази великих теплоелектроцентралей, що знаходяться поблизу населених пунктів, повинні піддаватися очищенню. Внаслідок цього велику частину SO<sub>2</sub> можна витягати з газів і використовувати для виробництва сульфатної кислоти. Однак виділення SO<sub>2</sub> з топкових газів існуючими методами зв'язане з великими витратами, тому поки лише незначна частка топкових газів піддається очищенню. Вишукування простих і дешевих способів витягу SO<sub>2</sub> з газів дозволить раціонально використовувати величезні кількості сірки й оздоровити повітряний басейн над населеними пунктами.

Наукові дослідження з метою виключення викиду SO<sub>2</sub> з топковими газами ТЕЦ ведуться в наступних напрямках:

- витяг сірки з палива перед його спалюванням;
- перетворення палива в газоподібний стан і виділення сірководню з отриманих пальних газів;
- витяг SO<sub>2</sub> з газів циклічним абсорбційно-десорбційним методом за допомогою виборчих розчинників або твердих сорбентів у киплячому шарі;
- окиснення SO<sub>2</sub> топкових газів на каталізаторі, і виділення утвореного SO<sub>3</sub> з наступним одержанням сульфатної кислоти.

Досвід роботи показує, що за вмістом в паливі більш 3 % сірки (концентрація SO<sub>2</sub> у топкових газах понад 0,2 %) стають економічно вигідними методи, що відносяться до останньої групи.

Більшість **пальних газів** (коксовий, генераторний, побіжний, природні, гази нафтопереробки) містять сірководень, що майже завжди є небажаною домішкою. Наприклад, у мартенівських печах сірководень поглинається рідким металом і залишається в ньому у виді сірки, що значно погіршує якість сталі. Гази нафтопереробки, побіжні і природні гази використовуються головним чином для синтезу різноманітних продуктів, а також для побутових нестатків. В обох випадках треба, щоб вміст сірководню у газах не перевищував  $20 \text{ мг/м}^3$ , тому пальні гази, які містять помітну кількість  $\text{H}_2\text{S}$ , звичайно піддаються очищенню шляхом промивання поглинальним розчином (моноетаноламін, сода та ін.). В процесі нагрівання такого розчину з нього виділяється сірководневий газ високої концентрації (до 90 %  $\text{H}_2\text{S}$ ), який далі можна використовувати для виробництва сульфатної кислоти або елементної сірки.

## 2.6 Різна сірковмісна сировина

**Гіпс і фосфогіпс.** Найпотужнішим джерелом сірки та її сполук є природні кальцію, натрію і магнію сульфати. Світові запаси цього виду сировини є практично невичерпаними, а геологічні умови залягання зумовлюють просту технологію видобування, низькі капіталовкладення і собівартість. Окрім того, кальцію сульфат у вигляді фосфогіпсу у великих кількостях накопичується у процесах виробництва екстракційної фосфорної кислоти і концентрованих фосфорних і складних добрив (подвійний суперфосфат, нітрофос, нітрофоска та ін.). Вміст сірки у цих матеріалах є порівняно високим (22 – 26 %).

Україна володіє величезними запасами природного кальцію сульфату у формі гіпсу  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  і ангідриту  $\text{CaSO}_4$ . Потужність пластів ангідриту тільки у районі соляних копалень м. Артемівська становить близько 6 млрд. т. Значні запаси цих мінералів є в Чернівецький, Івано-Франківській областях. Природний гіпс залягає переважно потужними пластами на великих площах, інколи утворює цілі гірські кряжі. Гіпс і ангідрит тісно пов'язані між собою умовами утворення, а відтак, і місцезнаходженням.

Для одержання сульфатної кислоти гіпс (ангідрит, фосфогіпс) обпалюють у суміші з вугіллям і глиною. Внаслідок відновлення кальцію сульфату утворюється  $\text{SO}_2$ . Недогарок, що залишився, після здрібнення можна використовувати для одержання цементу.

В даний час гіпс і ангідрит не використовуються для виробництва сульфатної кислоти, тому що є інша сировина, з якої можна одержувати більш дешеву сульфатну кислоту. Однак проблема утилізації фосфогіпсу з кожним роком здобуває велике народногосподарське значення, тому що на виробництво добрив витрачається 45 % всієї одержуваної сульфатної кислоти, що виводиться у виді фосфогіпсу.

Фосфогіпс частково використовується для виробництва будівельних матеріалів, як добавка – у виробництві цементу та ін., але його також раціонально переробляти в сульфатну кислоту. У цьому випадку кислота, яка витрачається у виробництві концентрованих добрив, знову повертається в

процес (замкнутий виробничий цикл) і кількість кислоти, що додається, визначається лише її втратами.

Значні запаси сульфатів містяться у полімінеральних рудах Передкарпаття, родовища яких залягають у вигляді смуги завширшки 20 – 25 км і завдовжки понад 200 км вздовж північних схилів Карпат. Загальні запаси цих руд 7 млрд. т, ресурс сірки в них біля 460 млн. т.

До джерел сировини сульфатної природи необхідно віднести низку озер перекопської групи і озеро Сиваш. Роба озер містить хлориди і сульфати натрію, кальцію, магнію. Вміст солей коливається у межах 15 – 27 % мас.

**Відпрацьовані кислоти.** Після використання сульфатної кислоти для очищення нафтопродуктів, сульфидування органічних речовин та інше утворюються відходи, в яких міститься значна кількість  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Наявність таких відходів створює великі утруднення, тому що їх не можна безпосередньо (без нейтралізації й очищення) скидати в каналізацію.

У більшості випадків з відпрацьованої кислоти цілком можливо і вигідно витягати сульфатну кислоту (вторинна кислота).

Способи перероблення відпрацьованих кислот залежать від їхнього складу. Найбільш просте і економічне безпосереднє використання цих кислот у таких виробництвах, де домішки, що містяться в них, не роблять істотного впливу ні на процес, ні на якість кінцевого продукту, наприклад, у виробництві мінеральних добрив, в процесі травлення металів і т. д. У випадку неможливості прямого використання відпрацьованих кислот з них варто видаляти небажані домішки. Іноді для цієї мети відпрацьовану кислоту розбавляють водою, а потім знову концентрують. За відсутності економічних способів виділення домішок з відпрацьованої кислоти її піддають термічному розкладанню; одержуваний внаслідок цього  $\text{SO}_2$  знову використовують для виробництва сульфатної кислоти.

**Травильні розчини.** В процесі травлення металів сульфатною кислотою у якості відходу одержують так звані травильні розчини, що містять 2 – 4 % вільної  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і до 25 %  $\text{FeSO}_4$ . З травильних розчинів виділяють велику частину заліза сульфату у вигляді  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , а матковий розчин, що залишається, після додавання до нього сульфатної кислоти повертають у травильні ванни. Виділюваний внаслідок регенерації травильних розчинів залізний купорос випускається як товарний продукт. Якщо залізний купорос далі використовується для виробництва сульфатної кислоти, його висушують до  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , а потім додають до флотаційного колчедану в кількості від 50 до 100 %.

На деяких установках сульфатну кислоту одержують із травильних розчинів без попереднього виділення залізного купоросу. Під час цього сульфатну кислоту в розчині нейтралізують надлишком недогарка і відновлюють цю суміш вугіллям у печі. Утворений  $\text{SO}_2$  використовується далі для виробництва сульфатної кислоти.

**Алуніти.** Перспективною сировиною для виробництва сульфатної кислоти є алуніти. Хімічний склад мінералу алуніту характеризується такою



формулою  $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ . Вміст цього мінералу в алунітовій руді досягає 50 %. Як домішки в руді присутні також кремнезем, заліза і титану оксиди, а також до 0,2 %  $P_2O_5$ .

Під час нагрівання до 500 °C алуніт утрачає всю кристалізаційну воду, вище за 650 °C починається розкладання мінералу з відщипленням  $SO_3$ . Взаємодія алуніту з газоподібними відновниками приводить до утворення таких продуктів:



Вміст  $SO_2$  у газі, що виділяється, досягає 75 % об. (у перерахуванні на сухий газ). Газ розбавляють повітрям і використовують для одержання сульфатної кислоти контактним методом. Глинозем ( $Al_2O_3$ ) передають на виробництво алюмінію, калію сульфат застосовують як добриво.

## 2.7 Збереження і підготовки сировини до випалювання

Для одержання сірки (IV) оксиду шляхом спалювання сірковмісної сировини, її слід відповідним чином підготувати. Сировина, що надходить, зберігається на складах. Розмір складу залежить від продуктивності сульфатнокислотної установки і відстані заводу від джерел сировини. Звичайно склад повинний забезпечувати запас сировини для місячної роботи установки. Колчедан зберігається в основному на відкритій площадці, вздовж цієї площі прокладають залізницю. Поряд зі складом та уздовж з відкритою площадкою влаштовується дамба, до якої вагони підходять впритул, утворюючи так званий фронт розвантаження. Колчедан вивантажується з вагона безпосередньо на транспортний пристрій.

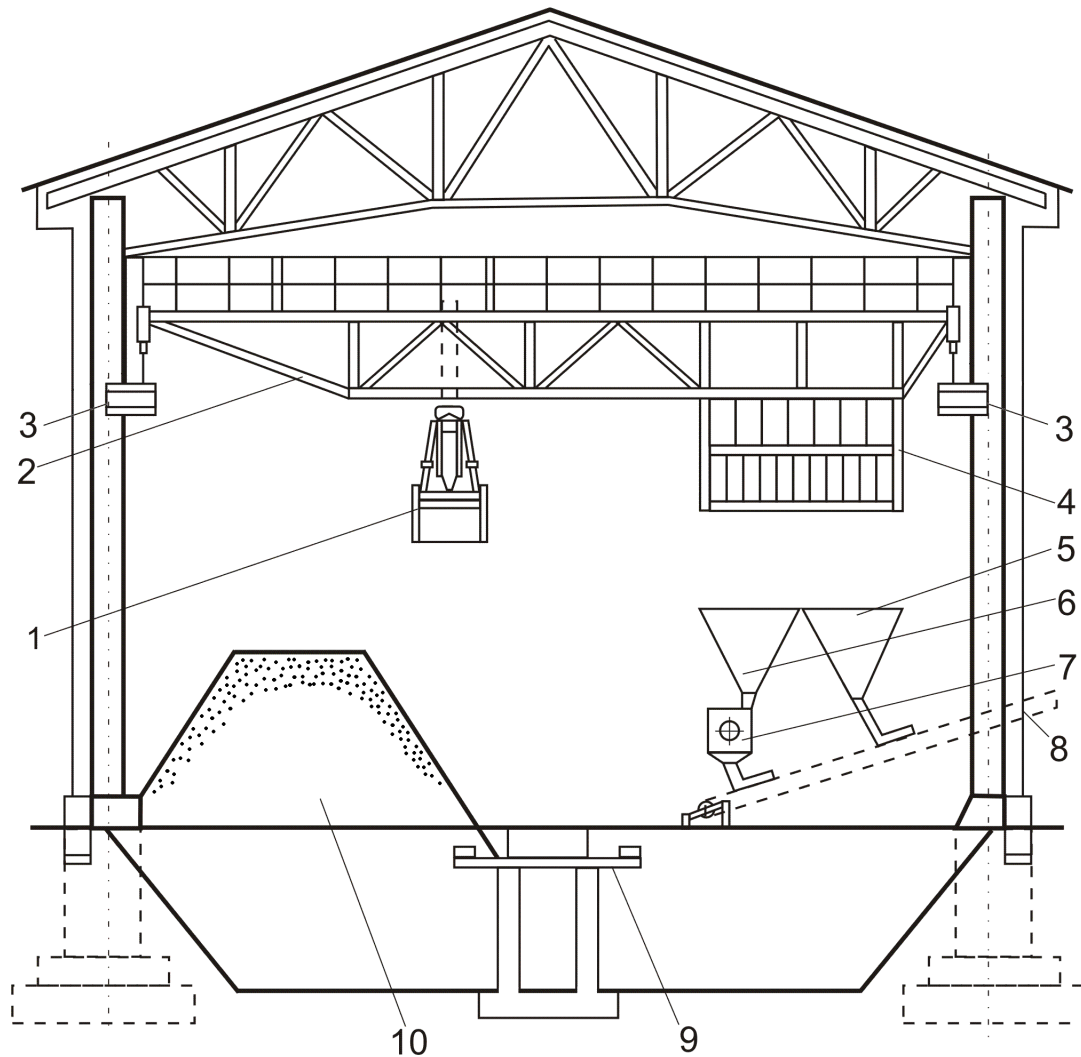
На рис. 2.5 показаний закритий склад колчедану з залізничною колією всередині нього.

Сірка, що надходить на виробництво, звичайно зберігається на відкритій бетонованій площадці, яка обгороджена бортиком, щоб виключити влучення сірки за межі складу. Склад має розвантажувальну естакаду, на яку сірка подається в піввагонах по залізничній колії по обидва боки естакади і відвантажується в бетоновані приймачі глибиною 1,8 м.

Добір сірки з траншеї розвантажувальної естакади і складування її в штабель на складі здійснюється козловим грейферним краном.

Підготовка сірки до випалювання полягає в тому, що її розплавляють, а потім двічі фільтрують (рис. 2.6) для виділення твердих домішок (золи) і домішок органічного походження. Таке ретельне очищення сірки необхідне тому, що під час її спалюванні тверді частки виносяться газом, а потім осаджуються в контактному апараті, підвищуючи його гідравлічний опір. Унаслідок згоряння органічних домішок утворюються пари води, що сприяють утворенню туману під час абсорбції сірки (VI) оксиду. Зі складу сірка подається в плавилку 1, де вона плавиться і стікає в збірник павленої сірки 2. З нього

заглибним насосом 3 вона перекачується у фільтр 4. Сірку фільтрують через шар інфузорної землі, нанесеної на сітки фільтрувальних аркушів.



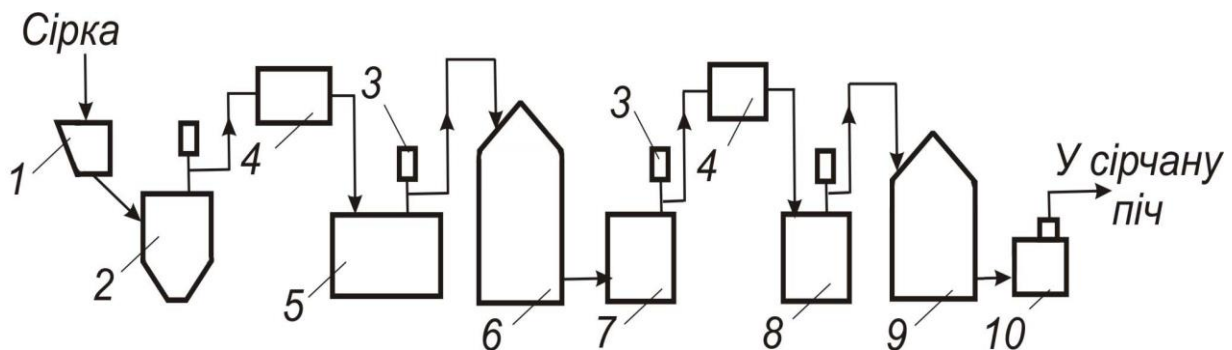
1 – ківш крану; 2 – мостовий кран з грейфером; 3 – підкранова колія; 4 – кабіна машиніста; 5, 6 – бункери; 7 – дробарка; 8 – стрічковий транспортер для подачі колчедану зі складу до пічного відділення; 9 – внутрішня залізнична колія; 10 – штабель (купа) колчедану.

Рис. 2.5 – Схема складу колчедану

Щоб створити такий фільтруючий шар спочатку готують суспензію рідкої сірки й інфузорної землі в збірнику-змішувачі (на рис. 2.5 не показаний), а потім цю суспензію наносять на сітки фільтрувальних аркушів за допомогою насоса. За досягнення тиску рідкої сірки перед фільтром 0,05 МПа подача суспензії припиняється і фільтр переводиться на основну фільтрацію сірки.

З фільтра 4 рідка сірка надходить у горизонтальний циліндричний збірник 5, а з нього заглибним насосом направляється до сховища 6, об'єм якого дорівнює шестидобовому запасу сірки. Зі сховища сірка самопливом надходить у збірник 7, а потім заглибним насосом направляється в другий

фільтр. Двічі відфільтрована сірка надходить у збірник чистої сірки 8, з нього в сховище 9 і, нарешті, гвинтовим насосом 10 подається у сірчану піч.



1 – плавилка; 2 – збірник павленої сірки; 3 – поглинальні насоси; 4 – фільтри; 5, 7 – збірники фільтрованої сірки; 6, 9 – сховище рідкої сірки; 8 – збірник чистої сірки; 10 – гвинтовий насос.

Рис. 2.6 – Схема підготовки сірки

Всі апарати обладнані обігрівальними елементами, у які подається пара за тиском 0,45 – 0,55 МПа. Кількість цієї пари регулюється автоматично таким чином, щоб температура рідкої сірки на всіх ділянках процесу складала 130 – 145 °С. Витрата пари значна, тому що загальна поверхня апаратури досить велика. Так, на установці продуктивністю 1500 т/добу витрата пари складає близько 0,5 т/т  $H_2SO_4$ .

У процесі фільтрації на сітках фільтра накопичується шлам, що містить витягнуті з сірки домішки, інфузорну землю і близько 50 % S. Фільтр періодично зупиняють для видалення шламу, що є відходом.

### Контрольні запитання

1. Загальна характеристика сировини для виробництва сульфатної кислоти.
2. Сірчаний колчедан і його властивості.
3. Методи збагачення колчедану.
4. Методи добування сірки.
5. Принцип флотації сірчаної руди.
6. Здобуття сірки з газів чорної та кольорової металургії, з топкових і пальних газів.
7. Інші види сірковмісної сировини.

## 3 ВИПАЛЮВАННЯ СІРКОВМІСНОЇ СИРОВИНИ

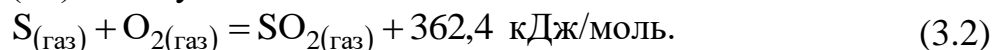
### 3.1 Фізико-хімічні основи випалювання сірковмісної сировини

У промисловості сірчистим газом називають газову суміш, що містить сірки (IV) оксид; концентрація компонентів сірчистого газу ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  та ін.) різна в залежності від складу вихідної сировини і методів її обпалювання.

**Реакція горіння сірковмісної сировини.** Під час випалювання колчедану протікає кілька реакцій. Спочатку відбувається термічне розкладання  $\text{FeS}_2$  з утворенням заліза (II) сульфідів  $\text{FeS}$  і виділенням пари сірки:



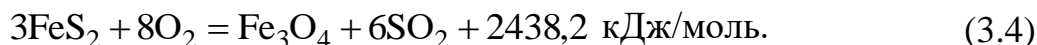
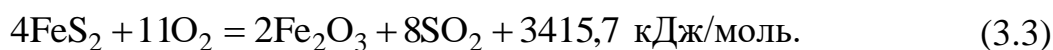
Виділення сірки починається за температури близько  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  і прискорюється під час подальшого її підвищення. Потім пари сірки згоряють з утворенням сірки (IV) оксиду:



Така реакція протікає і під час спалювання елементної сірки. Елементна сірка здатна окислятися киснем за температур, вищих за  $160 \text{ }^\circ\text{C}$ . Встановлено, що під час контакту повітря з поверхнею сірки процес окиснення відбувається на поверхні: горить пара сірки, що утворюється над рідкою сіркою. За температури, вищої за  $160 \text{ }^\circ\text{C}$ , сірка перебуває у рідкому стані, містить практично лише циклооктасірку. У процесі нагрівання рідкої сірки у ній відбуваються складні алотропні перетворення та змінюються її фізико-хімічні властивості. Внаслідок зазначеного процес горіння є складним; його механізм пояснює так звана "дифузійно-вибухова" теорія. Згідно з цією теорією процес горіння крапель сірки відбувається у три періоди: інкубаційний, інтенсивного горіння і догорання. В інкубаційному періоді крапельки сірки, які подають у піч за температури  $140 - 150 \text{ }^\circ\text{C}$ , нагріваються до температури  $250 - 300 \text{ }^\circ\text{C}$ . При тому тиск пари сірки над рідкою сіркою зростає від  $20 - 30$  до  $1600 - 6300 \text{ Па}$ . У цьому періоді навколо краплин сірки з'являється слабе голубе свічення (горіння) і повільно зростає величина фотоструму. Під кінець першого періоду починаються слабкі викиди полум'я з краплин сірки і стрибкоподібна зміна фотоструму. Період інтенсивного горіння (другий) починається різким зростанням величини фотоструму, який протягом всього періоду стрибкоподібно змінюється. Процес горіння супроводжується короткочасними викидами полум'я. Третій період характеризується швидким зменшенням величини фотоструму. Крапля сірки догоряє спокійно, без викидів полум'я. перший період горіння становить приблизно  $45 \%$  від сумарного часу горіння крапель сірки, другий –  $25 \%$  і третій –  $30 \%$ .

Заліза (II) сульфід  $\text{FeS}$  також згоряє, однак точний механізм цього процесу не встановлений; запропоновано лише кілька зразкових схем. За однією з них першою стадією окиснення  $\text{FeS}$  є утворення заліза сульфатів, що далі розкладаються до заліза оксидів. За іншими схемами  $\text{FeS}$  безпосередньо окислюється до заліза оксидів.

Сумарний процес горіння колчедану протікає з утворенням або  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , або  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ :



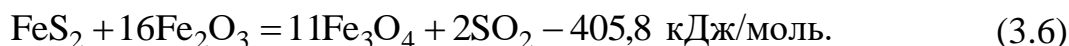
Сприятливими умовами для утворення  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  є висока температура, підвищений вміст  $\text{SO}_2$  у газі і відносно велика кількість незгорілого колчедану. Присутні в колчедані сульфідні кольорових металів утворюють оксиди або сульфати в залежності від умов випалювання (температури, вмісту в газі кисню та ін.). Під час випалювання карбонатів металів виділяється вуглецю (IV) оксид і утворюються оксиди відповідних металів, які потім перетворюються на сульфати.

В процесі випалювання вуглистою колчедану одночасно із сіркою згорає вуглець, що міститься в ньому:

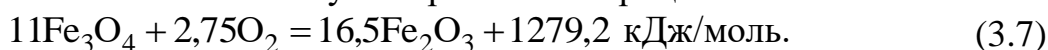


Внаслідок цього зменшується вміст кисню у випалювальному газі, що знижує швидкість подальшого процесу окислення  $\text{SO}_2$  на каталізаторі.

Під час окиснення колчедану недогарком (процес проходить за температури близько  $800^\circ\text{C}$ ) одержують висококонцентрований  $\text{SO}_2$  за реакцією:

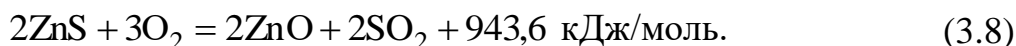


Утворений заліза оксид  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  окислюється киснем повітря за температури близько  $900^\circ\text{C}$  і знову повертається в процес:

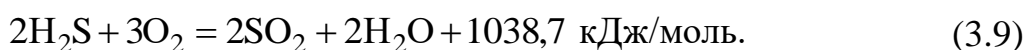


Сумарний тепловий ефект реакцій (3.6) і (3.7) складає  $828,4 \text{ кДж/моль}$ , що забезпечує автотермічність процесу одержання  $\text{SO}_2$  у такий спосіб.

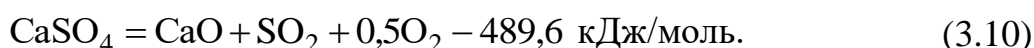
Під час випалювання цинкової обманки відбувається окиснення за реакцією:



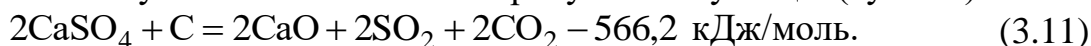
В процесі згорання сірководню утворюються  $\text{SO}_2$  і пари води за реакцією:



Під час нагрівання гіпсу  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  спочатку виділяється кристалізаційна вода, а потім розкладається кальцію сульфат (ангідрит) за реакцією:



Повне його розкладання відбувається за  $1400 - 1500^\circ\text{C}$ ; температура розкладання може бути значно знижена в присутності вуглецю (вугілля):



Понизити температуру розкладання  $\text{CaSO}_4$  можна також шляхом додавання в шихту кремнезему, алюмінію і заліза оксидів.

**Температура випалювання сірковмісної сировини.** Повільне окиснення піриту з виділенням  $\text{SO}_2$  починається вже за  $170 - 260\text{ }^\circ\text{C}$ , температура ж запалення колчедану різних сортів коливається від  $290$  до  $420\text{ }^\circ\text{C}$ . Чим тонше здрібнений колчедан, тим нижче температура його запалення. Наприклад, за розміру зерен  $0,00 - 0,05$ ,  $0,08 - 0,1$  і  $1 - 2$  мм температура запалення відповідно дорівнює  $290$ ,  $405$  і  $428\text{ }^\circ\text{C}$ . Домішки кремнезему до колчедану підвищують температуру його запалення, а домішки органічних продуктів знижують її.

Слід зазначити, що внаслідок збільшення вмісту кисню в газовій суміші температура запалення сировини трохи підвищується. Очевидно на поверхні часток колчедану утворюється захисна плівка заліза сульфату тим щільніше, чим вище вміст кисню в газі.

На рис. 3.1 наведена приблизна залежність між температурою і вмістом сірки (IV) оксиду в обпалювальному газі, що утворюється під час адіабатного спалювання сірки з різною кількістю повітря за температури  $0\text{ }^\circ\text{C}$ .

У практичних умовах можливості підвищення температури в печі й одержання газу з високою концентрацією  $\text{SO}_2$  обмежені тим, що за температури вище  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  швидко руйнується футерівка печі і газоходів. Оскільки розміри печей для спалювання сірки порівняно невеликі, то і втрати тепла в навколишнє середовище незначні. Тому даними цього рисунка можна користуватись лише для приблизних розрахунків.

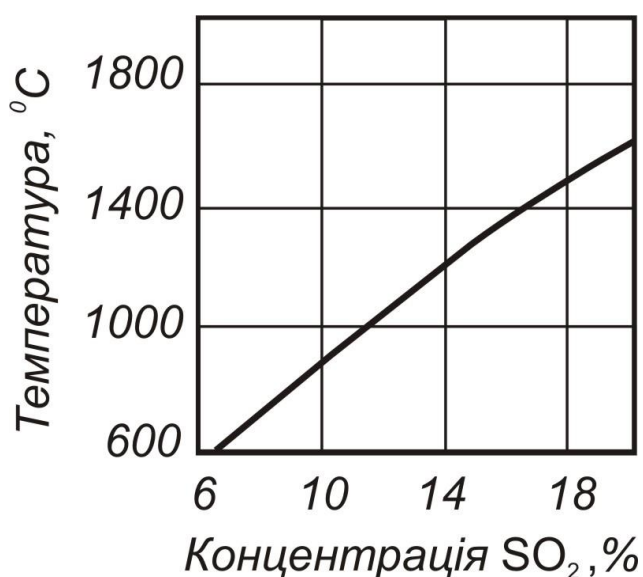


Рис. 3.1 – Залежність температури випалювального газу від концентрації  $\text{SO}_2$  в процесі спалювання сірки

**Швидкість горіння сірковмісної сировини.** Під час горіння колчедану протікають наступні процеси:

1. Розкладання  $\text{FeS}_2$  за реакцією (3.1).
2. Підведення  $\text{O}_2$  з газової фази до поверхні зерен.

3. Окиснення сірки за реакцією (3.2).

4. Окиснення FeS в SO<sub>2</sub> і Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

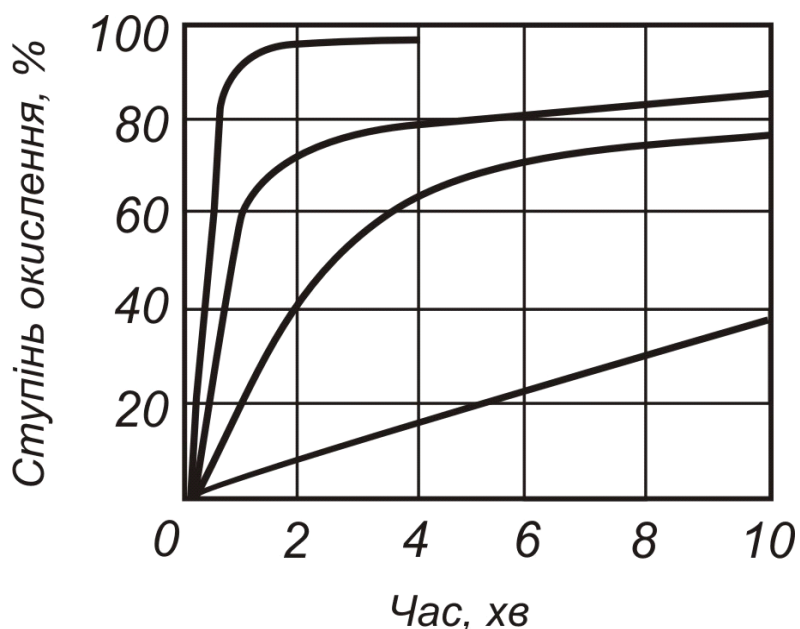
5. Відведення тепла, що виділяється під час окиснення, від зерен колчедану до газу.

6. Підводження SO<sub>2</sub> із зони реакції в газову фазу.

У залежності від умов випалювання (температури, розміру зерен, швидкості газового потоку та ін.) вплив цих стадій на загальну швидкість процесу різна. Швидкість горіння колчедану значно залежить від його хімічного і мінералогічного складу, а також від кристалічної будови. За низької температури швидкість хімічних реакцій (процеси 1, 3, 4) нижче швидкості дифузійних процесів (2, 5 і 6), тому загальна швидкість процесу визначається протіканням реакцій 1, 3 і 4, тобто процес проходить у кінетичній області.

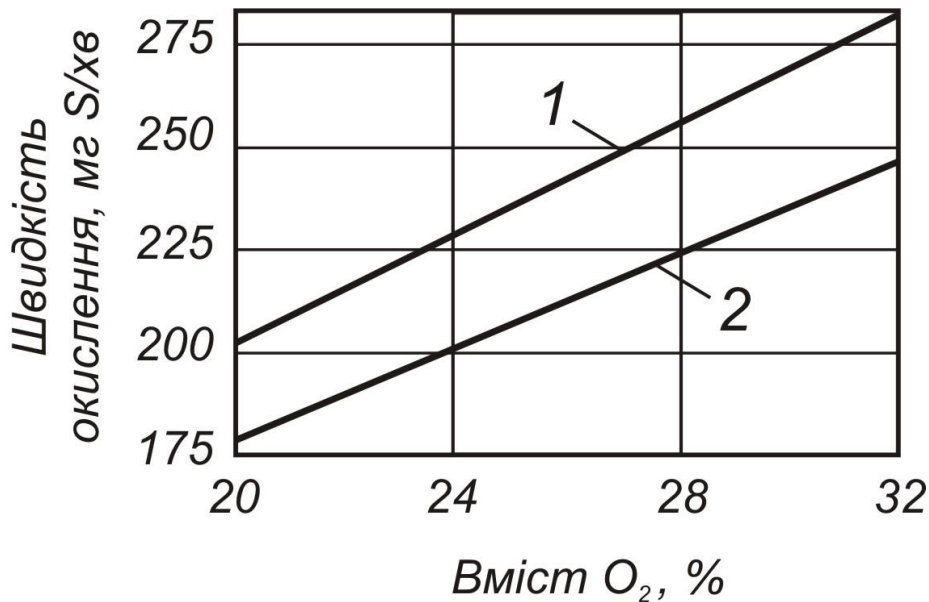
Під час випалювання колчедану в нерухомому шарі найбільш повільними є процеси 2, 5, і 6, тобто процеси масо- і тепловіддачі (процес протікає в дифузійному режимі).

Ступінь окиснення колчедану суттєво змінюється за часом (рис. 3.2), а також залежить від температури і вмісту кисню. Так, під час підвищення температури випалювання в киплячому шарі від 600 до 750 °С інтенсивність окиснення колчедану збільшується в 1,8 рази, а халькопіриту в 2,3 рази. Зі збільшенням вмісту кисню в дутті швидкість окиснення колчедану в киплячому шарі (у дифузійній області окиснення) збільшується прямолінійно (рис. 3.3).



1 – FeS<sub>2</sub>; 2 – CuFeS<sub>2</sub>; 3 – CuS; 4 – ZnS.

Рис. 3.2 – Залежність ступеня окиснення сульфідів у киплячому шарі від тривалості випалювання за 700 °С



1 – FeS<sub>2</sub>; 2 – CuFeS<sub>2</sub>.

Рис. 3.3 – Залежність швидкості окиснення сульфідів у киплячому шарі від вмісту кисню у дутті за 700 °С

Під час випалювання у виробничих умовах великі утруднення викликає спікання (шлакування) матеріалу. З підвищенням температури спікання колчедану збільшується, воно залежить також від сорту сировини. Колчедан, що містить близько 35 % сірки, спікається вже за 800 °С; більшість колчеданів спікається за 900 °С.

В процесі спалювання колчедану в печах пилоподібного випалювання і киплячого шару спікання неприпустимо, бо грудки пеку, які утворюються, порушують процес горіння сировини в зваженому стані. Внаслідок того, що в киплячому шарі знаходиться недогарок з незначним вмістом сірки, спікання матеріалу в таких печах відбувається за більш високої температури, чим у механічних і печах пилоподібного випалювання.

В усіх випадках для зменшення можливості спікання колчедану знижують температуру випалювання.

**Склад випалювального газу.** У процесі спалювання сірковмісної сировини кисень витрачається не тільки на утворення SO<sub>2</sub>, але і на окиснення інших компонентів (наприклад, заліза під час випалювання колчедану, водню в процесі спалювання сірководню). Тому склад випалювального газу залежить від виду сировини і концентрації кисню в газі, що йде до печі.

Співвідношення між сірком (IV) оксидом і киснем у випалювальному газі виражається рівнянням:

$$C_{O_2} = n - \left[ m - \frac{n \cdot (m - 1)}{100} \right] \cdot C_{SO_2} - \left[ m - 0,5 \cdot \frac{n \cdot (m - 0,5)}{100} \right] \cdot C_{SO_3}, \quad (3.12)$$

де C<sub>O<sub>2</sub></sub> – вміст O<sub>2</sub> у випалювальному газі, % об.;

C<sub>SO<sub>2</sub></sub> – вміст SO<sub>2</sub> у випалювальному газі, % об.;



$C_{SO_3}$  – вміст  $SO_3$  у випалювальному газі, % об.;

$n$  – вміст  $O_2$  у повітрі (чи в іншій азотокисневій суміші), % об.;

$m$  – відношення числа молей кисню, що вступають у реакцію, до числа молей  $SO_2$ , що утворюється в результаті реакції.

Якщо не враховувати утворення  $SO_3$  у процесі випалювання сировини, то рівняння (3.12) спрощується і приймає вигляд:

$$C_{O_2} = n - \left[ m - \frac{n \cdot (m-1)}{100} \right] \cdot C_{SO_2} \quad (3.13)$$

Під час випалювання колчедану в механічних печах вміст  $SO_3$  становить 5 – 10 % від кількості  $SO_2$ , в печах пиловидного випалювання досягає 2 – 3 %. Завдяки інтенсивному перемішуванню колчедану з повітрям у печах КШ випалювання сировини протікає з великою швидкістю, тому в цих печах одержують випалювальний газ з високим вмістом сірки (IV) оксиду (до 15 %  $SO_2$ ).

Унаслідок великої концентрації  $SO_2$  (низька концентрація кисню) і високої температури випалювання ступінь окиснення  $SO_2$  до  $SO_3$  у печах КШ незначний; він тим менше, чим вище концентрація  $SO_2$  у випалювальному газі (рис. 3.4).

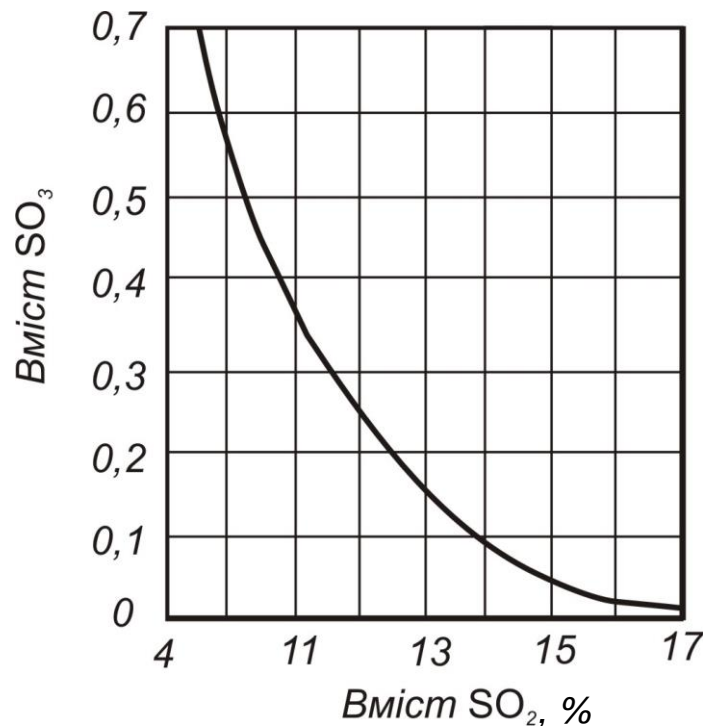


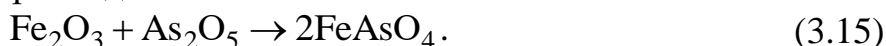
Рис. 3.4 – Залежність вмісту  $SO_3$  у випалювальному газі від вмісту  $SO_2$  (в печах КШ)

Процес поглинання арсену недогарком колчедану у печі КШ складається з трьох стадій. Спочатку відбувається окиснення арсену, що міститься в сульфідних рудах, і виділення утвореного  $As_2O_3$  у газову фазу. В другій стадії газоподібний  $As_2O_3$  адсорбується на поверхні недогарка й окислюється до  $As_2O_5$  за реакцією:



Металу оксид в даному випадку відіграє роль каталізатора процесу окиснення.

У третій стадії металу оксид взаємодіє з  $As_2O_5$ , утворюючи арсенати, які практично не летять, наприклад:



Дуже суттєвий вплив на вміст арсену у випалювальному газі має спосіб завантаження сировини (рис. 3.5), тому що повітря подається під ґрати печі і рівномірно розподіляється по всьому киплячому шару, а сировина надходить на ґрати зверху і зосереджена в одному чи двох місцях. У таких місцях скупчення сировини концентрація кисню в газі знижується (у деяких ділянках до нуля) і частина арсену переходить до складу випалювального газу. Це показано на рис. 3.5, з якого видно, що в місці завантаження колчедану концентрація сірки (IV) оксиду в газі досягає 14 % (кисню біля 1 %). Подалі від місця завантаження сировини концентрація  $SO_2$  дорівнює 3 %.

У печах КШ, завдяки тісному зіткненню газу з недогарком, в останньому залишається значно більша частина селену, ніж під час спалювання в механічних печах. Наприклад, за даними одного заводу, обладнаного печами обох типів, у недогарку механічних печей і в пилу з електрофільтрів знайдено 21 % селену від його вмісту у флотаційному колчедані, а в недогарку печей КШ і в пилу (від котла-утилізатора, циклонів та електрофільтра) – до 46 %.

### 3.2 Печі для випалювання колчедану

Для випалювання колчедану застосовуються різноманітні печі. У механічних (подових) печах здрібнений колчедан знаходиться на декількох подах (полицях) і згоряє в міру переміщення його гребками з однієї полиці на іншу. У печах пилоподібного випалювання частки колчедану згоряють під час падіння в порожній камері. У печах випалювання з киплячим шаром колчедан підтримується в зваженому (псевдозрідженому) стані повітрям, що надходить знизу, і згоряє під час інтенсивного перемішування. У циклонні печі колчедан надходить разом з гарячим повітрям з великою швидкістю по дотичній (тангенціально) і згоряє, обертаючись в печі разом з повітрям; розплавлений недогарок впливає через спеціальний отвір.

У нових сульфатнокислотних установках передбачаються тільки печі КШ; механічні печі і печі пилоподібного випалювання збереглися лише на старих заводах, а циклонні печі більше використовуються для випалювання елементної сірки.

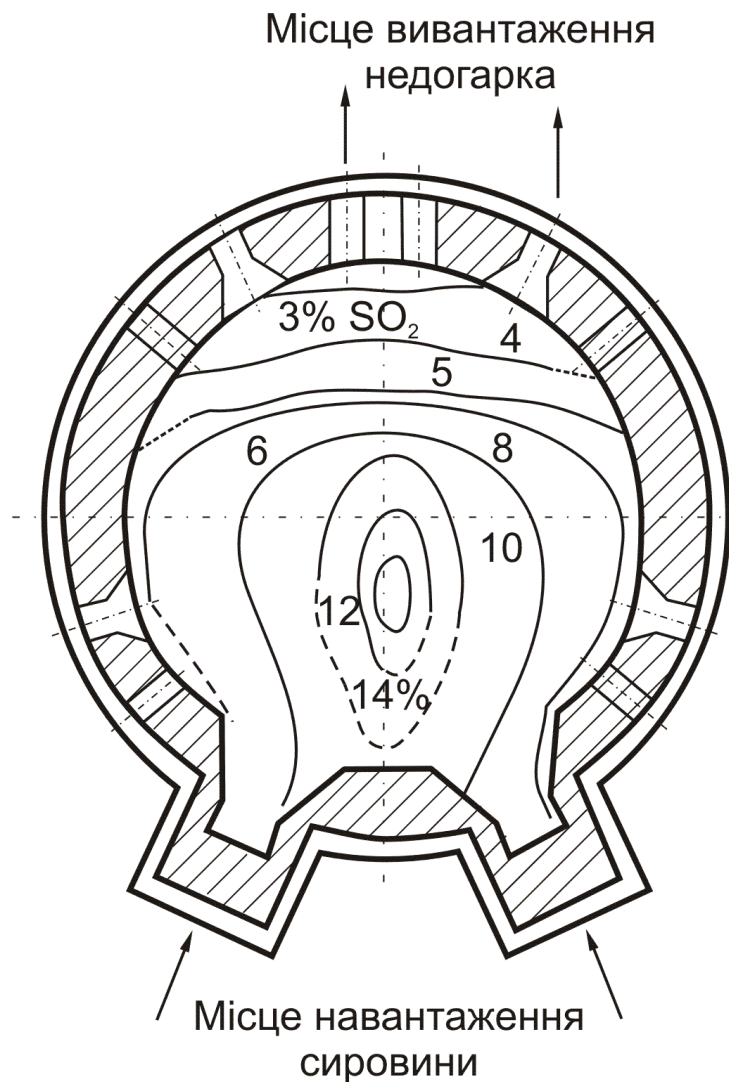


Рис. 3.5 – Розташування ліній рівного вмісту  $\text{SO}_2$  (в %) за горизонтальним перетином печі КШ

### 3.2.1 Печі КШ

Інтенсивність випалювання сірковмісної сировини визначається з одного боку швидкістю реакції розкладання сировини (наприклад, колчедану), швидкістю окиснення сірки та іншими факторами, а з другого боку, швидкістю дифузії кисню з газового потоку до поверхні сировини, що спалюється, продуктів випалювання від поверхні в газовий потік, а також швидкістю відведення тепла від спалюваного матеріалу до газового потоку, тобто процесами масо- і тепловіддачі. У печах КШ ці процеси протікають з великою швидкістю, тому в таких печах забезпечується висока інтенсивність випалювання, що й обумовило їхнє широке поширення.

Внаслідок руху газу знизу нагору через шар зернистого твердого матеріалу поведінка твердих часток змінюється зі збільшенням швидкості газу. Коли швидкість газового потоку  $W$  нижче критичної величини, частки залишаються нерухомими.

Коли  $W = W_{кр}$ , гідравлічний опір шару стає рівним його силі ваги (віднесеної до площі перетину ґрат), частки переходять наче в зважений стан. В процесі цього висота шару збільшується, частки починають рухатися, у шарі спостерігається проскакування газових пухирців, а на його поверхні з'являються хвилі й сплески. У цьому стані шар нагадує киплячу рідину, завдяки чому він одержав назву киплячого, зваженого або псевдозрідженого.

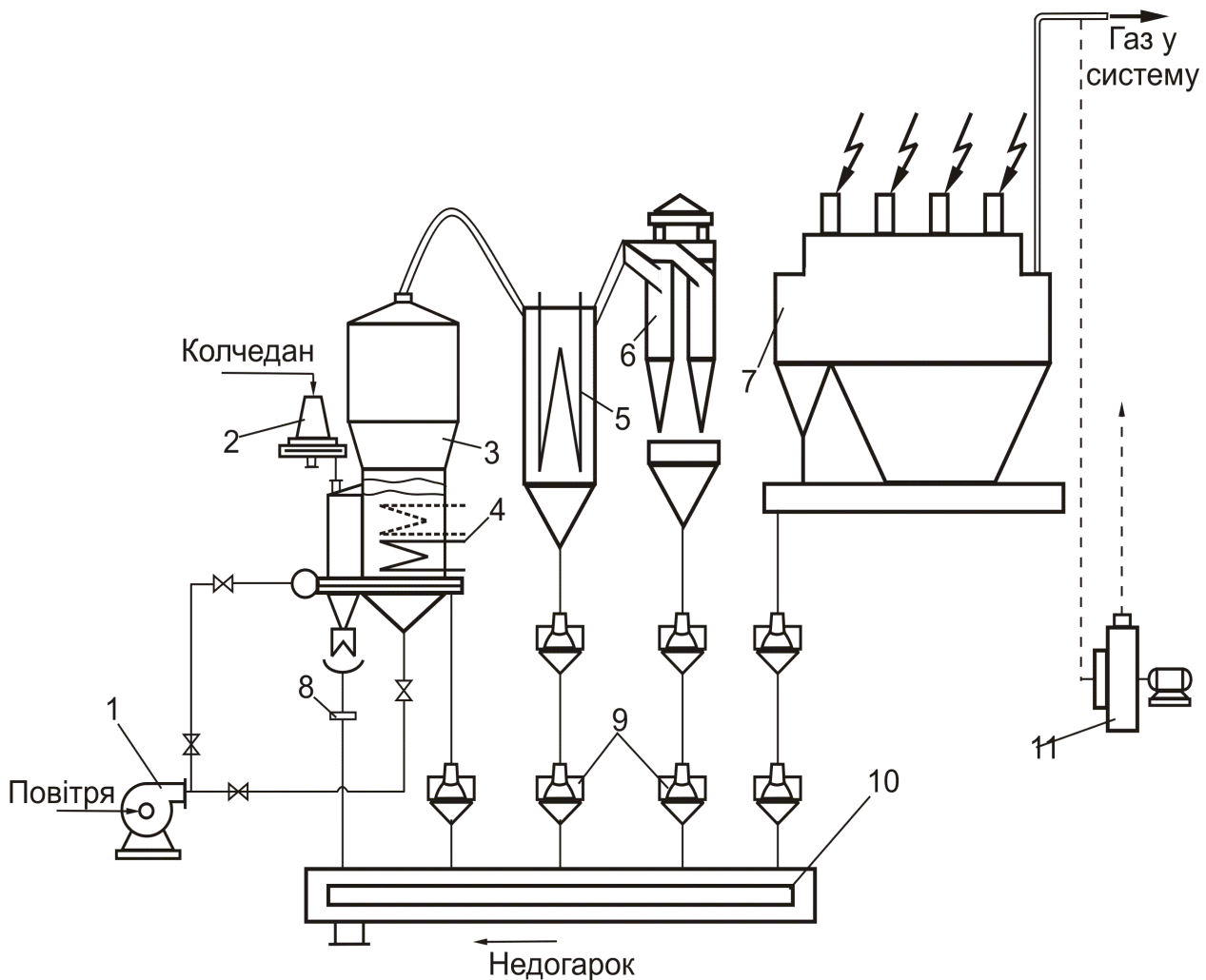
Піч КШ для випалювання колчедану являє собою вертикальну циліндричну футеровану камеру, у нижню частину якої через ґрати надходить повітря. Швидкість подачі повітря регулюють таким чином, щоб частки колчедану, який надходить до печі, підтримувалися в зваженому стані і не провалювалися б через ґрати. У печі колчедан дуже інтенсивно перемішується з повітрям, що забезпечує високу швидкість процесу випалювання. Температура у всьому об'ємі киплячого шару майже однакова (різниця складає лише 5 – 10 °С).

У печах КШ можна обпалювати не тільки флотаційний, але і більш крупноздрібнений колчедан. Якщо в такому колчедані відсутній дріб'язок, можна збільшити швидкість газу і відповідно спалювати велику кількість колчедану на одиницю площі ґрат. Так, за розміру часток колчедану 3 – 5 мм навантаження печі може досягати 15 – 20 т сировини на 1 м<sup>2</sup> площі ґрат у добу; в процесі спалювання флотаційного колчедану навантаження зменшується приблизно в 2 рази.

Кількість пилу, що виноситься випалювальним газом з печей КШ, досягає 90 % усього недогарка. Цей пил виділяється спочатку у котлі-утилізаторі, потім у циклоні, а остаточне очищення відбувається в сухому електрофільтрі.

Завдяки високій швидкості процесу горіння та інтенсивному перемішуванню в киплячому шарі практично знаходиться не колчедан, а недогарок. Вміст сірки в недогарку киплячого шару приблизно однаковий. Висота шару визначається висотою, на якій розташовані вікна для видалення недогарка з печі. Тривалість контакту повітря з обпалювальним матеріалом залежить від висоти киплячого шару: чим він вище, тим повніше вигоряє сірка. Однак для підтримки великого шару сировини в киплячому стані варто підвищити тиск повітря, подаваного в піч, що приводить до збільшення витрати електроенергії.

В процесі випалювання колчедану, щоб уникнути злипання часток сировини, температура в печах КШ не повинна перевищувати 800 °С. Втрати тепла в навколишнє середовище в цих печах невеликі (1 – 2 % у залежності від продуктивності печі), тому для підтримки в них необхідної температури слід відводити з печі велику кількість тепла. Для цього в зоні киплячого шару розташовують холодильні елементи – змійовики для підігріву води або секції труб парового котла, що дозволяє сполучити в одному апараті процеси спалювання сировини й одержання пари. На рис. 3.6 зображена схема установки для спалювання колчедану в киплячому шарі.



1 – вентилятор; 2 – тарілчастий живильник; 3 – піч КШ; 4 – охолоджуючі елементи; 5 – котел-утилізатор; 6 – блок циклонів; 7 – електрофільтр; 8, 9 – вивантажуючі пристрої; 10 – скребковий транспортер; 11 – пусковий димосос.  
Рис. 3.6 – Типова схема пічного агрегату

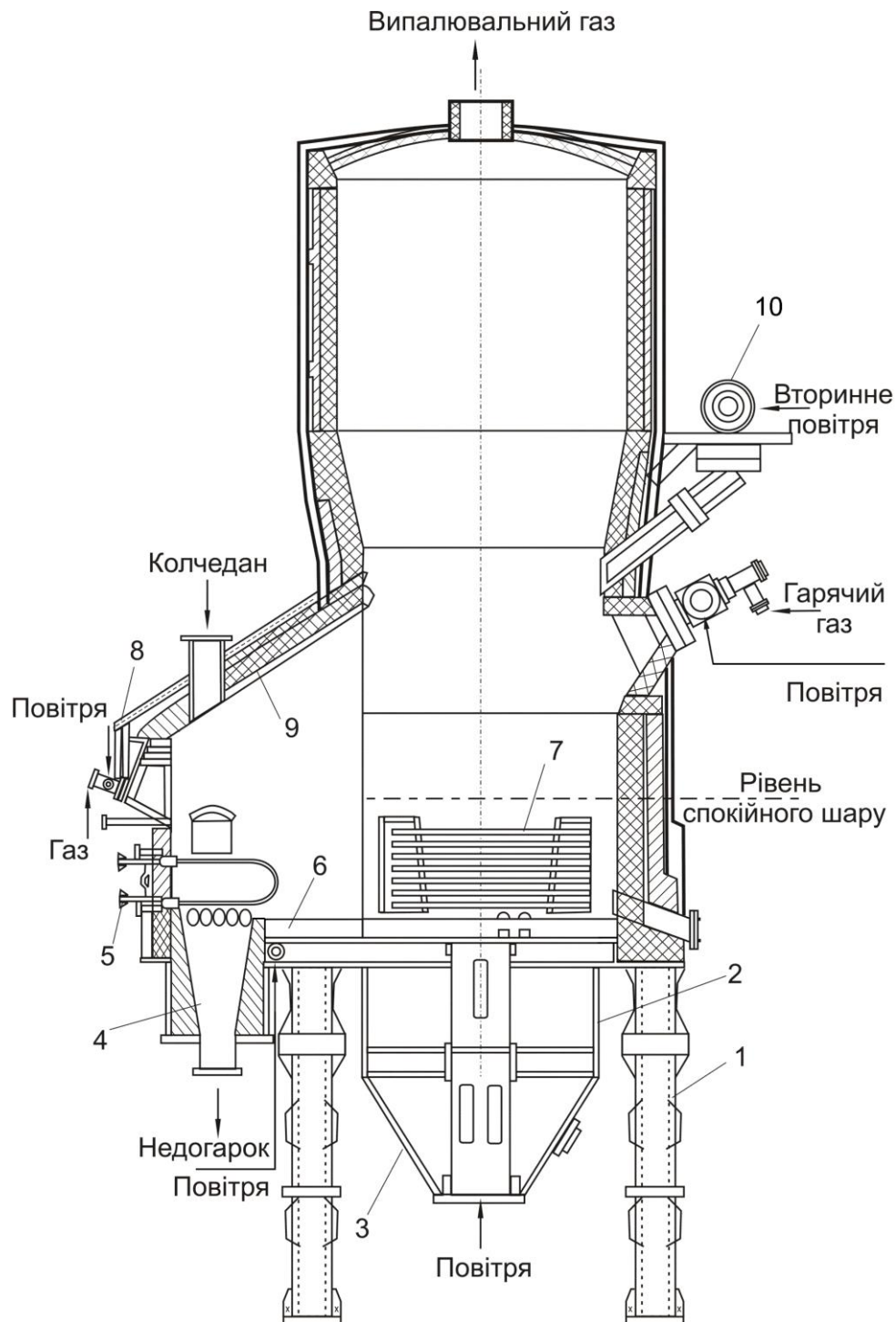
Здрібнений (рядовий або флотаційний) колчедан з бункера-живильника 2 рівномірно надходить у киплячий шар печі, змішується з ним і згоряє. Повітря, необхідне для горіння колчедану, нагнітається в піч вентилятором 1 і приводить у стан кипіння суміш недогарка, що знаходиться там, і обпалювального колчедану. Для підтримки необхідної температури киплячого шару в ньому розташовують холодильні елементи 4 (змійовики). З печі КШ випалювальний газ надходить у котел-утилізатор 5, де охолоджується до 400 – 450 °С.

У змійовиках 4 і в змійовиках котла-утилізатора 5 одержують до 1,5 т пари на 1 т спалюваного стандартного колчедану (у розрахунку на сухий, що містить 45 % S).

Після котла-утилізатора випалювальний газ очищується від великих часток пилу в циклонах 6, більш ретельно – в сухому електрофільтрі 7 і далі направляється на перероблення в сульфатну кислоту. Недогарок з печі КШ, пил з бункерів котла-утилізатора, циклонів і електрофільтра вивантажуються на

транспортер 10, потім піддаються зволоженню, охолоджуються в холодильному барабані і видаляються з цеху стрічковим транспортером.

Схема печі киплячого шару наведена на рис. 3.7.



1 – опорна рама; 2 – корпус; 3 – конус; 4 – бункер; 5, 7 – охолоджуючі елементи; 6 – подова плита; 8 – форсунка; 9 – камера завантаження; 10 – колектор.

Рис. 3.7 – Піч КШ для випалу колчедану

Піч КШ являє собою шахту, сталевий кожух якої футерований вогнетривким матеріалом. У нижній частині печі розташована подова плита (грати) з великим числом отворів, через які повітря, що подається знизу, рівномірно розподіляється по всьому перетині печі. У зоні киплячого шару розташовані водяні холодильні елементи 7 (труби з вуглецевої сталі), які приєднані до системи циркуляції парового котла-утилізатора. Недогарок через провальні грати камери 9 надходить у бункер 4. Розпалювання печі здійснюється за допомогою форсунки 8. Вторинне повітря подається через колектор 10.

Котел-утилізатор являє собою цегельну камеру, розділену перегородкою. У камері рядами встановлені металеві змійовики, приєднані до колекторів введення води і відводу пароводяної емульсії. Змійовики виконуються зі сталевих труб, які іноді поміщають у захисні кожухи з чавунних кілець (мундштуків), що охороняють труби від корозії під час конденсації сульфатної кислоти. Під котлом розташований бункер для пилу, що відводиться механічним способом.

Випалювальний газ з печі надходить у секції подвійних труб (типу "труба в трубі"). По зовнішніх трубах рухається вода, по внутрішніх – випалювальний газ.

В табл. 3.1 приведена інтенсивність різних печей під час випалювання флотаційного колчедану (у перерахуванні на стандартний колчедан).

Таблиця 3.1 – Інтенсивність печей під час випалювання флотаційного колчедану (у перерахуванні на стандартний колчедан)

№ п/п	Тип печі	Інтенсивність, т/(м <sup>2</sup> · добу)	
		max	min
1	Поличні механічні	0,25	0,2
2	Пилоподібного випалювання	5	1
3	Киплячого шару (КШ)	10	1

Суттєвим достоїнством випалювання колчедану в киплячому шарі є також одержання концентрованого сірчистого газу (12 – 15 % SO<sub>2</sub>) з низьким вмістом SO<sub>3</sub> і за залишком сірки в недогарку менш 1 %.

### 3.2.2 Подача колчедану до печей і вивантаження недогарка

У залежності від конструкції печей і потужності грубого відділення подача колчедану до печей здійснюється по-різному. Звичайно встановлюють кілька бункерів досить великого об'єму, у які колчедан надходить зі складу за допомогою стрічкового транспортера, ланцюгового або стрічкового елеватора. З бункера колчедан насипають у підвісні вагонетки, зважують і розвозять до печей. На великих заводах ємність вагонеток досягає 3,5 м<sup>3</sup>. З вагонетки колчедан по черзі автоматично вивантажується в бункер кожної печі.

Видалення недогарка з печей на заводах є трудомісткою і важкою операцією: недогарок має високу температуру і з нього виділяється значна кількість сірки (IV) оксиду (внаслідок вигорання залишків сірки).

Застосовуються різні системи механічного видалення й охолодження недогарка з використанням досить герметичних пристроїв.

В останні роки для видалення недогарка широке застосування знайшли скребкові транспортери, що прості у виготовленні, дешеві і надійні в роботі. Такий транспортер складається з нерухомого металевого жолоба, у якому рухається ланцюг з закріпленими на ньому шкребками. Шкребки захоплюють недогарок і переміщують його по жолобі. Стінки жолоба охолоджуються водою.

### 3.3 Печі для спалювання сірки

Для спалювання сірки в сульфатнокислотній і целюлозно-паперовій промисловості застосовуються печі різних конструкцій.

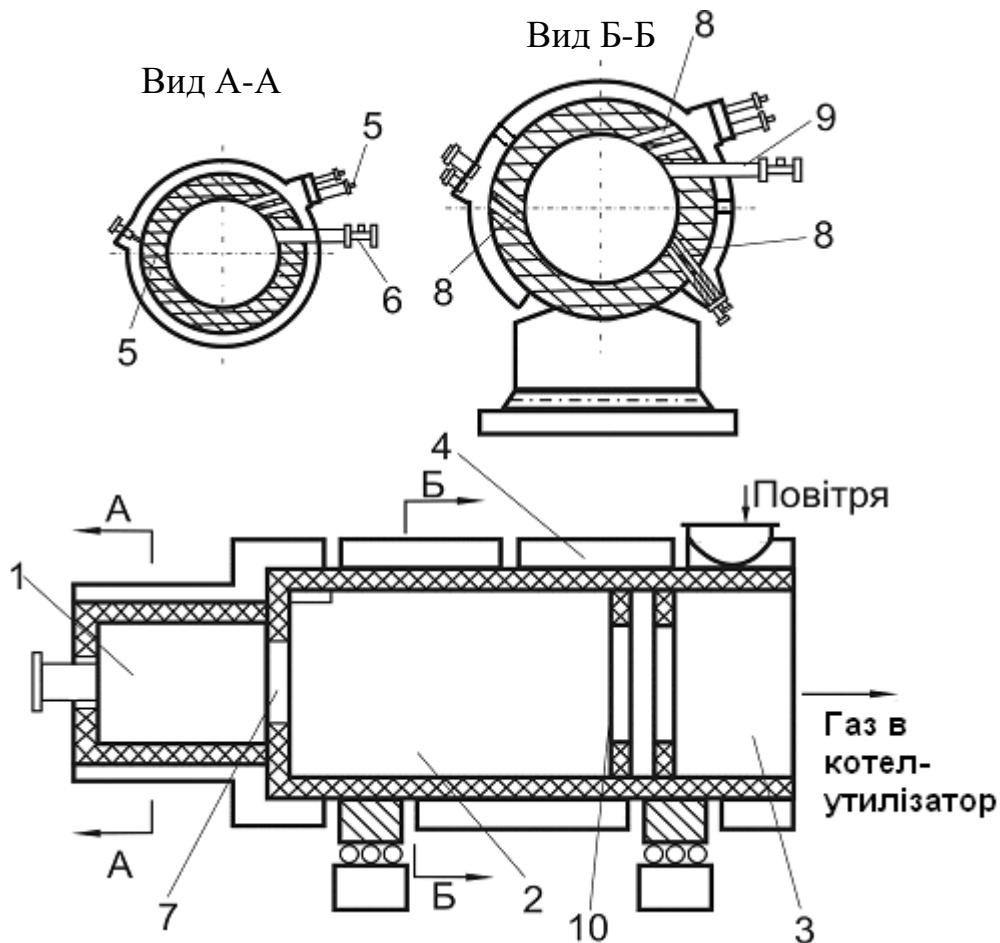
**Форсункові печі** бувають горизонтальні і вертикальні. Останні, своєю чергою, мають два різновиди: з нижньою і верхньою подачею сірки.

Горизонтальні форсункові печі являють собою сталевий циліндр, футерований вогнетривкою цеглою. Форсунки монтують переважно у прямокутну пічну камеру. Повітря подають через приварений до камери дифузор. У промисловості застосовують печі різних розмірів. Відрізняються печі типом диспергуючих пристроїв, наявністю чи відсутністю спеціальних екранів, розміщенням вхідних отворів тощо. Типова піч для спалення сірки має такі розміри: зовнішній діаметр 6,3 м, внутрішній – 5,3 м; довжина 15,2 м; об'єм пічного простору 310 м<sup>2</sup>. Продуктивність за сіркою становить 300 т/доба і більше. Розплав сірки подається через одну або дві форсунки, що розташовані в торцевій частині печі, разом з основним об'ємом повітря, необхідного для горіння сірки. Додаткову кількість повітря (вторинне) вводять через отвори в стінці печі. Для кращого змішання продуктів горіння з вторинним повітрям усередині печі встановлені дві перегородки. Для розпалювання печі служать нафтові або газові форсунки, які розташовані під форсунками для подачі сірки. За високої температури в печі сірка загоряється, утворюючи факел. Горіння пари сірки відбувається у всьому об'ємі печі і за її нормальної роботи закінчується в камерах, утворених перегородками, куди надходить додаткове повітря.

Форсункові печі функціонують за теплової напруженості 290 – 380 тис. кДж/(м<sup>3</sup> · год) і об'ємної інтенсивності 0,6 – 0,8 т сірки з 1 м<sup>3</sup> на добу. Сірчистий газ після печі має температуру 1100 – 1370 К і містить 9 – 13 % SO<sub>2</sub>. На деяких закордонних заводах у сірчані печі подають повітря, яке попередньо підігрівають у теплообмінниках контактного відділення.

**Циклонна піч** (рис. 3.8) складається з двох горизонтальних циліндрів – форкамери 1 і камер допалювання 2 і 3. Піч має повітряний короб (сорочку) 4 для зниження температури зовнішньої обшивки печі і попередження втрати сірки (IV) оксиду. У форкамеру через дві групи сопів 5 тангенціально подається повітря, через форсунку механічного типу 6 також тангенціально надходить розплавлена сірка.





1 – форкамера; 2, 3 – камери довипалювання; 4 – повітряний короб, 5, 8 – сопла для подачі повітря; 6, 9 – форсунки для подачі рідкої сірки; 7, 10 – звужувальні кільця.

Рис. 3.8 – Схематичний розріз циклонної печі

Газ, що утворюється під час спалювання рідкої сірки, разом з парами сірки надходить через звужувальне кільце 7 з форкамери в першу камеру допалювання 2 (діаметр 1,5 м), у якій також розташовані повітряні сопла 8 і форсунки для подачі сірки 9. З першої камери газ через звужувальні кільця 10 надходить у другу камеру допалювання 3, де згоряють залишки сірки (у просторі між кільцями 10 до газу додають повітря).

З печі випалювальний газ надходить у котел-утилізатор і далі в наступну апаратуру.

Концентрація  $SO_2$  у газі після циклонної печі залежить від температури газу після неї, що обумовлено стійкістю футерівки і складає 15 – 18 %.

Циклонна піч для спалювання сірки вперше була введена на вітчизняних заводах у декількох варіантах, що відрізняються числом камер, способом уведення вторинного повітря, пристроєм звужувальних кілець і ін. Загальна особливість цих печей полягає в тому, що як у форкамері, так і в камерах допалювання створюється обертальний рух газу, який забезпечує

інтенсивне перемішування пари сірки з повітрям і більш високу швидкість процесу горіння сировини.

Сірка зі складу, попередньо здрібнена до шматків розміром 40 – 50 мм, за допомогою стрічкових транспортерів подається через приймальний бункер в бункер-плавилку, що обігривається. Розплавлена сірка за 130 – 140 °С стікає у ванну-відстійник.

Тверді й органічні домішки виділяються з розплавленої сірки в процесі її відстоювання. Крім того, перед подачею в піч розплав фільтрують. Іноді до сірки додають вапно (0,15 кг/т сірки) для нейтралізації кислих домішок і запобігання корозії.

На деяких заводах одержуваний під час спалювання сірки газ пропускають для очищення від пилу через газовий фільтр, заповнений пемзою або іншими пористими речовинами.

В останні роки поширюється метод очищення сірки на місці її видобутку з наступним перевезенням рідкої сірки (підігрітої до 140 °С) у цистернах і танкерах.

Експлуатація грубних відділень для спалювання сірки значно дешевше, ніж відділень для випалювання колчедану, тому що практично виключаються витрати на видалення недогарка. Крім того, сірчані печі досить прості.

### **Контрольні запитання**

1. Фізико-хімічні основи горіння сірчаного колчедану.
2. Дифузійно-вибухова теорія горіння сірки.
3. Вплив на процес випалювання колчедану температури.
4. Вплив на процес випалювання колчедану здрібнення сировини.
5. Вплив вмісту кисню у повітрі на швидкість окиснення сірковмісної сировини.
6. Стадії випалювання колчедану.
7. Охарактеризувати швидкість горіння колчедану та склад випалювального газу.
8. Від яких факторів залежить шлакування (спікання) матеріалу в процесі випалювання колчедану.
9. Привести та пояснити схему пічного агрегату.
10. Характеристика печей для випалювання колчедану.
11. Конструкція та принцип роботи печі киплячого шару.
12. Конструкція та принцип роботи форсункової печі для спалювання сірки.
13. Конструкція та принцип роботи циклонної печі для спалювання сірки.

## 4 ОЧИЩЕННЯ ВИПАЛЮВАЛЬНОГО ГАЗУ

Випалювальний газ з печей містить частки пилу, що захоплюються газовим потоком у процесі випалювання сировини. Кількість пилу в газі залежить від якості спалюваної сировини, розміру її часток, конструкції печей і ін. Запиленість газу, одержуваного під час випалювання колчедану в механічних печах, складає від 1 до 10 г/м<sup>3</sup>, у печах пилоподібного випалювання – від 20 до 100 г/м<sup>3</sup>, у печах КШ – до 300 мг/м<sup>3</sup> (об'єми газу приведені до нормальних умов).

В табл. 4.1 приведено зразковий вміст пилу (г/м<sup>3</sup>) у газі на різних ділянках грубого відділення, обладнаного печами КШ для спалювання флотоційного колчедану.

Таблиця 4.1 – Вміст пилу у газі на різних ділянках грубого відділення

Ділянка грубого відділення	Вміст пилу у газі, г/м <sup>3</sup>
Після печі КШ	300
Після котла-утилізатора	200
Після циклонів	20
Після електрофільтрів	0,05

За хімічним складом пил випалювального газу практично не відрізняється від недогарка. Його ретельно видаляють з газу, тому що він засмічує апаратуру, підвищує гідравлічний опір апаратів і трубопроводів, забруднює продукційну кислоту і створює ряд інших труднощів у виробничому процесі.

На різних стадіях виробництва H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> утворюється туман сульфатної кислоти, що викликає корозію апаратури, погіршення якості продукції та ін. Туманом називають дисперсну систему, що складається з крапель рідини, зважених у газі.

Аерозолі (туман, дим, пил) мають специфічні властивості, які обумовлені тим, що тонко здрібнені речовини мають велику відносну поверхню, унаслідок чого зростає поверхнева енергія розпиленої речовини. Цим пояснюється той факт, що властивості аерозолей визначаються головним чином їхньою дисперсністю, тобто розміром часток. Умовно приймають, що високодисперсний туман має краплі радіусом менш 0,1 мкм, туман – від 0,1 до 10 мкм і бризки – понад 10 мкм.

Туман утворюється в результаті двох істотно різних процесів: механічного дроблення рідини і конденсації пари в об'ємі з суміші його з газом, що не конденсується (конденсаційний туман).

У виробництві сульфатної кислоти дроблення рідини відбувається внаслідок розбризкування її в порожніх баштах, в процесі подання кислоти на верхню частину насадки скрубєрів, а також у нижній частині башт внаслідок падіння рідини на днище. Однак у всіх цих випадках утворюються бризки і великі краплі туману, які можна з достатньою повнотою виділяти в циклонах і бризкоуловлювачах.

Найбільші утруднення викликає високодисперсний конденсаційний туман, що утворюється в першій промивній башті контактного процесу, у

сушильній башті, теплообмінниках і ангідридних холодильниках, в олеумному і моногідратному абсорберах та інше.

Близько 35 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  перетворюється на туман у башті-конденсаторі в процесі одержання сульфатної кислоти методом мокрого каталізу. Туман утворюється також у денітраційній і першій продукційній баштах нітрозного процесу. Для виділення цього туману в баштових системах установлюють спеціальні фільтри.

**Умови утворення конденсаційного туману.** Процес перетворення пари на рідину (конденсація) може відбуватися на поверхні або в об'ємі. Пари конденсуються на поверхні, якщо її температура нижче температури пари. В процесі конденсації в об'ємі пари перетворюються на краплі рідини на центрах конденсації, що були раніше або утворилися в газі. Спочатку центри конденсації покриваються рідинною плівкою, а потім перетворюються на дрібні краплі рідини, тобто утворюється туман.

Розмежування понять конденсації пари на поверхні і в об'ємі умовне. Власне кажучи, в обох випадках пари конденсуються на поверхні: у першому випадку – на стінках апарата або на рідинній плівці, у другому – на поверхні центрів конденсації. Такими центрами можуть бути тверді частки, зважені в газі, чи дрібні крапельки рідини, що уведені зовні або мимовільно утворилися (зародки) унаслідок флуктуації, тобто місцевих змін густини пари і температури.

Існують два основних методи очищення газів від пилу і туману: механічний і електричний. Обидва методи використовують у виробництві сульфатної кислоти.

#### 4.1 Механічне очищення

Принцип роботи апаратів для механічного очищення газу від пилу і туману заснований на дії сили ваги або відцентрових сил.

Апарати для очищення газів від пилу і бризів рідини в полі відцентрових сил називаються відцентровими пиловловлювачами, чи циклонами.

Дія циклона полягає в наступному. Газовий потік входить в апарат тангенційно й обертається навколо осі центральної вихідної труби. Частки пересуваються радіально, досягають стінки циклона, скочують уздовж неї і падають у бункер. Очищений газ виходить зверху по центральній трубі.

Швидкість осадження частинок під дією відцентрованих сил прямо пропорційна квадрату як діаметра частинок, так і колової швидкості і визначається за формулою:

$$w = \frac{d^2 \cdot \rho \cdot V^2}{18 \cdot R \cdot \mu}, \quad (4.1)$$

де  $w$  – швидкість осадження, м/с;

$d$  – діаметр частинок, м;

$\rho$  – густина частинок, кг/м<sup>3</sup>;

$V$  – колова швидкість потоку, м/с;

$R$  – радіус обертання, м;

$\mu$  – в'язкість середовища, кг/(м · с).

Продуктивність циклона збільшується з підвищенням у ньому швидкості газу. Однак під час цього зростає гідравлічний опір циклона і збільшується віднесення пилу, що вже осів на поверхні стінок. Швидкість газу в циклонах приймають рівною 7 – 20 м/с, чому відповідає гідравлічний опір до 400 Па.

Віділити із газу краплинки сульфатної кислоти діаметром 1 мкм і менше у циклонах практично неможливо. Тому цей метод використовують лише для попереднього очищення газу.

На рис. 4.1 зображений циклон, що застосовується більш всього на першому ступені очищення випалювального газу печей КШ.

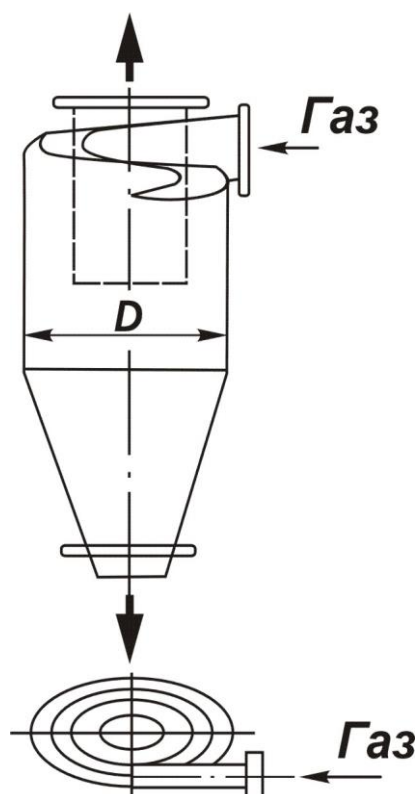


Рис. 4.1 – Принципова схема роботи циклону

Найбільш розповсюдженим апаратом механічного типу для виділення туману та бризів сульфатної кислоти є волокнистий фільтр, у якому газ проходить через шар дуже тонкого кислотостійкого волокна. Механізм виділення крапель туману цими фільтрами складний. Зважені частки можуть віддалятися з газового потоку за рахунок броунівської дифузії, унаслідок прямого дотику з волокном, під дією інерційних сил і електричного притягання. У волокнистих фільтрах виділення краплі з газу досягається за рахунок інерційних сил, які виникають унаслідок того, що краплі туману, рухаючись разом з потоком газу, зіштовхуються з волокном, втрачають швидкість руху і стікають по волокну.

Ступінь виділення краплі  $\alpha$  у цьому випадку пропорційний квадрату радіуса краплі  $r$  і швидкості потоку  $w$ :

$$\alpha = r^2 \cdot w. \quad (4.2)$$

Волокнисті фільтри бувають як з горизонтальним, так і з вертикальним фільтруючим шаром. Горизонтальні фільтри встановлюють у верхній частині сушильних башт і абсорберів. Фільтруючим шаром у них служать сітки об'ємного плетива, виконані з тефлонових ниток діаметром близько 0,5 мм. Швидкість газу в таких фільтрах складає не більше 3,5 м/с. Газ проходить через фільтр знизу нагору, краплі рідини осаджуються на сітці, укрупнюються і падають вниз, назустріч газовому потоку. Один фільтруючий шар досить ефективний тільки під час очищення газу, що містить частки розміром більше 3 мкм. Фільтри з одним шаром (одноступеневі) встановлюють у сушильних вежах.

Ефективність сітчастих фільтрів зростає, якщо встановлюють два послідовно розташованих фільтруючих шари. Такі фільтри уловлюють 15 – 30 % часток розміром менше 3 мкм (туман) і мають гідравлічний опір не більше 1 – 2 кПа. Фільтри з двома шарами (двоступінчасті) встановлюють в моногідратних абсорберах, на виході з яких крім бризок у газі часто присутній туман сульфатної кислоти.

Фільтри з вертикальним фільтруючим шаром можуть бути вмонтовані у верхню частину башти або винесені за її межі (виносні). Їх виконують у вигляді набору патронів або одного циліндра, зібраного з окремих елементів.

Газ проходить через фільтруючий шар, продавлюючи в тому ж напрямку уловлений конденсат бризок і туману, який потім через гідрозатор повертається у вежу. Фільтруючим шаром у таких фільтрах служать неткані мати з різних матеріалів (фторину, поліпропілену, скловолокна, фторопластової стружки). Швидкість газу у фільтрах цього типу складає 0,07 – 2,5 м/с, опір фільтруючого шару 0,2 – 5,0 кПа. Ефективність фільтрів підвищується зі зменшенням діаметра одиничного волокна в шарі і збільшенням опору фільтруючого шару.

У літературі описані спроби застосування скрубера Вентурі для очищення газу від туману сульфатної кислоти. За питомої витрати води на очищення в межах 0,57 – 0,76 дм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> газу вміст туману зменшується лише до 17 – 20 мг/м<sup>3</sup>. При цьому гідравлічний опір становить 2,2 – 3,8 кПа. Внаслідок зазначеного ці апарати не одержали широкого промислового застосування.

Перспективним є метод очищення газів від туману сульфатної кислоти у звукових агломератах, робота яких ґрунтується на тому, що під час накладання на краплинки туману звукових хвиль і переведення їх у стан вібрації відбувається процес коагуляції з утворенням у декілька разів більших краплинок, які можна вловлювати у звичайних циклонах. Промислові випробування показали, що ступінь очищення газу становить не менше ніж 90 %.

З приведених даних видно, що механічні засоби виділення з газу дрібних часток пилу і туману забезпечують невисокий ступінь очистки. Тому у

виробництві сульфатної кислоти для ретельного очищення газу механічні методи сполучають з електричними.

## 4.2 Електричне очищення

Цей метод значно ефективніший, але більш дорогий. Електричне очищення газу широко застосовують в промисловості для звільнення його від пилу і туману сульфатної кислоти. Метод полягає в тому, що газ пропускають між двома електродами, один із яких заземлений (осаджувальний електрод), а інший – з'єднаний з негативним полюсом джерела постійного струму високої напруги (коронуючий електрод). Між електродами відбувається іонізація газу, іони приєднуються до зважених часток пилу і туману і заряджають їх. Заряджені частки притягаються відповідно заряду до одного з електродів.

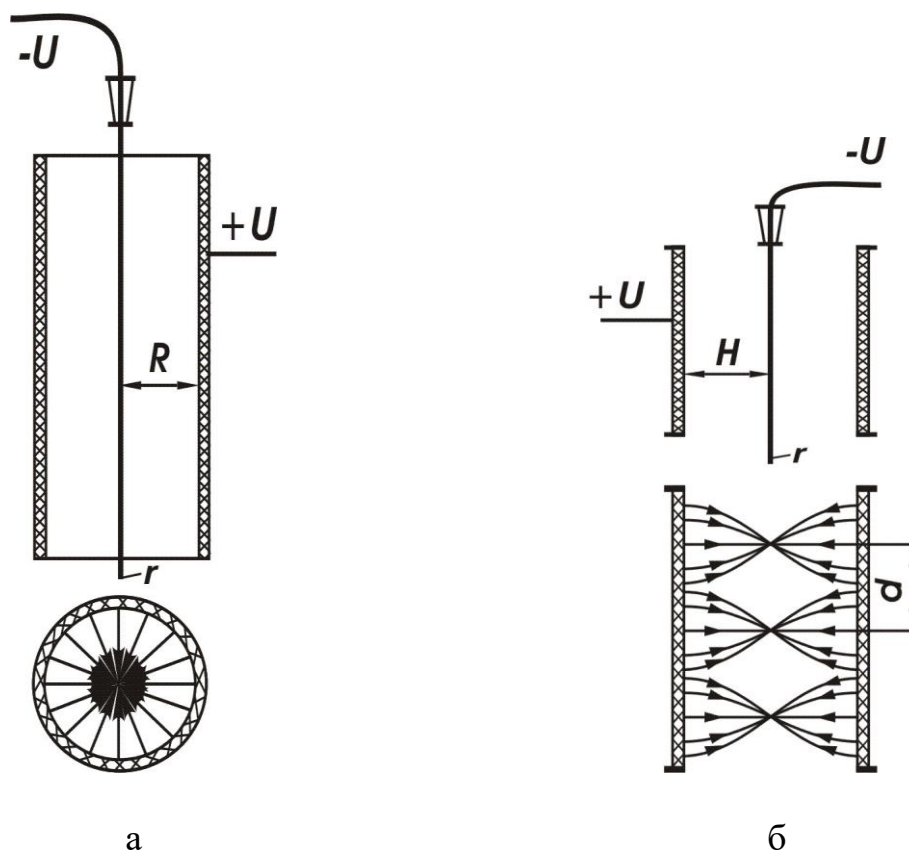
Апарати для електричного очищення газів від зважених у ньому твердих і рідких часток (аерозолей) називаються електрофільтрами. Застосовують трубчасті електрофільтри з осаджувальними електродами у вигляді труб і пластинчасті електрофільтри. У центрі трубчастого осаджувального електрода міститься коронуючий електрод – натягнутий дріт (рис. 4.2, а).

У пластинчастих електрофільтрах осаджувальними електродами служать пластини (або сітки); коронуючі електроди розміщують між пластинами у вигляді ряду дротів, що знаходяться на рівних відстанях один від другого і від пластин (рис. 4.2, б).

Невеликий простір біля коронуючого електрода (проводу), де власне і відбувається іонізація газу, називається областю корони, в якій виникає характерний світловий та звуковий ефекти. В області корони рухаються позитивно і негативно заряджені іони; зустрічаючись з порошинами, іони заряджають їх. Останні під дією електричного поля рухаються до електродів протилежного знаку (позитивно заряджені – до негативного електрода, і навпаки). Коронуючий електрод має негативний заряд, і від нього до стінок труби рухаються негативно заряджені порошини. Невелика кількість порошин здобуває в області корони позитивний заряд і осаджується на коронуючому електроді. Поза областю корони порошини можуть одержати тільки негативний заряд і, отже, будуть рухатися тільки до стінок труби, на яких і осаджується основна кількість пилу.

Для електричного очищення газів від пилу застосовують електрофільтри головним чином із пластинчастими (сітчастими) осаджувальними електродами. На старих установках застосовують трипільні електрофільтри типу ОГ-3 (огарковий трипільний) і ОГ-4.

Корпус електрофільтра виконують зі сталі і зовні покривають теплоізоляцією. У внутрішній частині електрофільтра розташовані три або чотири камери, що складаються з осаджувальних електродів та коронуючих електродів між ними.



а – трубчастий електрофільтр; б – пластинчастий електрофільтр (стрілки показують напрямок потоку електронів);  $U$  – напруга, прикладена до електродів;  $R$  – радіус трубчастого осаджувального електрода;  $r$  – радіус коронуючого електрода (проводу);  $H$  – відстань між проводом і пластинчастими електродами;  $d$  – відстань між проводами.  
 Рис. 4.2 – Схема основних систем сухих електрофільтрів

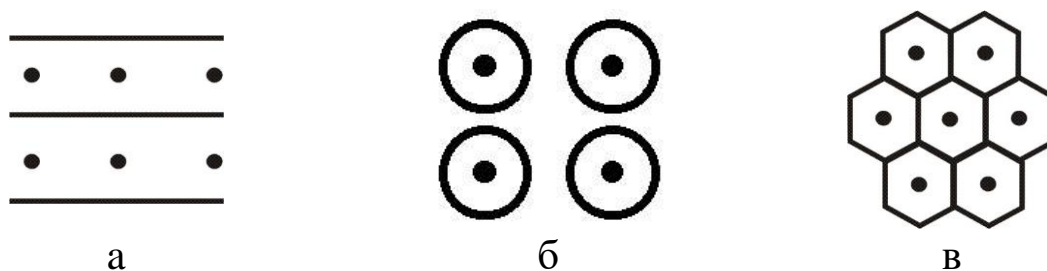
Осаджувальні електроди являють собою ґрати зі сталевого дроту діаметром 3 мм, натягнуті на сталеву раму. У кожній камері встановлено кілька ґрат на відстані 250 мм одна від другої. Між ними підвішені ряди коронуючих електродів, виготовлених з ніхромового дроту діаметром 2 мм; відстань між цими електродами також 250 мм. Усі металеві деталі електрофільтра, в тому числі осаджувальні електроди, заземлені.

Коронуючі електроди укріплені на верхній рамі за допомогою підвісок, які захищені кварцовими трубами. Для видалення з них осілого пилу ці електроди струшуються спеціальним механізмом; для струшування осаджувальних електродів застосовують інший механізм з електроприводом. Пил збирають у бункерах, звідки він періодично або безупинно віддаляється.

Треба, щоб температура газу в електрофільтрі була не нижче 275 і не вище 425 °С. За температури нижче 275 °С можлива конденсація сульфатної кислоти (випалювальний газ завжди має деяку кількість  $SO_3$  і пари води), що руйнує деталі камери. За температури вище 425 °С відбувається деформація внутрішніх металевих деталей електрофільтра.



Електрофільтри для очищення газу від туману сульфатної кислоти звичайно називають мокрими електрофільтрами. Їх підрозділяють на пластинчасті, трубчасті і сотові в залежності від пристрою осаджувальних електродів (рис. 4.3). У сотових електрофільтрах осаджувальними електродами служать шестигранні труби, які зібрані в пакет у виді сот. Такий електрофільтр являє собою свинцеву камеру, укріплену на сталевому каркасі. Усі внутрішні частини камери також свинцеві або виконані з ретельно освинцьованої сталі. Газ входить у камери знизу і розподіляється по осередках за допомогою спеціальних розподільних ґрат (дерев'яний освинцьований щит з отворами, що покритий шаром кварцової насадки товщиною 500 мм).



а – пластинчасті електрофільтри; б – трубчасті електрофільтри; в – сотові електрофільтри.

Рис. 4.3 – Схеми розташування електродів у електрофільтрах

Осаджувальні електроди – шестигранні труби довжиною 3,5 м – виконані з листового свинцю (діаметр окружності, вписаної в шестикутник, 250 мм), а коронуючі електроди – у виді сталевого освинцьованого дроту діаметром 1,8 – 2 мм (перетин має вигляд зірочки).

Для живлення електрофільтрів постійним струмом високої напруги застосовують підвищувальні випрямники, що постачені напівпровідниковими випрямними пристроями. Номінальна потужність живлення агрегатів – від декількох десятків до декількох сотень кіловольтампер. Номінальний вторинний струм агрегату в залежності від номінальної потужності для сучасних джерел живлення складає 250, 400, 600, 1000, 1600, 2500 мА. Максимальна напруга, що подається агрегатом на електрофільтр, не перевищує 80 кВ.

### Контрольні запитання

1. Обґрунтувати необхідність очищення випалювального газу з сірчаного колчедану.
2. Механічне очищення: характеристика фільтрів та принцип роботи циклонів.
3. Метод очищення газу за допомогою електрофільтрів.
4. Порівняння методів сухої очистки випалювального газу від пилу та недогарку.

## 5 СПЕЦІАЛЬНЕ ОЧИЩЕННЯ ВИПАЛЮВАЛЬНОГО ГАЗУ

### 5.1 Схема виробництва сульфатної кислоти

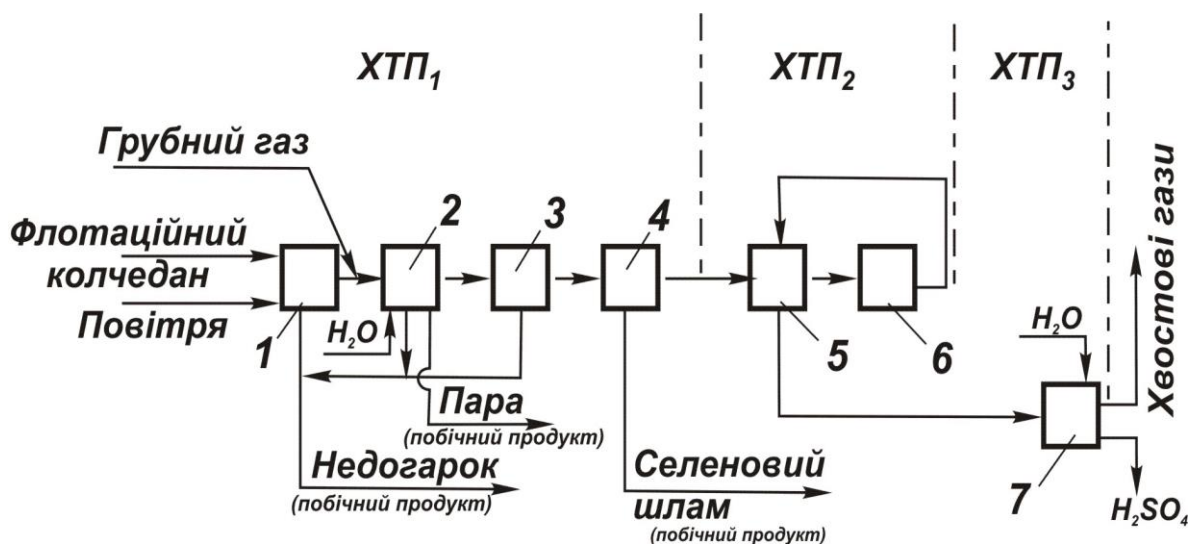
Виробництво сульфатної кислоти контактним методом з колчедану полягає в тому, що очищений від пилу випалювальний газ піддається спеціальному очищенню від домішок, після чого отриманий сірки (IV) оксид, проходячи через каталізатор (контактну масу), окислюється до сірки (VI) оксиду. Останній, з'єднуючись з водою, утворює сульфатну кислоту. За надлишком або недостатній кількості води одержують відповідно водяний розчин сульфатної кислоти чи олеум.

Процес окиснення  $\text{SO}_2$  у  $\text{SO}_3$  на каталізаторі був відкритий ще в 1831р. Однак широке промислове застосування контактний метод виробництва сульфатної кислоти одержав лише тільки через 70 років, коли була встановлена причина зниження активності каталізаторів – присутність шкідливих домішок у випалювальному газі – і розроблений метод виділення з газу цих домішок, насамперед арсену.

Таке очищення застосовується і зараз на всіх контактних установках, які працюють на колчедані і на іншій сировині, що містить арсен. Гарячий випалювальний газ після очищення від пилу обробляють порівняно низькоконцентрованою і холодною сульфатною кислотою. У цих умовах газ охолоджується, і основні небажані домішки (сульфатний, арсенистий і селенистий ангідриди) утворюють туман, що віддаляється потім у спеціальних фільтрах. Повнота очищення від туману легко контролюється по прозорості газу.

Принципова схема виробництва сульфатної кислоти з колчедану, може бути оформлена по-різному, наприклад, як на схемі рис. 5.1.

З рис. 5.1 видно, що вона являє собою схему з відкритим ланцюгом, тобто є проточною схемою, де газ послідовно проходить всі апарати. Схема включає 7 основних операцій. Операція 1 – випалювання сировини; у процесі випалювання пірит, що міститься у колчедані, вступає у взаємодію з киснем повітря. В результаті утворюється сірки (IV) оксид, що містить 12–15 %  $\text{SO}_2$ , і недогарок  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Сірки (IV) оксид охолоджують з використанням тепла для одержання пари (операція 2), а потім звільняють від пилу (операція 3) і піддають спеціальному очищенню (операція 4 – охолодження, промивання, сушіння). Очищений газ з  $\text{SO}_2$  нагрівають теплом газів, що відходять (операція 5), і в присутності каталізатора він окисляється до  $\text{SO}_3$  (операція 6). Після окиснення газ охолоджують (операція 5) і направляють на абсорбцію  $\text{SO}_3$  98,3 % сульфатною кислотою (операція 7). В процесі абсорбції  $\text{SO}_3$  реагує з водою, і сульфатну кислоту, що утворюється, виводять із процесу як готовий продукт.



1 – випалювання флотаційного колчедану; 2 – охолодження випалювального газу в котлі-утилізаторі; 3 – очищення газу від пилу; 4 – промивання та сушка газу; 5 – теплообмін між потоками газу; 6 – окиснення  $\text{SO}_2$  у  $\text{SO}_3$  на каталізаторі; 7 – абсорбція  $\text{SO}_3$  з утворенням сульфатної кислоти (ХТП 1 – одержання  $\text{SO}_2$ ; ХТП 2 – окиснення  $\text{SO}_2$  до  $\text{SO}_3$ ; ХТП 3 – утворення  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

Рис. 5.1 – Принципова схема виробництва сульфатної кислоти контактним методом з колчедану

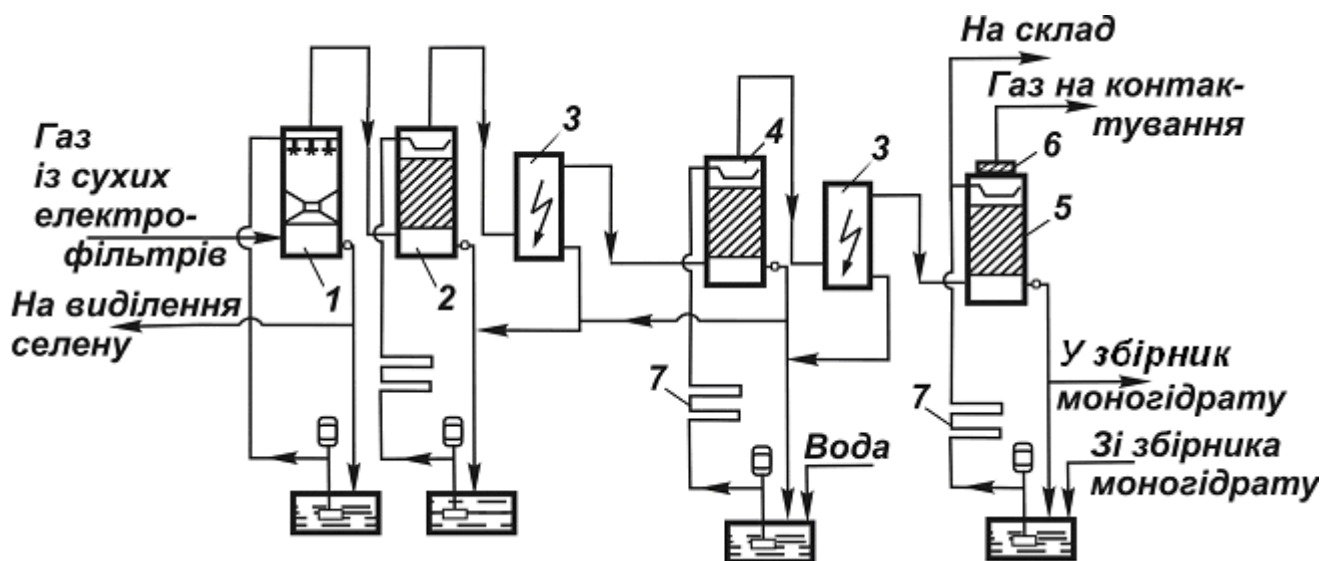
## 5.2 Фізико-хімічні основи процесу очищення газу

В очисному відділенні газ піддається обробленню для виділення домішок, присутність яких неприпустима (залишки пилу, арсен, фтор, пари води, тощо), а також для витягу з газу коштовних домішок (селен, телур та інше).

За нормами технологічного режиму вміст пилу в газі після очищення не повинен перевищувати  $100 \text{ мг/м}^3$ , іноді – до  $50 \text{ мг/м}^3$ . На перший погляд здається, що такий вміст пилу невеликий. Однак підрахунки показують, що в процесі вироблення  $1000 \text{ т/добу}$  сульфатної кислоти маса пилу, який виноситься з системи протягом місяця, складає приблизно  $3 \text{ т}$ . Цієї кількості досить, щоб викликати підвищення гідравлічного опору апаратів, не розрахованих на роботу з запиленним газом. Тому випалювальний газ насамперед ретельно очищають від пилу.

Основні домішки випалювального газу ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SeO}_2$  і ін.) знаходяться в газо- і пароподібному стані. Вони виділяються внаслідок промивання газу сульфатною кислотою, що має більш низьку температуру, чим очищений газ. Ці домішки частково розчиняються в сульфатній кислоті, але значна частина їх переходить до складу сульфатнокислотного туману. Крім  $\text{SO}_2$  випалювальний газ має невелику кількість сірки (VI) оксиду і пари води, які під час охолодження газу взаємодіють з утворенням пари сульфатної кислоти. У першій промивній башті (рис. 5.2) газ дуже швидко охолоджується, під час цього пари сульфатної кислоти конденсуються в об'ємі у вигляді туману –

дрібних зважених у газі крапель.



1 – перша промивна башта; 2 – друга промивна башта; 3 – електрофільтри мокрі; 4 – зволожувальна башта; 5 – сушильна башта; 6 – механічний фільтр; 7 – холодильники кислоти.

Рис. 5.2 – Схема очисного відділення

Сумарна поверхня крапель туману сульфатної кислоти дуже велика, тому в них розчиняється значна кількість  $As_2O_3$ ,  $SeO_2$  і інших домішок, що виділяються з газу разом з туманом у промивних баштах і електрофільтрах. Ретельне очищення газу від туману необхідне для виділення не тільки домішок, які отруюють контактну масу, але і для уловлення сульфатної кислоти, що міститься в краплях туману. Під час проходження газу через апаратуру і трубопроводи цей туман осаджується на стінках, викликаючи корозію. Внаслідок поганого очищення газу особливо велика кількість туману сульфатної кислоти може виділятися в нагнітачах, тому що висока окружна швидкість газу в них сприяє виділенню дрібних крапель кислоти. Найбільша руйнівна дія туманоподібної сульфатної кислоти має місце в контактному відділенні. Продукти корозії, що утворюються під час взаємодії сульфатної кислоти з металом труб контактних апаратів, підігрівників і теплообмінників, збільшують опір апаратури, зменшують коефіцієнти теплопередачі і викликають відкладення твердих кірок на перших шарах контактної маси.

### 5.2.1 Виділення туманоподібних домішок

Випалювальний газ охолоджується в двох промивних баштах, з яких перша зрошується 50 – 60 %, а друга 15 – 25 % сульфатною кислотою. Туман, що утворюється внаслідок цього, лише частково (на 30 – 50 %) поглинається в промивних вежах, цілком же він виділяється тільки в мокрих електрофільтрах.

Для поліпшення умов виділення туману в електрофільтрах знижують температуру газу і зменшують концентрацію кислоти, яку подають на зрошення другої промивної і уволожнювальної башти. Відносна вологість газу росте, що приводить до поглинання пари води краплями туману і збільшення розміру цих крапель. У мокрих електрофільтрах температура газу знижується ще більше в результаті втрати тепла в навколишнє середовище. Це сприяє зростанню відносної вологості газу і подальшому укрупненню крапель туману.

Зі збільшенням розміру крапель (часток) вони сприймають у електрофільтрі більший заряд і відповідно з більшою силою притягаються до осаджувальних електродів.

В електрофільтрах разом з туманом сульфатної кислоти з газу виділяються арсен, селен, недогарковий пил та інші домішки. Сконденсована сульфатна кислота разом з домішками надходить у збірник кислоти другої промивної башти, потім її передають в збірник кислоти першої промивної башти.

## 5.2.2 Осушка газу

В другій промивній та в уволожнювальній баштах газ практично цілком насичується парами води, тому вміст водяної пари у газі, який надходить до сушильної башти, залежить від його температури і концентрації кислоти, що зрошує другу промивну башту.

Пари води нешкідливі для ванадієвої контактної маси, однак їхня присутність у газі приводить до конденсації кислоти в теплообмінниках контактного відділення і утворення туману в абсорбційному відділенні. Під час цього можливі великі втрати сульфатної кислоти з газами, що відходять, бо туман дуже погано уловлюється в звичайній абсорбційній апаратурі. Звідси очевидна необхідність ретельної осушки випалювального газу в очисному відділенні. Осушка газу здійснюється в насадочних баштах, де пари води абсорбуються концентрованою сульфатною кислотою, що зрошує сушильні башти. Вміст вологи в газі, що виходить із сушильних башт, не повинен перевищувати  $0,08 \text{ г/м}^3$  (0,01 % об.).

## 5.3 Очисне відділення сучасного контактного заводу

### 5.3.1 Технологічна схема очищення

Очищений від пилу випалювальний газ (рис. 5.2) надходить у першу промивну башту 1, яка зрошується 50 – 60 % сульфатною кислотою. Під час цього газ охолоджується, а основні його домішки ( $\text{SO}_3$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SeO}_2$ ,  $\text{TeO}_2$  і  $\text{Re}_2\text{O}_7$ ) перетворюються на туман, невелика частина якого абсорбується зрошуючою кислотою у цій же башті. Далі газ подається в другу промивну башту 2, яка зрошується 15 – 25 % сульфатною кислотою. Тут відбувається подальше охолодження газу і додатково виділяється туман. Велика його

частина (близько 95 % від вмісту в газі після другої промивної башти) осаджується в першому ступені електрофільтрів 3, а в газі залишаються лише найбільш дрібні краплі туману.

Щоб поліпшити умови виділення туману в другому ступені електрофільтрів 3, газ подають в уволожнювальну башту 4, що зрошується 5 % сульфатною кислотою. Під час цього підвищується відносна вологість газу, і збільшуються розміри крапель туману в результаті поглинання ними пари води. Зі збільшенням розміру крапель зростає їхній заряд і підвищується швидкість руху в електричному полі. За відсутністю уволожнювальної башти потрібна установка більш могутніх електрофільтрів.

Газ, звільнений від туману, але утримуючий велику кількість пари води, надходить у сушильну башту 5, яка зрошується 93 – 95 % сульфатною кислотою. У цій башті сульфатна кислота розбавляється внаслідок поглинання водяної пари. Осушений газ направляють нагнітачем у наступну апаратуру.

Бризи сульфатної кислоти, що захоплюються газовим потоком з верхньої частини башти, відокремлюються від газу у механічному фільтрі 6.

Кислота, що зрошує промивні башти, нагрівається гарячим випалювальним газом. У сушильній башті нагрівання кислоти відбувається за рахунок тепла, яке виділяється в процесі абсорбції пари води сульфатною кислотою. Для охолодження кислоти, що зрошує башти, встановлені холодильники 7.

У першій промивній башті осаджується також основна кількість селену і пилу, що залишається в газі після сухих електрофільтрів. Цей пил переходить у кислоту, що зрошує і забруднює її. Частину кислоти після першої промивної башти направляють на витяг селену і пилу, які утворюють шлам.

Концентрація сульфатної кислоти, що зрошує промивні башти, підвищується за рахунок поглинання  $\text{SO}_3$ , який в невеликій кількості завжди є у випалювальному газі. Тому для підтримки заданої концентрації  $\text{H}_2\text{SO}_4$  у збірник уволожнювальній (чи другій промивній) башти безупинно подається вода. Надлишок кислоти, що утворюється під час цього, подають в збірник кислоти другої промивної башти, тому концентрація кислоти, яка зрошує цю башту, знижується до потрібної межі. З циклу другої промивної башти надлишок кислоти передають в збірник першій промивній башти; у результаті зберігається необхідна концентрація кислоти, що зрошує її. Описана схема забезпечує повне зв'язування сульфатного ангідриду, який надходить з випалювальним газом.

Надлишок кислоти, що накопичується в циклі першої промивної башти, передають на склад готової продукції, де її "зміцнюють", тобто підвищують концентрацію до 75 чи 92,5 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  додаванням до неї олеуму чи моногідрату і відправляють споживачу як кислоту баштову або кислоту контактну технічну.

Конденсат з мокрих електрофільтрів приєднується до кислоти, що зрошує башти 2 і 4. Газ, який надходить в першу промивну башту, має фтор у вигляді  $\text{HF}$ . Останній реагує з  $\text{SiO}_2$  футерівки і насадки. При цьому утворюється  $\text{SiF}_4$ ,

що розчиняється в сульфатній кислоті і виводиться з системи разом із кислотою першої промивної башти.

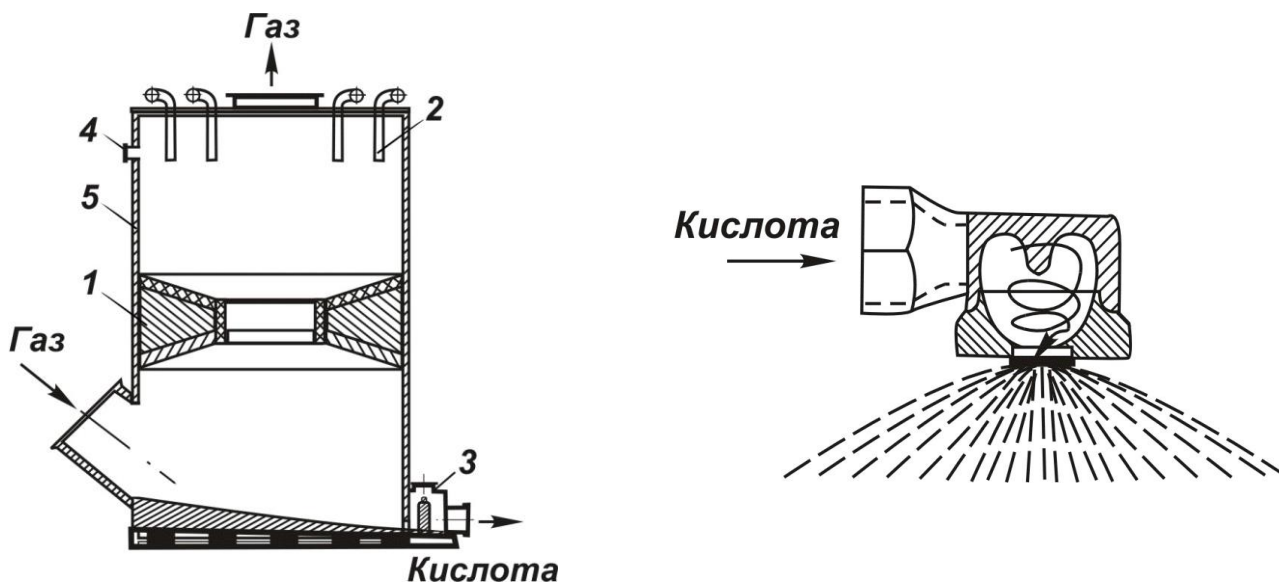
### 5.3.2 Апаратура очисного відділення

У першій промивній башті газ охолоджується від 350 – 400 до 80 – 90 °С; тут же уловлюється основна кількість пилу, що залишається в газі після сухих електрофільтрів, і частково арсен, селен та інші домішки, а також відбувається часткове поглинання туману сульфатної кислоти.

Перша промивна башта (рис. 5.3) являє собою порожній сталевий циліндр 1 (корпус), футерований зсередини листовим свинцем товщиною 3 – 5 мм або іншим кислотостійким матеріалом (поліізобутиленом, фаолітом і ін.). Башта також футерована кислототривкою керамікою; товщина футерівки в нижній частині 250 – 300 мм, у верхній 150 – 200 мм. Башта встановлена на фундаменті, покритому кислотостійким матеріалом. Для рівномірного розподілу газу по перетину башти, а також для кращого контактування його з кислотою, що зрошує у нижній частині башти є звід з центральним отвором.

Кислоту на зрошування подають насосом у кільцеві колектори, розташовані на кришці башти. З колекторів кислота надходить у розпилювачі 2 (число розпилювачів від 12 до 20). У деяких випадках розпилювачі розміщують також і на бічній поверхні башти.

Пристрій розпилювача кислоти показано на рис. 5.4.



1 – корпус; 2 – розпилювачі кислоти; 3 – коробка зі штуцером для відводу кислоти; 4 – оглядове скло; 5 – футеровка

Рис. 5.3 – Схема промивної башти з провальною тарілкою

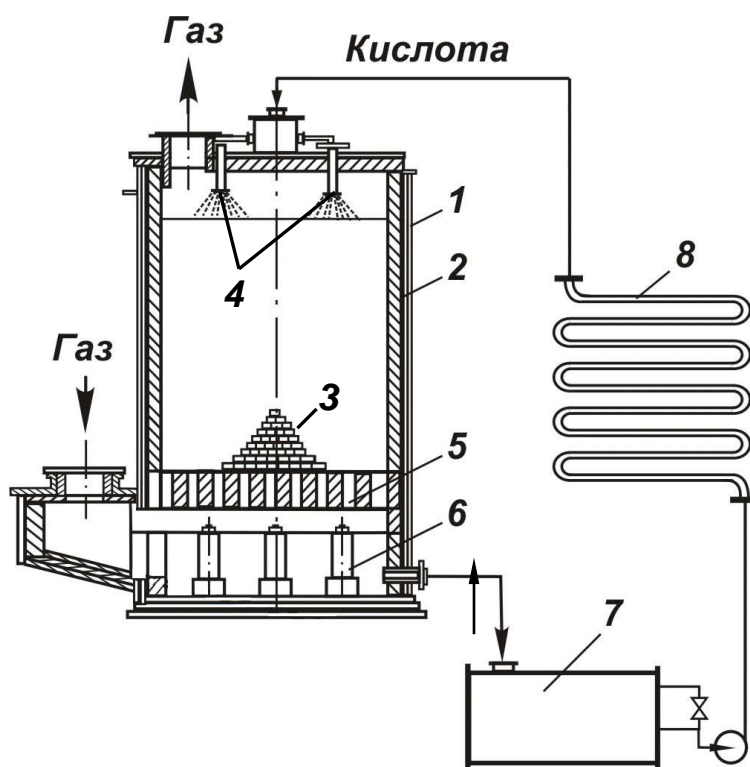
Рис. 5.4 – Схема відцентрованого розпилювача

Кислота під тиском надходить по дотичній у голівку розпилювача і з великою швидкістю виходить з центрального отвору у виді дрібних крапель, які утворюють конусоподібний струмінь. Загальна поверхня крапель кислоти дуже велика, що забезпечує тісний контакт рідини з газом і ретельне його промивання.

За рахунок великої швидкості газу у вузькому отворі нижньої частини башти сульфатна кислота, що зливається з бічної поверхні башти і падає внаслідок розпилення у виді бризок, підтримується в зваженому стані. Під час цього створюються умови, характерні для провальних тарілок, коли рідина накопичується в "киплячому" стані до визначеної граничної кількості, що перевищує напір газу, і потім провалюється. У таких умовах у промивній башті забезпечується інтенсивне охолодження газу і гарне його промивання.

**Друга промивна башта.** В другій промивній башті відбувається охолодження газу від 80 – 90 до 30 – 40 °С, часткова абсорбція туманоподібної сульфатної кислоти, а також уловлювання арсену, селену і інших домішок, що залишилися в газі після першої башти.

За пристроєм друга промивна башта відрізняється від першої. Сталевий корпус 1 також футерований свинцем або іншими кислототривкими матеріалами та керамікою 2 (рис. 5.5).



1 – корпус; 2 – футеровка; 3 – насадка (кільця); 4 – розпилювачі; 5 – ґрати; 6 – опори 7 – збірник кислоти; 8 – зрошувальний холодильник  
Рис. 5.5 – Схема другої промивної башти



Для кращого контактування газу зі зрошуючою кислотою башта заповнена насадкою 3 з порцелянових або керамічних кілець. У нижній частині башти покладені великі кільця розміром 120 – 150 мм, а у верхній – більш дрібного розміру 50 – 80 мм.

Звичайно кільця укладають правильними рядами в шаховому порядку. Угорі залишають незаповнений насадкою простір висотою близько 1 м, де розміщуються розпилувачі кислоти 4. Насадку укладають на колосникові ґрати 5 з керамічних чи андезитових плит, установлених на стовпчиках 6. Газ надходить у башту через нижню вхідну коробку, проходить вільний перетин колосників, піднімається догори протитоком зі зрошуючою кислотою по насадці і виходить через штуцер у кришці башти.

Для рівномірного розподілу кислоти по перетину башти на її кришці встановлюють такі ж розпилувачі (рис. 5.4), як і в першій промивній або в сушильній баштах. Кислота збирається в нижній частині башти і впливає з неї через нижній штуцер.

На більшості заводів кислота, що впливає з башти за 40 – 50 °С, охолоджується до первісної температури в холодильнику і знову подається насосом на зрошення тієї ж башти. Для перекачування циркулюючої кислоти встановлюють два насоси з самостійними кислотопроводами.

В другу промивну башту надходить газ, майже цілком звільнений від пилу, тому з неї звичайно впливає світла або злегка пофарбована кислота. Насадка другої промивної башти і розподільники кислоти протягом багатьох років експлуатації не засмічуються і не мають потреби в промиванні.

**Мокрі електрофільтри.** Електричне очищення газу складається з двох ступенів мокрих електрофільтрів (рис. 5.2), що мають декілька паралельно включених апаратів, або використовують фільтри з декількома відділеннями. Така схема роботи дозволяє періодично відключати електрофільтри для промивання.

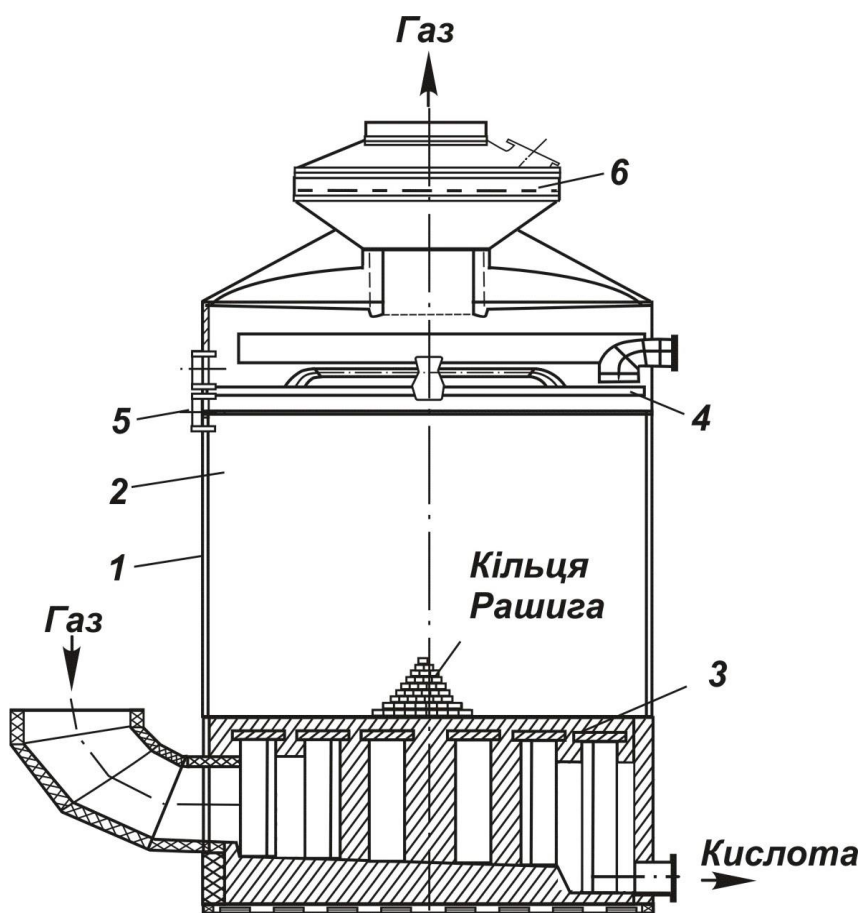
**Уволожнювальна башта.** В ній поряд зі зволоженням газу відбувається його охолодження на 3 – 5 °С. Уволожнювальна башта має приблизно такі ж пристрій і розміри, як і друга промивна башта. Вона не футерована, заповнена керамічними кільцями і зрошується 5 % сульфатною кислотою. Після уволожнювальної башти газ проходить через електрофільтри другого ступеня, де він цілком звільняється від рідких і твердих часток, що містяться в ньому.

Теоретичні дані про утворення туману і досвід роботи заводів показують, що з підвищенням температури в першій промивній башті збільшується розмір крапель туману, які утворюються в ній (випарний режим). Завдяки цьому полегшується виділення туману в електрофільтрах. У даному випадку можна відмовитися від установки уволожнювальної башти, а також значно підвищити швидкість газу в електрофільтрах без погіршення якості його очищення. Під час проектування деяких нових систем уволожнювальна башта звичайно не передбачається.

**Сушильна башта та бризковловлювач.** Досвід показує, що одна сушильна башта забезпечує досить повну осушку газу. Однак на деяких заводах установлені послідовно дві сушильні башти, щоб внаслідок перебоїв у роботі

однієї з башт підтримувати необхідний ступінь осушки газу. Крім того, внаслідок наявності двох сушильних башт зменшується можливість утворення туману.

Сушильна башта виконується зі сталі і футерується кислототривкою керамікою (рис. 5.6). У верхній частині башти встановлені штуцера для виходу газу і входу кислоти, лаз 7 для завантаження і вивантаження насадки і два оглядових скла 4, розташованих одне проти іншого (одне для огляду башти, друге – для висвітлення). На сферичній кришці 5 розміщені розпилювачі кислоти 6. Башта заповнена насадкою – керамічними чи порцеляновими кільцями; у нижній частині знаходиться кілька рядів більш великих кілець (розмірами  $150 \times 150$ ,  $120 \times 120$ ,  $100 \times 100$  і  $80 \times 80$  мм), основна ж маса кілець має розмір  $50 \times 50$  мм.



1 – сталевий корпус; 2 – футеровка; 3 – колосникові ґрати; 4 – розподільна плита; 5 – лаз для завантаження і вивантаження насадки; 6 – фільтр.

Рис. 5.6 – Схема сушильної башти

Для уловлювання бризок кислоти після сушильної башти іноді встановлюють бризковловлювач, що представляє собою таку ж башту з насадкою, але без зрошення її сульфатною кислотою. Однак подібний бризковловлювач малоефективний і дорогий, тому виділення бризок і великих крапель конденсаційного туману на сучасних установках досягається за

допомогою фільтруючого шару, що міститься у верхній частині сушильних башт і моногідратних абсорберів (рис. 5.6). Найбільш ефективним матеріалом є фторопластові повсті – фторини.

Внаслідок установа двох сушильних башт можна збільшити кількість олеуму, що випускається, шляхом відводу з системи води у виді розведеної сушильної кислоти і введення з боку більш концентрованої кислоти.

Основним показником роботи сушильного відділення є ступінь осушки газу, що визначається вмістом вологи в одиниці його об'єму. Для досягнення високої осушки необхідно безупинне і рівномірне зрошення сушильних башт кислотою необхідної концентрації. Підвищення концентрації зрошувальної кислоти здійснюється постійним вводом у збірник свіжого моногідрату, одночасно надлишок сушильної кислоти також безупинно передається в абсорбційне відділення.

#### 5.4 Витяг селену з випалювального газу

Селен являє собою коштовний продукт і знаходить усе більш широке застосування в найрізноманітніших галузях народного господарства. Його використовують у випрямлячах перемінного струму, у фотографії, у скляній промисловості (для одержання рубінового і знебарвлення звичайного скла) і т. д. Особлива чутливість селену до світла робить його в деяких випадках незамінним матеріалом, наприклад, у телебаченні, в процесі виготовлення фотоелементів, оптичних і сигнальних приладів, для виміру енергії світлових променів та інше.

Селен відноситься до числа розсіяних елементів, вміст його в земній корі складає  $8 \cdot 10^{-5}$  %. У природі селен зустрічається у вигляді селенідів різних металів у піриті, піротині, халькопіриті та інших мінералах поліметалевих руд. У колчедані, що використовують для виробництва сульфатної кислоти, міститься 0,002 – 0,02 % селену, тому відходи переробки колчедану служать основним джерелом його одержання.

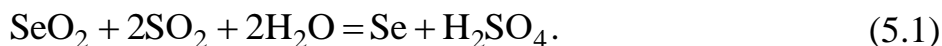
Селен витягають зі шламів контактного виробництва сульфатної кислоти і виробництва целюлози, а також з відходів під час одержання кольорових металів (з анодного шламу, що утворюється в процесі електролізу міді, з пилу у виробництві свинцю та інше). Ступінь витягу селену з колчедану коливається в широких межах (30 – 60 %) і залежить від пристрою і режиму роботи печей, роботи очисного відділення і т. д.

Процес виділення селену у виробництві сульфатної кислоти складається з трьох стадій (рис. 5.7):

1. Поглинання  $\text{SeO}_2$  з випалювального газу сульфатною кислотою.
2. Відновлення  $\text{SeO}_2$  до металевого селену.
3. Виділення часток металевого селену з сульфатної кислоти.

Першу стадію проводять одночасно з очищенням випалювального газу. Друга стадія теж сполучена з очищенням, тому що  $\text{SO}_2$  з випалювального газу

розчиняється в промивній кислоті і відновлює  $\text{SeO}_2$  до металевого селену за реакцією:



Однак у деяких випадках  $\text{SeO}_2$  відновлюється не цілком, що знижує ступінь витягу селену.

Металевий селен осаджується разом з частками пилу з кислоти промивних башт у відстійниках, збірниках і холодильниках у виді так званого бідного селенового шламу.

Металевий селен, що утворюється в процесі відновленні  $\text{SeO}_2$  у краплях туману, осаджується разом із залишками пилу в мокрих електрофільтрах. Оскільки пилу в краплях туману дуже мало, то концентрація селену в осаді значна, і його називають багатим селеновим шламом.

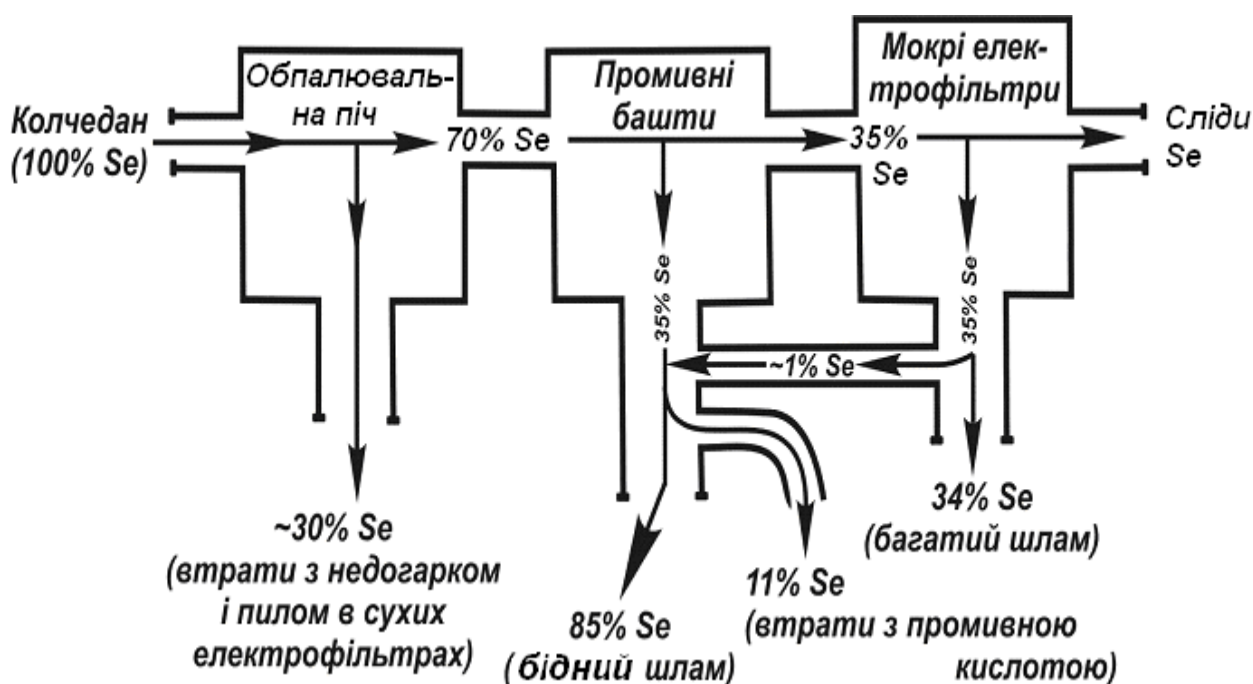


Рис. 5.7 – Баланс селену у виробництві сульфатної кислоти контактним методом

Кількість селену у шламі залежить в основному від вмісту його в колчедані та від кількості пилу, що не був уловлений в сухих електрофільтрах. Бідний шлам містить до 5 %, а багатий іноді до 50 % селену. З загальної кількості селену, що осаджується в очисному відділенні, приблизно половина переходить у бідний шлам, а половина – у багатий.

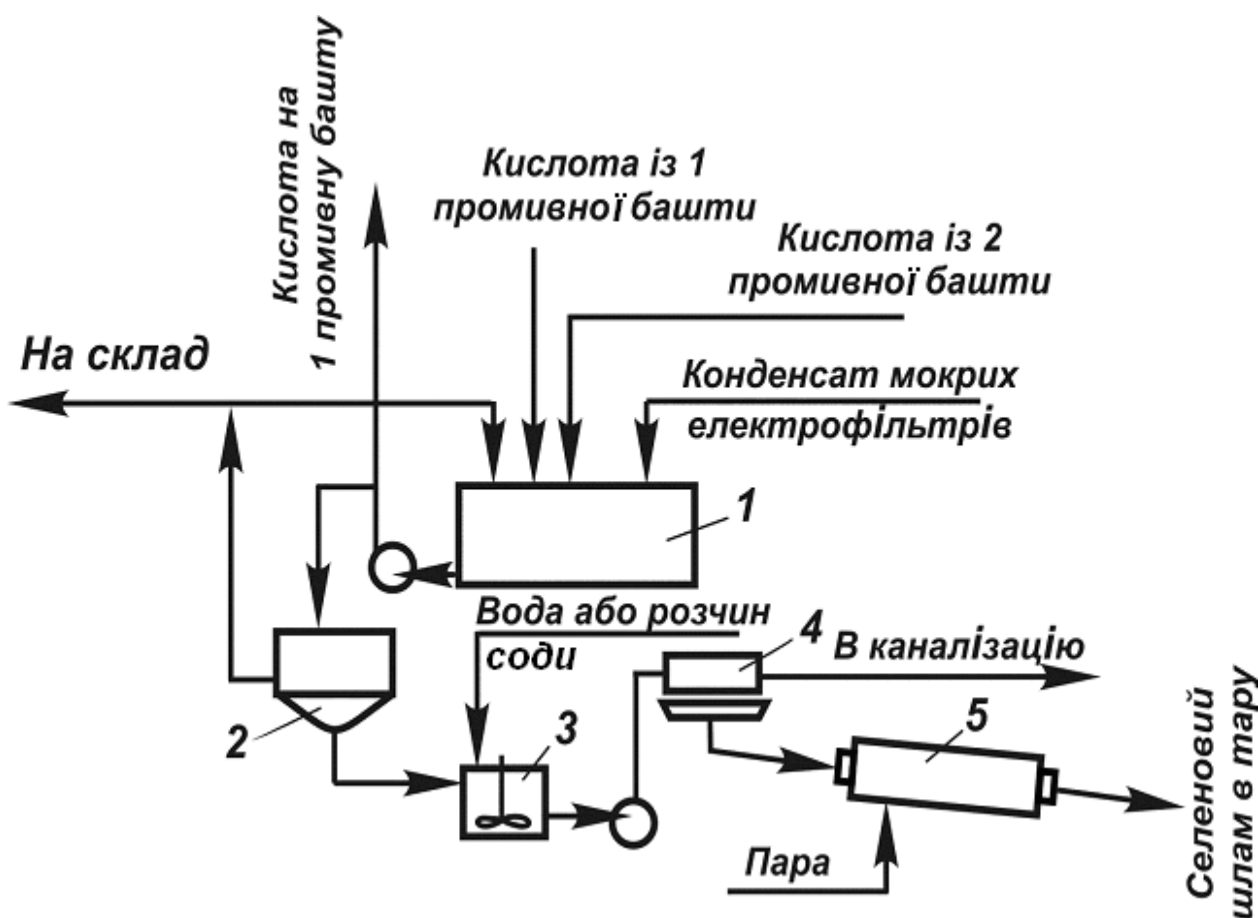
Бідний шлам збирають під час очищення відстійників, збірників і холодильників кислоти промивних башт. Шлам надходить у приймач, де його розбавляють водою і нагрівають гострою парою. Отриману пульпу фільтрують, осад промивають водою і 0,5 % розчином соди і сушать за 90 – 100 °С.

Багатий шлам міститься в конденсаті мокрих електрофільтрів і осідає на електродах. Для виділення шламу конденсат нагрівають до 85 °С і направляють

у відстійник великої ємності. Внаслідок повільного руху конденсату від одного кінця відстійника в інший шлам осаджується. Селеновий шлам, що нагромадився у відстійнику, розбавляють водою, перекачують пульпу на фільтр і далі обробляють так само, як і бідний шлам.

Збір багатого шламу в процесі чищення мокрих електрофільтрів здійснюється раз на два тижні з першої пари електрофільтрів і раз на місяць з другої пари. Електрофільтр промивають гарячою водою (за схемою насос – електрофільтр – збірник – насос) або 15 – 20 % сульфатною кислотою. Для промивання можна використовувати накопичений у збірнику конденсат з електрофільтра, попередньо підігрітий до 60 – 70 °С.

На сульфатнокислотних виробництвах (рис. 5.8) передбачається фільтрування кислоти після першої промивної башти, яка потім перекачується на склад, або фільтрування кислоти, яка йде на зрошення цієї башти.



1 – збірник кислоти першої промивної башти; 2 – фільтр патронний; 3 – змішувач; 4 – фільтр-прес для шламу; 5 – барабанна сушарка.

Рис. 5.8 – Схема виділення селену у виробництві сульфатної кислоти контактним методом

Для цього частину кислоти, що подається насосом із збірника 1 на зрошення першої промивної башти, направляють в фільтр 2 патронного типу. Очищена кислота повертається в цикл зрошення або відправляється на склад

готової продукції. Осадок, що залишається на фільтрі, нейтралізують розчином соди у змішувачі 3. Потім його промивають і направляють у фільтрпрес 4.

Кількість селену, що виділяється, коливається в дуже широких межах і складає (з розрахунку на металевий селен) 10 – 50 г на 1 тону колчедану, що випалюється. Для того щоб виділити селен, необхідно витратити в процесі випалювання 1 тони колчедану:

- соди кальцинованої 10 – 20 г;
- купоросу залізного 10 – 20 г;
- пари 5 – 10 кг.

### **Контрольні запитання**

1. Фізико-хімічні основи мокрого очищення випалювального газу з сірчаного колчедану.
2. Охарактеризувати схему мокрого очищення сучасного виробництва.
3. Конструкція та принцип роботи промивної башти з провальною тарілкою.
4. Режим роботи та конструкція насадкової промивної башти очищення газу.
5. Призначення та конструкція сушильної башти.
6. Охарактеризувати режим роботи промивного відділення за концентраціями рідинного циклу.
7. Привести структурну схему виділення селену зі шламів контактного виробництва сульфатної кислоти.

## 6 ОКИСНЕННЯ СІРКИ (IV) ОКСИДУ

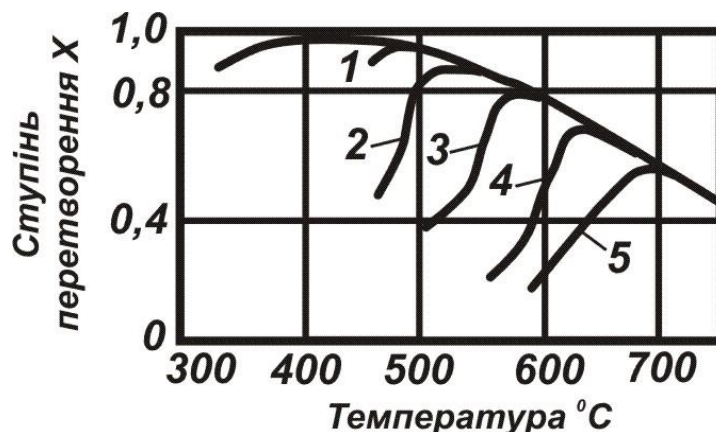
### 6.1 Фізико-хімічні основи процесу каталітичного окиснення SO<sub>2</sub>

У виробництві сульфатної кислоти контактним методом окиснення SO<sub>2</sub> відбувається в присутності каталізатора за реакцією:



Для цього газ приводять у контактування з каталізатором, що знаходиться в стаціонарному чи в псевдозрідженому стані. Кількість окисненого SO<sub>2</sub> характеризують часткою від загального вмісту сірки (IV) оксиду в газі або у відсотках (до загальної первісної кількості SO<sub>2</sub>). Цю величину називають ступенем перетворення, чи ступенем окиснення, чи ступенем конверсії.

Здатністю прискорювати окиснення SO<sub>2</sub> володіють різні метали, їхні сплави і оксиди, деякі солі, силікати і багато інших речовин. Кожен каталізатор забезпечує визначений, характерний для нього ступінь перетворення (рис. 6.1). У заводських умовах вигідніше користуватися каталізаторами, за допомогою яких досягається найбільший ступінь перетворення, тому що залишкова кількість неокисненого SO<sub>2</sub> не уловлюється в абсорбційному відділенні, а виноситься в атмосферу разом з газами, які відходять.



1 – платина; 2 – V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 3 – Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 4 – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 5 – CuO.

Рис. 6.1 – Активність різних каталізаторів в процесі окиснення SO<sub>2</sub>

Тривалий час кращим каталізатором даного процесу вважали платину, яку у мілкоздрібленому стані наносили на волокнистий азбест, силікагель або магнію сульфат. Однак платина, хоча і володіє найвищою каталітичною активністю, дуже дорога. Крім того, її активність сильно знижується внаслідок наявності в газі самих незначних кількостей арсену, селену, хлору та інших домішок. Тому застосування платинового каталізатора приводило до ускладнення технології через необхідність ретельного очищення газу і підвищувало собівартість готової продукції.

Серед неплатинових каталізаторів найбільшою каталітичною активністю володіє ванадієвий каталізатор (на основі ванадію (V) оксиду  $V_2O_5$ ), який виявляється більш дешевим і менш чутливим до домішок, чим платиновий каталізатор.

Промисловий ванадієвий каталізатор (ванадієва контактна маса) являє собою суміш каталітично активної речовини  $V_2O_5$ , деяких речовин, що підвищують активність  $V_2O_5$  – активаторів, і носія, який створює структурну основу каталізатора.

Реакція окиснення  $SO_2$  екзотермічна; тепловий ефект її, як і будь-якої хімічної реакції, залежить від температури.

Реакція перетворення  $SO_2$  в  $SO_3$  оборотна. Константа рівноваги цієї реакції (у Па<sup>-0,5</sup>) описується рівнянням:

$$K_p = \frac{P_{SO_3}}{P_{SO_2} \cdot P_{O_2}^{0,5}}, \quad (6.2)$$

де  $P_{SO_3}$ ,  $P_{SO_2}$ ,  $P_{O_2}$  – рівноважні парціальні тиски  $SO_3$ ,  $SO_2$  і  $O_2$ , Па.

Величина константи рівноваги залежить від температури. Значення константи рівноваги за деяких температур приведено у табл. 6.1

Таблиця 6.1 – Залежність константи рівноваги від температури

t, °C	390	400	425	450	475	500	525	575	600	650
$K_p$	1,801	1,410	0,768	0,437	0,258	0,159	0,100	0,044	0,030	0,015

Значення  $K_p$  в інтервалі 390 – 650 °C можуть бути обчислені за формулою:

$$\lg K_p = \frac{4905,5}{T} - 6,1427. \quad (6.3)$$

**Рівноважний ступінь перетворення.** Ступінь перетворення  $SO_2$ , що досягається на каталізаторі, залежить від його активності, складу газу, тривалості контакту газу з каталізатором, тиску та ін. Для газу даного складу теоретично можливий, тобто рівноважний ступінь перетворення залежить від температури і виражається рівнянням:

$$x_p = \frac{P_{SO_3}}{P_{SO_2} + P_{SO_3}}. \quad (6.4)$$

Підставивши в рівняння (6.4) відношення  $\frac{P_{SO_3}}{P_{SO_2}}$  з рівняння (6.2),

одержимо:

$$x_p = \frac{1}{\frac{1}{K_p \cdot \sqrt{P_{O_2}}} + 1} = \frac{1}{K_p + \frac{1}{\sqrt{P_{O_2}}}}. \quad (6.5)$$



Якщо позначити:

$P$  – загальний тиск газу, Па;

$a$  – початковий вміст  $SO_2$  у газовій суміші (% об);

$b$  – початковий вміст кисню в газовій суміші (% об), то рівняння (6.5) прийме такий вигляд:

$$x_p = \frac{K_p}{K_p + \sqrt{\frac{100 - a \cdot x_p}{P \cdot (b - 0,5 \cdot a \cdot x_p)}}}. \quad (6.6)$$

Визначення рівноважного ступеня перетворення за цим рівнянням здійснюється методом послідовних наближень. У праву частину рівняння підставляють очікуване значення  $x_p$  і проводять обчислення. Якщо знайдене значення відрізняється від попередньо прийнятого, розрахунок повторюють.

Зі зниженням температури і підвищенням тиску газу значення  $x_p$  зростає. Це обумовлено тим, що реакція окиснення протікає з виділенням тепла і зменшенням загального числа молекул. В табл. 6.2 приведені значення  $x_p$  (%) за різних температур і тиску 0,1 МПа для газу, що містить 7 %  $SO_2$ , 11 %  $O_2$  і 82 %  $N_2$ .

Таблиця 6.2 – Значення рівноважного ступеня перетворення  $SO_2$  в  $SO_3$  за різних температур

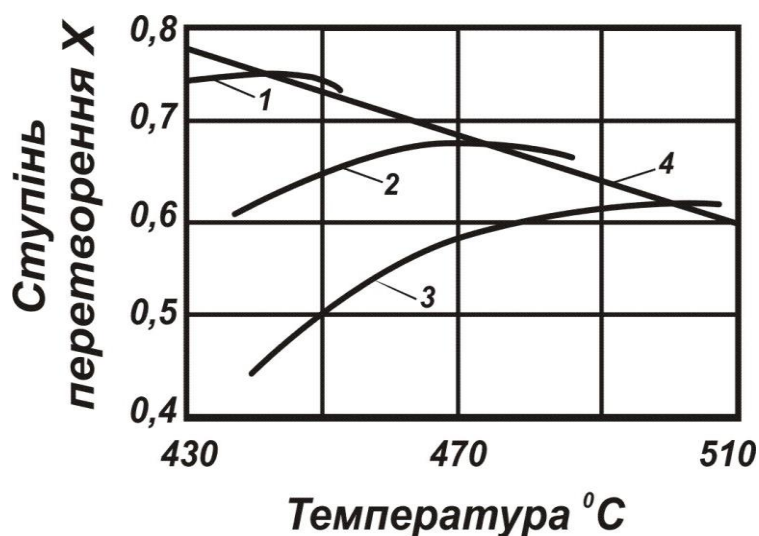
$t, ^\circ C$	$x_p, \%$	$t, ^\circ C$	$x_p, \%$	$t, ^\circ C$	$x_p, \%$
390	99,4	470	96,2	550	85,5
400	99,2	480	95,4	560	82,5
410	99,0	490	94,5	570	80,1
420	98,7	500	93,4	580	77,6
430	98,4	510	92,1	590	75,0
440	98,0	520	90,7	650	58,5
450	97,5	530	89,2	700	43,6
460	96,9	540	87,4	1000	5,0

Рівноважний ступінь перетворення залежить від співвідношення  $SO_2$  і  $O_2$  у газі, що в свою чергу залежить від виду випалюваної сировини і кількості подаваного повітря. Чим більше введено повітря, тим менше  $SO_2$  і більше  $O_2$  міститься в газовій суміші і, отже, тим вище рівноважний ступінь перетворення.

Рівноважний ступінь перетворення залежить від активності контактної маси каталізатора (рис. 6.2).

**Швидкість реакції окиснення  $SO_2$  у  $SO_3$ .** У виробничих умовах істотне значення має швидкість окиснення  $SO_2$ . Від швидкості цієї реакції залежить кількість сірки (IV) оксиду, що окислюється в одиницю часу на одиниці маси каталізатора, і, отже, витрата каталізатора, розміри контактного апарата та інші техніко-економічні показники процесу. Процес прагнуть вести так, щоб

швидкість окиснення  $\text{SO}_2$ , а також ступінь перетворення були можливо більш високі.



1 – свіжа контактна маса; 2 – після зниження активності маси в два рази; 3 – зниження активності в три рази; 4 – крива максимальних значень х.

Рис. 6.2 – Залежність ступеня перетворення від температури газу на вході в контактну масу та її активності

Швидкість окиснення  $\text{SO}_2$  характеризується константою швидкості реакції ( $\text{с}^{-1} \cdot \text{Па}^{-1}$ ), залежність якої від температури виражається рівнянням Арреніуса:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{R \cdot T}}, \quad (6.7)$$

де  $k_0$  – коефіцієнт;

$E$  – енергія активації, Дж/моль;

$R$  – універсальна газова постійна,  $R = 8,314$  Дж/(моль · К);

$T$  – абсолютна температура, К.

З кінетичної теорії газів відомо, що частка молекул, які володіють енергією, достатньою для того, щоб під час їхнього зіткнення відбулася реакція,

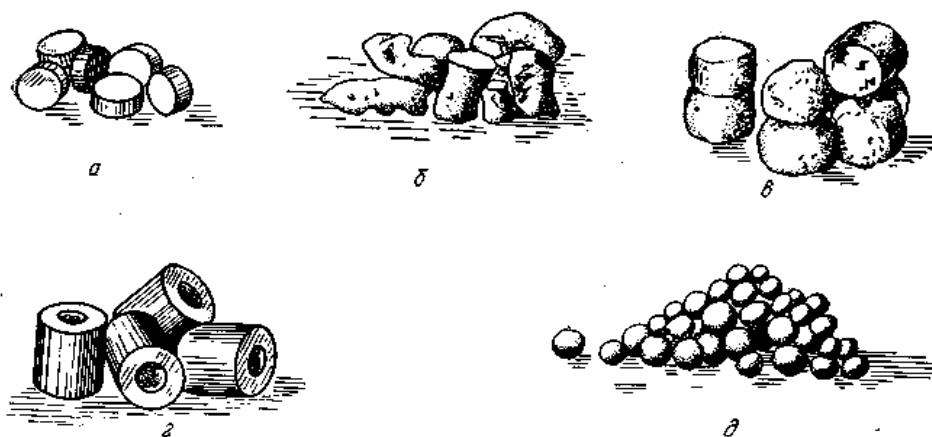
складає в першому наближенні  $e^{-\frac{E}{R \cdot T}}$ . Таким чином, цей член у рівнянні швидкості реакції характеризує частку ефективних зіткнень, що приводять до утворення молекул  $\text{SO}_3$ . Показник ступеня у вираженні (6.7) негативний, отже, з підвищенням температури швидкість реакції зростає, а зі збільшенням енергії активації зменшується.

Енергія активації  $E$  гомогенної реакції окислення  $\text{SO}_2$  у  $\text{SO}_3$  дуже велика, тому без каталізатора вона практично не йде навіть за високої температури. У присутності твердих каталізаторів енергія активації знижується, отже, швидкість гетерогенної каталітичної реакції зростає. Таким чином, роль каталізатора складається в зниженні енергії активації  $E$ .

**Ванадієва контактна маса.** У виробництві сульфатної кислоти застосовуються в основному такі контактні маси (каталізатори): маса БАВ, зветься так за початковими буквами елементів, що входять у її склад (барій, алюміній, ванадій), контактна маса СВД (сульфо-ванадато-діатомова), а також контактні маси ІК (Інститут каталізу), СВС (сульфованадат на силікаті) та інші.

Для готування контактної маси БАВ змішують у реакторі лужний розчин калію ванадату ( $KVO_3$ ) з рідким калієвим склом ( $K_2SiO_3$ ) і в процесі безупинного перемішування нагрівають до  $70\text{ }^\circ\text{C}$ .

Після додавання в суміш (під час перемішування) солянокислого розчину  $AlCl_3$  і водяного розчину  $BaCl_2$  контактна маса осаджується. Її фільтрують на фільтрпресі, потім віджимають за допомогою гідравлічного преса. Отриманий осад (вологість  $40 - 45\%$ ) формують, додаючи контактній масі вид гранул, таблеток або кілець (рис. 6.3). Потім контактну масу сушать не менше 30 годин за температури від  $60$  (на початку) до  $115\text{ }^\circ\text{C}$  (наприкінці сушіння).



а – таблетки; б, в – гранульована маса; г – кільцеподібна контактна маса; д – контактна маса для киплячого шару (кульки).

Рис. 6.3 – Форми контактних мас

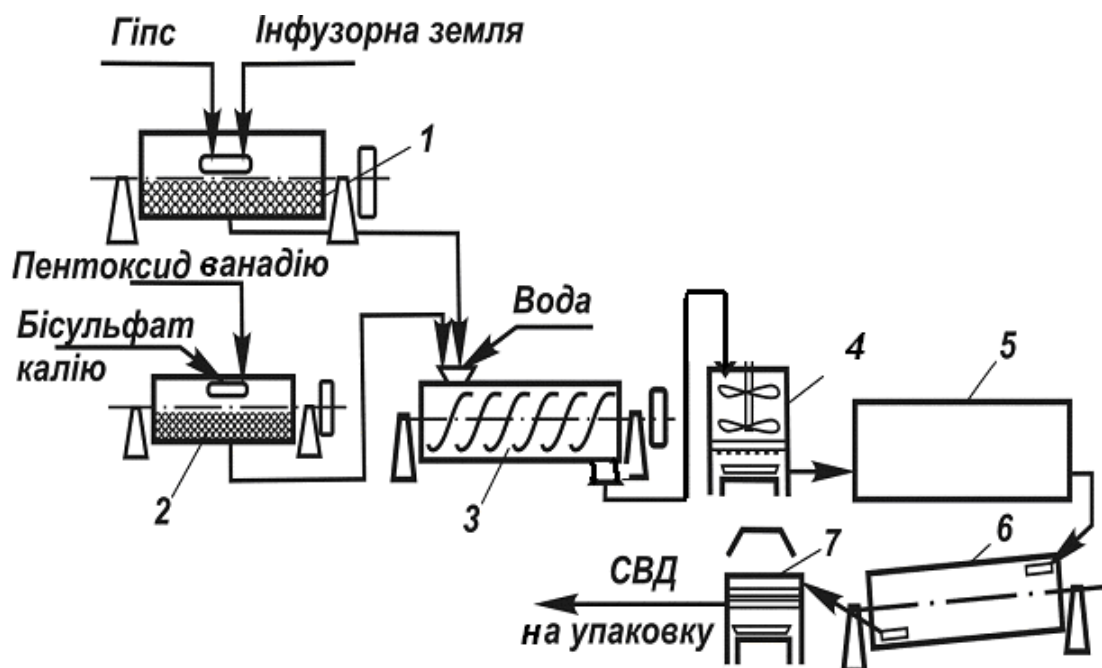
Контактна маса БАВ до насичення – білого або злегка рожевого кольору, вона має приблизний склад:  $V_2O_5 \cdot 12SiO_2 \cdot 0,5Al_2O_3 \cdot 2K_2O \cdot 3BaO \cdot 2KCl$ . Вологість маси БАВ близько  $15\%$ . Насипна густина гранульованого каталізатора дорівнює  $480\text{ кг/м}^3$ . У сухій масі міститься  $8,0\%$  ванадію в перерахуванні на  $V_2O_5$ . Після оброблення ванадієвої маси сірки (IV) оксидом каталізатор набуває жовтого кольору, і його насипна густина зростає до  $650\text{ кг/м}^3$ . Зміну кольору і збільшення насипної густини каталізатора можна пояснити тим, що на ньому відбувається окиснення  $SO_2$  до  $SO_3$ , який поглинається контактною масою. В результаті утворюються поліванадати або вільний оксид  $V_2O_5$  і виділяється хлор.

Ванадієву контактну масу СВД готують сухим способом; до її складу входить калію піросульфат  $K_2S_2O_7$ , який утворює активний комплекс

$V_2O_5 \cdot K_2S_2O_7$ , унаслідок чого для цієї маси не потрібне насичення сірки (IV) оксидом.

Технологічну схему готування контактної маси СВД наведено на рис. 6.4.

Вихідні матеріали – інфузорну землю (діатоміт), ванадію пентоксид, гіпс і калію бісульфат – подрібнюють у кульових млинах 1 і 2 і подають у змішувач 3, куди вводять також необхідну кількість води. Зі змішувача паста надходить у формувальну машину 4, за допомогою якої одержують масу у виді гранул або кілець. Її підсушують у печі 5, потім прожарюють за 500 – 700 °С в барабані 6, що обігрівается топковими газами. Маса СВД володіє високою механічною міцністю і дешевше маси БАВ.



1, 2 – кульові млини; 3 – змішувач; 4 – формувальна машина; 5 – тунельна сушарка; 6 – барабан прокалювання; 7 – вібраційні сита.

Рис. 6.4 – Схема виробництва контактної маси СВД

Ванадієві каталізatori ІК готують шляхом просочення високодисперсного носія розчином суміші ванадію сульфату і калію бісульфату. Загальна характеристика цього каталізатора і форма гранул приблизно такі ж, як і каталізаторів БАВ і СВД, але він має більшу активність, володіє високою температурною стійкістю (до 670 °С) і низькою температурою запалювання.

За температури понад 620 °С активність ванадієвої контактної маси (крім ІК) досить швидко знижується. Причини зниження активності поки не встановлені. Наявні дані дозволяють лише припустити, що з підвищенням температури калій, що входить до складу контактної маси, реагує з носієм (кремнеземом), і частка його виводиться з активного комплексу  $V_2O_5 \cdot K_2S_2O_7$ .

Внаслідок цього комплекс руйнується, з розплаву випадає  $V_2O_5$ , і активність контактної маси погіршується.

Зниження активності каталізаторів за підвищеної температури відбувається також унаслідок зміни їхньої структури, зменшення пористості і розміру активної поверхні.

Дуже важливим показником якості контактної маси є температура запалювання, за якої каталітичний процес починає протікати з достатньою для практичних цілей швидкістю. Температура запалювання ванадієвої контактної маси залежить не тільки від якості каталізатора, але і від складу газової суміші. Вона підвищується зі зменшенням вмісту кисню в газі. Так, в процесі перероблення газу зі складом 7 %  $SO_2$  і 11 %  $O_2$ , отриманого випалюванням колчедану, температура запалювання свіжої ванадієвої контактної маси БАВ складає близько 420 °С, маси ІК – близько 380 °С (для платини, нанесеної на азбест, ця температура значно нижче – близько 250 °С). Якщо газ буде містити 7 %  $SO_2$  і тільки 6,7 %  $O_2$  (як в процесі випалювання вуглистою колчедану), температура запалювання ванадієвої маси зростає до 437 °С. З часом температура запалювання контактної маси в промислових апаратах підвищується, тому поступово збільшують температуру газу на вході в перший шар каталізатора.

Згодом активність ванадієвої контактної маси знижується, тому каталізатор цілком або частково заміняють через кожні 3 – 5 років. Внаслідок ретельного очищення газу і стійкого температурного режиму активність контактної маси може зберігатися протягом тривалого часу (до 10 років).

Контактна маса створює порівняно великий гідравлічний опір проходженню газу (біля половини загального гідравлічного опору контактного відділення). З часом опір маси збільшується внаслідок її засмічення і спікання. Щоб знизити гідравлічний опір контактної маси, її готують у виді значних за розмірами гранул, таблеток, кілець і т. д.

Як відомо, каталітична активність контактної маси знижується в присутності навіть малих кількостей домішок, які отруюють каталізатор. Ванадієва контактна маса більш стійка до дії контактних отрут, чим платинова, але все ж таки в присутності деяких домішок у випалювальному газі (наприклад, арсену і фтору) помітно втрачає активність.

Пари води практично не впливають на активність ванадієвої маси за температур, які перевищують температуру конденсації сульфатної кислоти. Це підтверджується чисельними дослідженнями і тривалим досвідом роботи установок мокрого каталізу. За низьких температур сульфатна кислота, що утворюється шляхом взаємодії  $SO_3$  і водяної пари, конденсується в контактній масі, руйнуючи її. З цієї ж причини контактна маса, з якої не цілком вилучений сірки (VI) оксид в процесі продування контактного апарата, швидко псується на повітрі, бо воно завжди має в собі вологу.

Присутність у газі невеликих кількостей таких речовин, як  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2S$ ,  $CS_2$ ,  $NH_3$ , азоту оксиди, пари  $S$ ,  $Se$  і деякі інші за нормального температурного режиму контактування не знижує помітно активність

ванадієвої контактної маси. За низької температури (наприклад, під час пуску і зупинення апарата) деякі з цих речовин можуть відновлювати ванадію пентоксид, змінюючи тим самим склад контактної маси. Хлор і хлористий водень у кількості 1 % під час впливу протягом 100 годин не викликають помітного зниження активності маси.

У результаті корозії внутрішніх стінок апаратури контактного відділення внаслідок недостатньо повного очищення газу від бризок і туману сульфатної кислоти може утворитися заліза сульфат. Він робить особливо шкідливу дію, тому що у верхніх шарах ванадієвої контактної маси утворює тверді кірки, які складаються з гранул каталізатора, склеєних сумішшю заліза сульфат і  $V_2O_5$ .

## 6.2 Умови окиснення $SO_2$ в $SO_3$ на ванадієвому каталізаторі

### 6.2.1 Кінетика процесу

Швидкість процесу окиснення  $SO_2$  у  $SO_3$  на ванадієвому каталізаторі (у нерухомому шарі) виражається рівнянням:

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{k \cdot P}{a} \cdot \frac{1-x}{1-0,2 \cdot x} \left[ \beta - \frac{x^2}{P \cdot K_p^2 \cdot (1-x)^2} \right], \quad (6.8)$$

$$\text{де } \beta = \frac{b - 0,5 \cdot a \cdot x}{1 - 0,5 \cdot a \cdot x}; \quad (6.9)$$

$x$  – ступінь перетворення, частки одиниці;

$\tau$  – час контактування, с;

$k$  – константа швидкості реакції,  $\text{с}^{-1} \cdot \text{Па}^{-1}$ ;

$a$  – початкова концентрація  $SO_2$ , частки одиниці;

$b$  – початкова концентрація кисню, частки одиниці;

$P$  – загальний тиск, Па;

$K_p$  – константа рівноваги,  $\text{Па}^{-0,5}$ .

З приведенного рівняння випливає, що швидкість процесу окиснення залежить від константи швидкості реакції  $k$ , яка дуже сильно зростає з підвищенням температури. Так, наприклад, внаслідок збільшення температури від 400 до 500 °С константа швидкості реакції підвищується більш, ніж у 30 разів. Однак одночасно зменшується константа рівноваги  $K_p$ , отже, значення

члена рівняння  $\frac{x^2}{P \cdot K_p^2 \cdot (1-x)^2}$  також зменшується. Таким чином, швидкість

процесу окиснення  $SO_2$  у  $SO_3$  залежить від двох величин, одна з яких з підвищенням температури збільшується, а друга зменшується. Тому крива залежності процесу від температури повинна мати екстремум; подальший аналіз показує, що тут спостерігається максимум.

З рівняння (6.8) випливає, що швидкість окиснення  $SO_2$  у  $SO_3$  тим вище,

чим менше ступінь перетворення, який досягається. Тому для кожного ступеня перетворення залежність швидкості реакції від температури буде виражатися відповідною кривою, що має максимум.

Серія таких кривих для газової суміші, що містить 7 %  $\text{SO}_2$  і 11 %  $\text{O}_2$ , наведена на рис. 6.5. З нього видно, що для кожного ступеня перетворення швидкість реакції досягає різко вираженого максимуму за визначеної температури, причому ця температура тим вище, чим менше ступінь перетворення. Оскільки за цих температур досягається максимальна швидкість реакції, вони найбільш вигідні для ведення процесу, тобто являються оптимальними температурами.

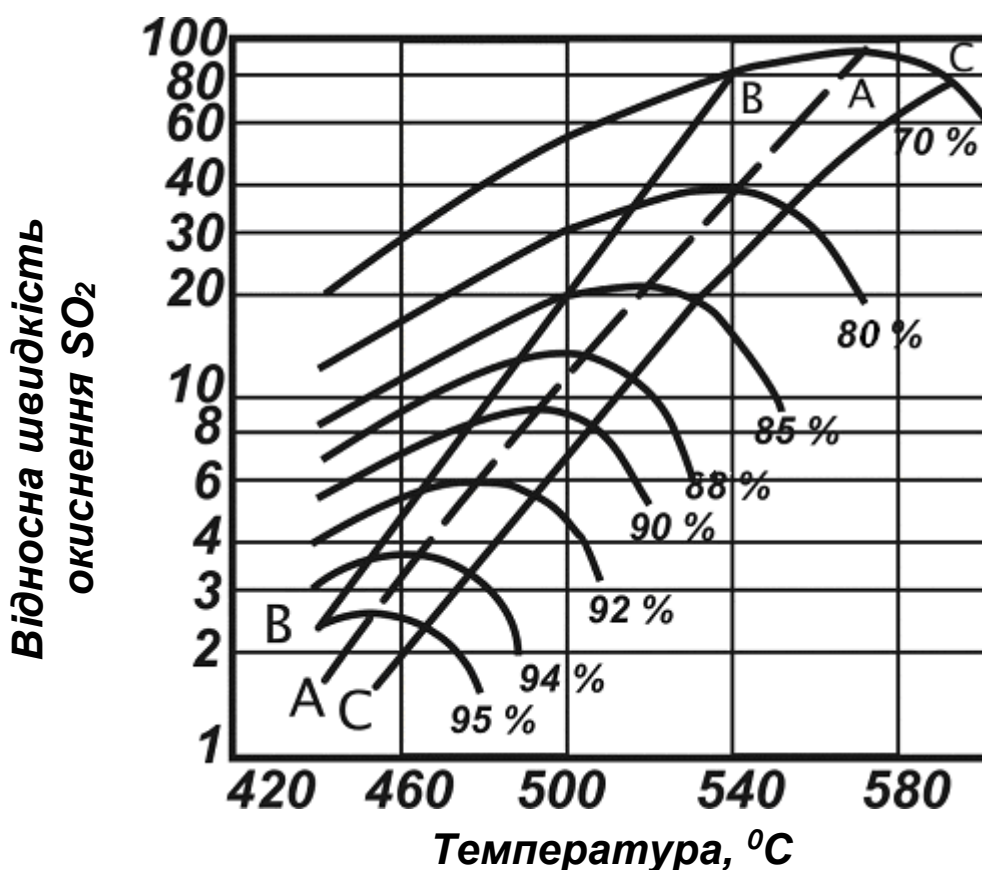


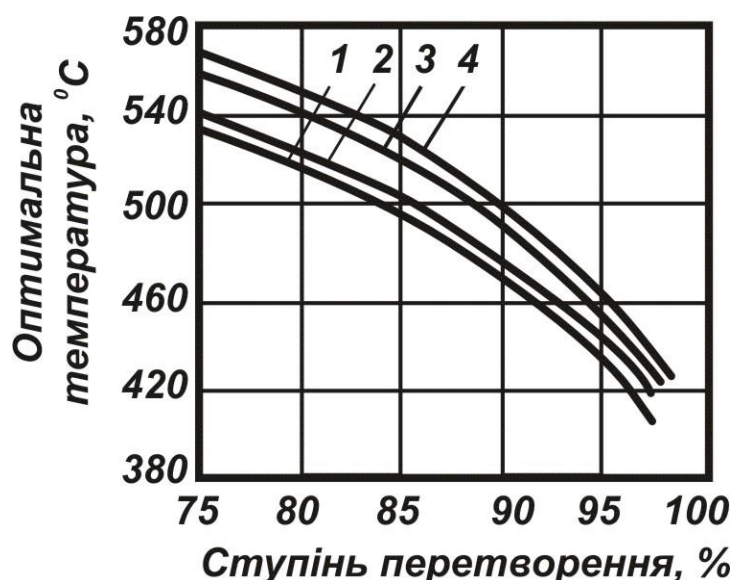
Рис. 6.5 – Залежність швидкості окиснення  $\text{SO}_2$  від температури за різних ступенів перетворення ( $x = 0,7 - 0,95$ )

Точки, що відповідають максимальним швидкостям реакції для різних ступенів перетворення, тобто оптимальним температурам, на рис. 6.5 з'єднані прямою AA, по якій можна визначити оптимальні умови ведення процесу для всіх проміжних ступенів перетворення. Лінії BB і CC обмежують область припустимих коливань температури, де швидкість реакції складає не менше 0,9 максимального значення за оптимальної температури.

Швидкість окиснення  $\text{SO}_2$  у  $\text{SO}_3$  залежить не тільки від температури і ступеня перетворення, але і від складу газової суміші. Тому за різних складів газу оптимальні температури для даних ступенів перетворення будуть

неоднакові, і лінії оптимальних температур (рис. 6.6) розташовуються по-іншому.

На рис. 6.6 наведені криві, що відображають залежність оптимальної температури процесу окиснення  $\text{SO}_2$  від ступеня перетворення для газових сумішей різного складу. Крива 1 відповідає газу, одержуваному в процесі випалювання вуглистого колчедану, що має 10 % вуглецю; криві 2 і 3 – із флотаційного колчедану; крива 4 – газу, одержуваному в процесі спалювання сірки.



1 – 7 %  $\text{SO}_2$  і 6,2 %  $\text{O}_2$ ; 2 – 9 %  $\text{SO}_2$  і 8,1 %  $\text{O}_2$ ; 3 – 7 %  $\text{SO}_2$  і 11 %  $\text{O}_2$ ; 4 – 7 %  $\text{SO}_2$ , і 14 %  $\text{O}_2$ .

Рис. 6.6 – Залежність оптимальної температури від ступеня перетворення  $\text{SO}_2$  за різних складів газу

З цих даних випливає, що для процесу окиснення сульфітного ангідриду в цілому не може бути постійної оптимальної температури – по мірі росту ступеня перетворення температуру процесу варто знижувати відповідно до лінії AA на рис. 6.5. Однак починати процес окиснення  $\text{SO}_2$  за дуже високої температури також не вигідно, тому що нагрівання газу до високої температури зв'язано з витратою енергії.

На практиці здійснюють такий спосіб. Випалювальний газ нагрівають до температури трохи вище температури запалювання каталізатора (до 400 – 440 °C) і направляють в апарат у перший шар контактної маси. В результаті реакції окиснення  $\text{SO}_2$  виділяється велика кількість тепла, унаслідок чого температура газу різко підвищується. Процес ведуть адіабатно (без відводу тепла) доти, доки температура не досягне оптимального значення. Далі ведення адіабатичного процесу недоцільно, тому починають відводити тепло з таким розрахунком, щоб температура подальшого процесу окиснення була можливо ближче до оптимальної.



На рис. 6.7 зображена діаграма в координатах  $t - x$ , що характеризує залежність температури від ступеня перетворення для п'ятистадійного процесу з проміжним теплообміном за вмісту в газі 7 %  $\text{SO}_2$  і 11 %  $\text{O}_2$ . Пряма AA – адіабата – відповідає адіабатичному процесу, коли в першому шарі контактної маси відбувається підвищення температури газу за рахунок тепла реакції; BB – крива рівноважного ступеня перетворення, CC – крива оптимальних температур. Пунктирні криві відповідають швидкостям реакції, що складають 0,9; 0,8; 0,7 і 0,5 від максимальної (внаслідок відхилення температури від оптимального значення).

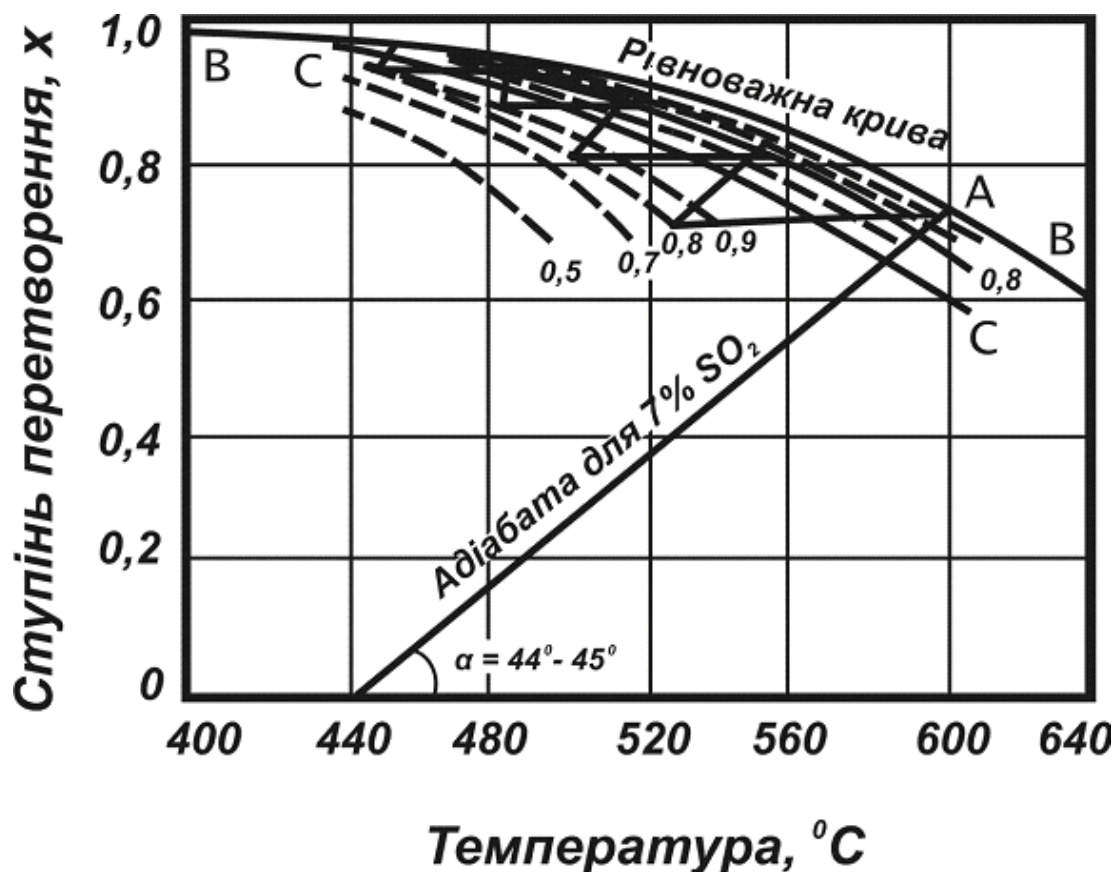


Рис. 6.7 – Діаграма  $t - x$  для п'ятистадійного контактування з проміжним теплообміном

З рис. 6.7 видно, що за адіабатичного підвищення температури приблизно до 600 °C ступінь перетворення досягає 0,73. На практиці для досягнення більш високої швидкості процесу в першому шарі каталізатора ступінь перетворення доводять приблизно до 0,7, хоча й у цьому випадку умови процесу відхиляються від оптимальних.

Перед надходженням у другий шар контактної маси газ охолоджується в теплообміннику, що на діаграмі  $t - x$  відповідає ділянці прямої, рівнобіжної осі абсцис. Газ охолоджують приблизно до 525 °C, за цієї температури швидкість процесу складає 0,8 від оптимальної.

В другому шарі контактної маси процес протікає також в адіабатичних умовах. Тут температури підвищуються до 550 °C, а ступінь перетворення

досягає 0,81. Після другого шару контактної маси газ знову охолоджується (нова поличка на діаграмі) та надходить у третій шар і т. д.

Отже, на кожній стадії протікає адіабатний процес, а загалом (у контактному апараті в цілому) він політропний.

### 6.2.2 Визначення кількості контактної маси

Для досягнення заданого ступеня перетворення треба, щоб газова суміш, яка містить  $SO_2$ , контактувала з ванадієвою контактною масою певний час. Для спрощення практичних розрахунків визначають не дійсний, а фіктивний час контактування, для чого в розрахункову формулу вводять значення не вільного об'єму між частками каталізатора, а весь об'єм контактної маси.

Фіктивний час контактування ( $\tau$ , с), віднесений до об'єму газу за нормальних умов, зв'язаний з об'ємом газу, що проходить в одиницю часу через певний об'єм каталізатора, і об'ємом контактної маси співвідношенням:

$$\tau = \frac{V_k}{V_r}; \quad (6.10)$$

де  $V_k$  – об'єм контактної маси (каталізатора),  $m^3$ ;

$V_r$  – об'єм газу (приведеного до нормальних умов),  $m^3/c$ .

З огляду на можливі відхилення фактичного режиму процесу від заданого (за температурою і концентрацією  $SO_2$  у газі) і зниження згодом активності контактної маси, у практичні розрахунки вводять коефіцієнт запасу маси ( $c$ ). Необхідний об'єм контактної маси буде дорівнювати:

$$V_k = c \cdot V_r \cdot \tau. \quad (6.11)$$

Об'єм газу задають (він визначається продуктивністю контактного відділення), а коефіцієнт запасу маси приймають на основі практичних даних. Для кожного шару контактної маси він різний (табл. 6.3).

Таблиця 6.3 – Значення коефіцієнтів запасу маси

Тип апарату	Шар				
	1	2	3	4	5
З проміжними теплообмінниками	4	2	1,3	1,35	–
З введенням холодного газу після 1-го шару	4	3	2	1,3	1,35

Високе значення коефіцієнта запасу для першого шару контактної маси ( $c = 4$ ) пояснюється тим, що цей шар найбільшою мірою піддається дії шкідливих домішок. Внаслідок цього зниження активності маси приводить до підвищення температури запалювання і, отже, стає необхідним нагрівання газу до більш високої температури. Крім того, зі збільшенням кількості контактної маси в першому шарі зростає запас стійкості реактора.

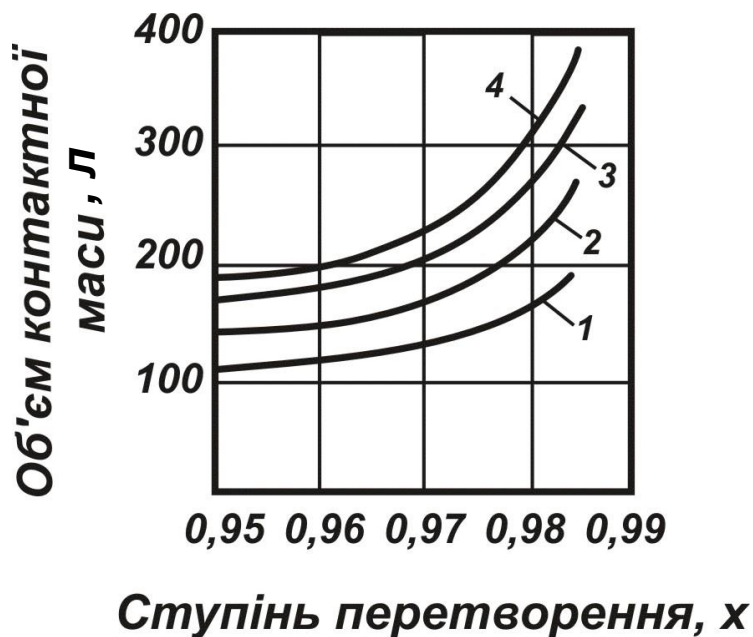
### 6.2.3 Оптимальні умови окиснення $SO_2$ на ванадієвому каталізаторі

Ступінь перетворення є одним з основних показників роботи контактних сульфатнокислотних систем. Цей показник характеризує високу технологічну і

загальну культуру виробництва, тому що за достатньо повного врахування особливостей технологічного процесу, а також за чіткої і безперебійної роботи усіх відділень заводу забезпечуються високі ступені перетворення протягом тривалого часу.

Зі збільшенням ступеня перетворення зменшується кількість залишкового  $\text{SO}_2$  у газах, що відходять. Так, при  $x = 0,995$  у хвостових газах міститься близько 0,04 %  $\text{SO}_2$ . У більшості випадків такі гази можна виводити в атмосферу без попереднього очищення.

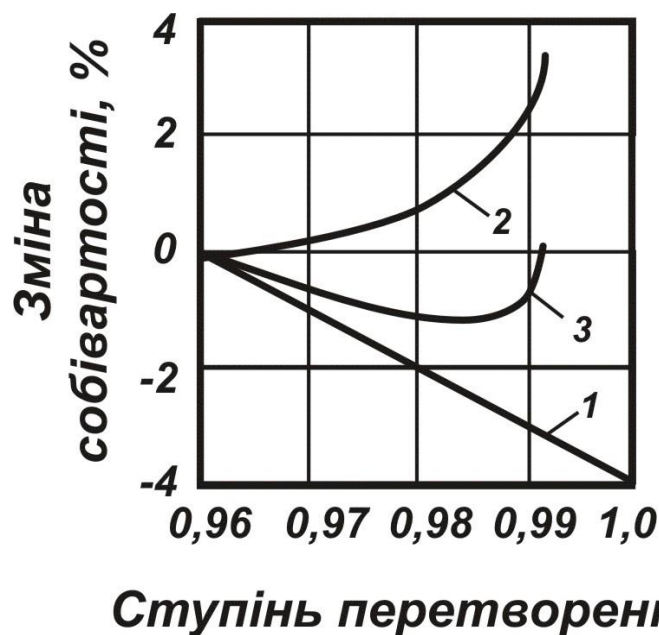
Для досягнення високого ступеня перетворення необхідно закінчувати процес за можливо більш низької температури. Однак в умовах, близьких до рівноваги, значно зменшується константа швидкості реакції, тобто сповільнюється швидкість процесу. Тому чим вище ступінь перетворення, тим тривалішим має бути час контактування і, отже, більше об'єм каталізатора. Це наочно показано на рис. 6.8. для газу після випалювання колчедану. Через порівняно високу вартість ванадієвої контактної маси в заводських умовах важливо вибрати найбільш економічно доцільний ступінь перетворення.



1 – 6 %  $\text{SO}_2$  і 12,7 %  $\text{O}_2$ ; 2 – 7 %  $\text{SO}_2$  і 11,3 %  $\text{O}_2$ ; 3 – 7,5 %  $\text{SO}_2$  і 10,5 %  $\text{O}_2$ ; 4 – 8 %  $\text{SO}_2$  і 9,8 %  $\text{O}_2$ .

Рис. 6.8 – Залежність об'єму контактної маси БАВ (на 1 т/добу  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) від ступеня перетворення

На рис. 6.9. наведено результати наближених розрахунків собівартості сульфатної кислоти за різних ступенів перетворення й об'ємів каталізатора.



1 – зниження собівартості внаслідок збільшення ступеня перетворення; 2 – підвищення собівартості внаслідок збільшення кількості контактної маси; 3 – собівартість з урахуванням впливу обох факторів.

Рис. 6.9 – Вплив ступеня перетворення на собівартість сульфатної кислоти

Крива 3 побудована з урахуванням сумарного впливу обох факторів. Зі збільшенням ступеня перетворення собівартість сульфатної кислоти спочатку трохи знижується, доходить до мінімуму, а потім різко підвищується. Найнижча собівартість досягається за ступеня перетворення близько 0,98, якому, однак, відповідає занадто високий вміст  $\text{SO}_2$  у хвостових газах, що неприпустимо за санітарними нормами. Тому доцільно забезпечувати більш високий ступінь перетворення (порядку 0,995) застосуванням подвійного контактування (дивись нижче) або проводити санітарне очищення газів, що відходять.

Гідравлічний опір ванадієвої контактної маси зростає в процесі роботи тим більше, чим гірше очищення газу і частіше бувають зупинки. Особливо швидко підвищується гідравлічний опір маси на перших полицях, тому через кожні 2 – 3 роки вона на них замінюється новою або стару просіюють і завантажують знову.

Об'єм контактної маси сильно збільшується з підвищенням концентрації  $\text{SO}_2$  у газі, відповідно зростає висота шару каталізатора за однакового діаметру контактного апарата.

Однак зі збільшенням вмісту  $\text{SO}_2$  за заданої продуктивності зменшується загальний об'єм газу і відповідно знижується його швидкість у контактній масі, що приводить до різкого падіння гідравлічного опору.

Техніко-економічні показники роботи заводу визначаються в першу чергу якістю і собівартістю продукції, що випускається. Тому в процесі вибору

оптимальних умов роботи контактної апарату необхідно враховувати не тільки ступінь перетворення, а також і інші фактори.

Раніше було відзначено, що з підвищенням концентрації  $\text{SO}_2$  зменшується об'єм газу, тому за інших рівних умов пропорційно підвищується і продуктивність основних апаратів заводу.

Продуктивність сульфатноокислотної системи може бути збільшена, якщо одночасно підвищити концентрацію  $\text{SO}_2$  у газі і збільшити кількість контактної маси для збереження високого ступеня перетворення. Але кількість контактної маси під час цього настільки зростає, що її вартість і витрати електроенергії на подолання додаткового гідравлічного опору каталізатора суттєво впливають на техніко-економічні показники роботи всього заводу. Тому можливості підвищення продуктивності зазначеним способом обмежені.

В процесі роботи на концентрованому сірки (IV) оксиді за недостатньо високого ступеня перетворення треба передбачати очищення хвостових газів від  $\text{SO}_2$ , що зв'язано з додатковими капітальними витратами на будівництво очисної установки і витратами на її обслуговування. Крім того, з підвищенням концентрації  $\text{SO}_2$  збільшується розігрів контактної маси, особливо на першому шарі каталізатора, тому для цього шару треба використовувати термічно стійку контактну масу. Таким чином, концентрацію  $\text{SO}_2$  у газі варто встановлювати з урахуванням ряду факторів, що впливають на техніко-економічні показники роботи сульфатноокислотного заводу.

З часом активність каталізатора і ступінь перетворення знижуються. Для збереження заданої величини  $x$  за інших рівних умов треба підвищувати температуру процесу і розраховувати новий оптимальний режим контактної апарату.

#### **6.2.4 Подвійне контактування**

З рис. 6.8 і 6.9 видно, що досягнення ступеня перетворення більше 98 % описаним вище способом недоцільно, тому що це зв'язано з різким збільшенням кількості каталізатора. Тим часом за високої продуктивності сучасних сульфатноокислотних установок і за ступеня перетворення 98 % санітарна норма вмісту  $\text{SO}_2$  в атмосфері може бути досягнута тільки у випадку спорудження дуже високої (і тому дорогої) труби для газів, що відходять, або під час проведення додаткового санітарного очищення хвостових газів від  $\text{SO}_2$ . Наприклад, за продуктивності установки 5000 т/добу кількість  $\text{SO}_2$ , що викидається в атмосферу (крапкове вимірювання), складає 100 т/добу (у перерахуванні на  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

Для збільшення кінцевого ступеня перетворення  $\text{SO}_2$  застосовують подвійне контактування (ПК). Сутність його полягає в тому, що окиснення  $\text{SO}_2$  (контактування) ведуть у дві стадії, причому на першій стадії забезпечується ступінь перетворення лише 90 %. Потім з реакційної суміші виділяють  $\text{SO}_3$ , після чого проводять другу стадію контактування, в якій досягається  $x = 95$  %

від кількості  $\text{SO}_2$ , що залишилася після першої стадії; загальний ступінь перетворення складає 99,5 %.

У цьому випадку кінцевий ступінь перетворення виражається рівнянням:

$$x_n = x_1 + (1 - x_1) \cdot x_2, \quad (6.12)$$

де:  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_n$  – ступені перетворення на першій, другій стадіях і взагалі по процесу відповідно, частки од.

Отже:

$$x_n = 0,9 + (1 - 0,9) \cdot 0,95 = 0,995. \quad (6.13)$$

Усі приведені раніше рівняння, що відносяться до процесу окиснення  $\text{SO}_2$  на каталізаторі, справедливі як для одинарного, так і для подвійного контактування; але необхідно мати на увазі, що під час розрахунку другої стадії в рівняння (6.8) варто підставляти концентрацію  $\text{SO}_2$  (позначена буквою а), що відповідає вмісту сірки (IV) оксиду в газі перед другою стадією контактування.

### 6.3 Контактне відділення сульфатнокислотного заводу

Процес окиснення  $\text{SO}_2$  на сучасних установках великої потужності проводять способом подвійного контактування. Установки, що введені в експлуатацію раніше, оформлені на основі одинарного контактування, тому спочатку варто розглянути контактне відділення такого виробництва, а потім будуть приведені особливості технології подвійного контактування.

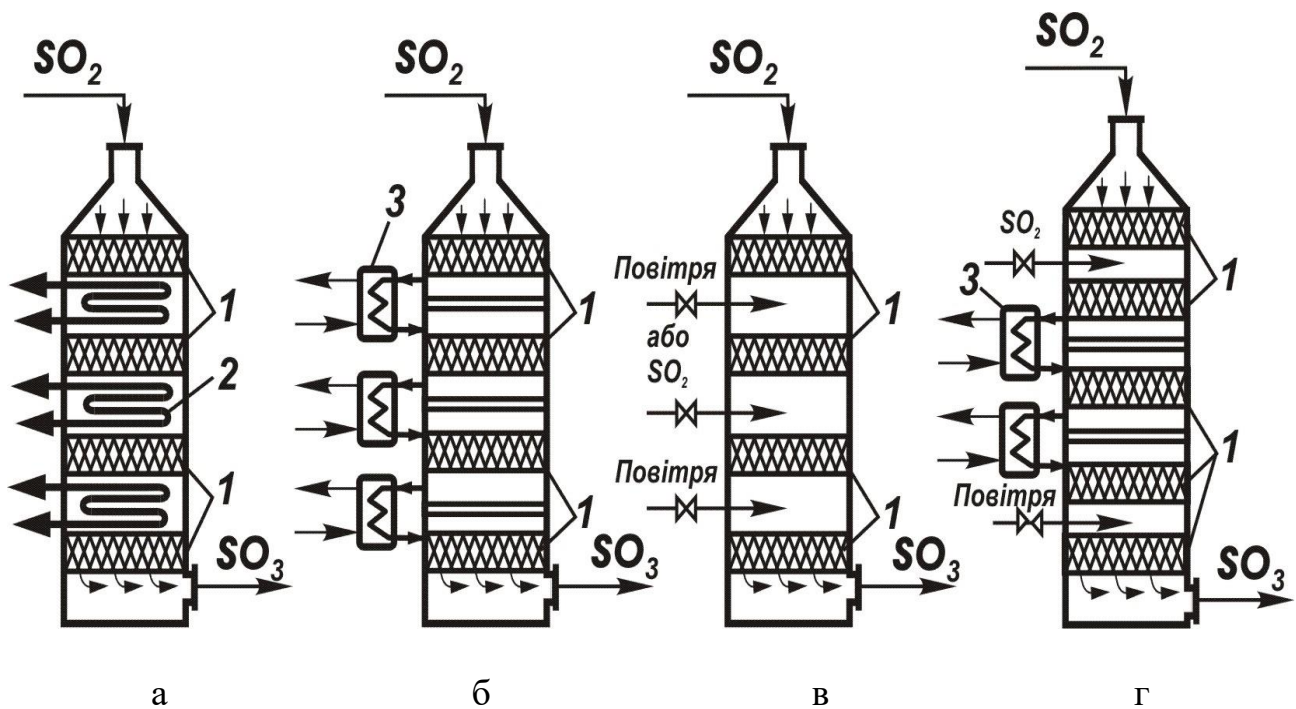
Для здійснення процесу окиснення  $\text{SO}_2$  застосовуються різні контактні апарати (реактори); в останні роки переважне поширення одержують контактні апарати з проміжним охолодженням газу (теплообміном), які відрізняються простотою, можливістю використання тепла реакції, малим гідравлічним опором та інше (рис. 6.10).

У цих реакторах теплообмінники розміщені усередині контактного апарата (рис. 6.10, а) або поза ним (рис. 6.10, б, г); останні називаються контактними апаратами з винесеними теплообмінниками.

Процес окиснення  $\text{SO}_2$  у контактних апаратах із проміжним теплообміном полягає в тому, що газ, підігрітий до температури трохи вище температури запалювання каталізатора (400 – 420 °С), пропускають через перший шар контактної маси, де відбувається окиснення 60 – 80 %  $\text{SO}_2$  від його загальної кількості. За рахунок виділення тепла реакції температура газу підвищується до 550 – 580 °С. Швидкість реакції в таких умовах дуже велика, і для її протікання потрібна менша кількість контактної маси. Однак подальше окиснення сірки (IV) оксиду припиняється, тому що ступінь перетворення практично досягає рівноважного значення.

Зі зниженням температури газу на вході в перший шар контактної маси збільшується ступінь перетворення, який досягається на цьому шарі, тому що представляється можливим збільшити різницю температур на виході і вході газу в цей шар, зменшується необхідна поверхня теплообмінника, у якому

нагрівається газ. Тому на перший шар завантажують контактну масу зі зниженою температурою запалювання (ІК, СВС і ін.).



а, б – охолодження у теплообмінниках; в – додавання холодного газу; г – комбіноване охолодження; 1– шари контактної маси; 2 – внутрішній теплообмінник; 3 – винесені теплообмінники.

Рис. 6.10 – Схеми контактних апаратів з проміжним охолодженням газу між шарами

Після першого шару каталізатора газ охолоджують до 460 – 480 °С в теплообміннику (рис. 6.10, а і б) або шляхом додавання більш холодного газу (рис. 6.10, в і г). У якості охолоджуючого агента в теплообмінниках 2 і 3 може застосовуватися холодний сірчистий газ, що надходить на контактування, вода або пара (в останніх випадках теплообмінник є утилізатором та пароперегрівником відповідно).

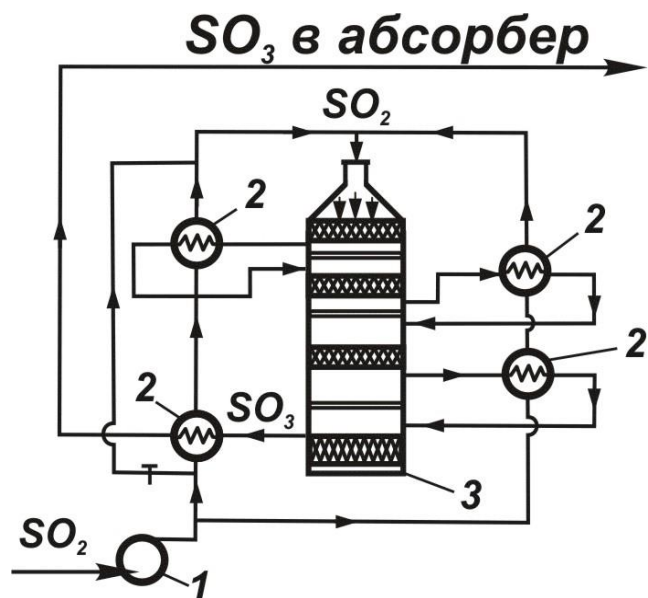
Після охолодження газ надходить у другий шар контактної маси, де протікає подальше окиснення  $SO_2$ . Під час цього температура знову підвищується, газ знову потрібно охолоджувати і т. д. Температурні умови процесу тим ближче до оптимальних, чим більше шарів контактної маси.

У промисловості використовують апарати з проміжним теплообміном, що мають від трьох до п'яти шарів каталізатора. Внаслідок подальшого збільшення числа стадій ступінь перетворення підвищується незначно, але сильно ускладнюється монтаж і обслуговування установок, тому такі багат шарові контактні апарати застосовуються в рідких випадках.

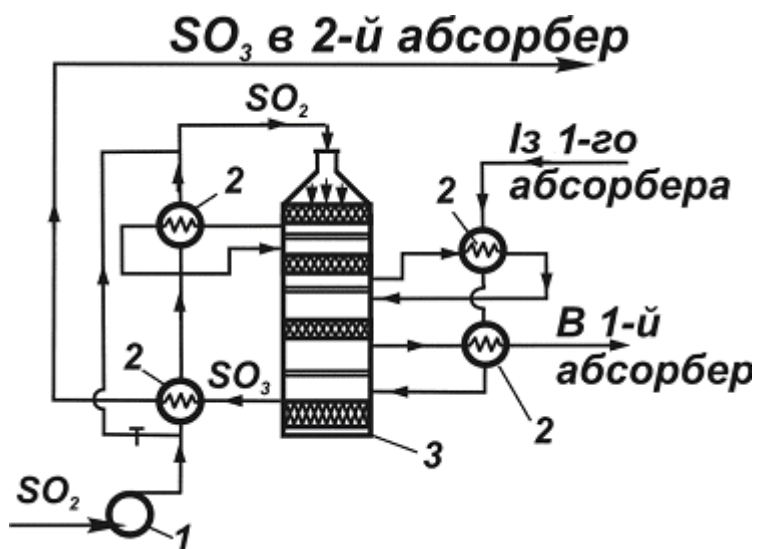
На рис. 6.11, а наведена схема контактного відділення з одинарним контактуванням, у якій передбачений контактний апарат із проміжним теплообміном та чотирма шарами каталізатора.

В процесі подвійного контактування апарати такі ж, як і під час одинарного, загальне число шарів контактної маси складає також від чотирьох до п'яти. Але схема руху газової суміші змінюється – вона залежить від числа шарів каталізатора, числа встановлених теплообмінників, концентрації  $\text{SO}_2$  у газі і т. д.

Так, наприклад, у схемі, яка наведена на рис. 6.11, б, сірки (IV) оксид вентилятором 1 направляють через два теплообмінники в контактний апарат 3.



а



б

а – одинарне контактування; б – подвійне контактування; 1 – нагнітач; 2 – теплообмінник; 3 – контактний апарат.

Рис. 6.11 – Схема контактного відділення виробництва сульфатної кислоти



За рахунок тепла газової суміші ( $\text{SO}_3$ ), що виходить з четвертого і першого шару каталізатора, газ нагрівається, а газова суміш після каталізатора охолоджується. Після контактного апарата газова суміш направляєється в абсорбер, а з нього виводиться в атмосферу. У третьому шарі каталізатора ступінь перетворення сірки (IV) оксиду складає  $x = 0,9$ ; після цього шару газова суміш направляєється в проміжний абсорбер 5, де вона охолоджується і з неї виділяють  $\text{SO}_3$ . Після абсорбера газова суміш знову нагрівається в двох теплообмінниках і проходить четвертий шар каталізатора, після якого загальний ступінь перетворення складає  $0,995 - 0,997$ .

Схему руху в контактному відділенні вибирають таким чином, щоб забезпечувався необхідний температурний режим і найбільш вигідні умови теплообміну. Так, за схемою рис. 6. 11, б рух газових потоків є більш вигідним з погляду теплообміну, тому що газова суміш, яка виходить із проміжного абсорбера, нагрівається перед надходженням її на четвертий шар контактної маси в теплообміннику, куди подається  $\text{SO}_2$  після другого шару каталізатора з більш високою температурою, чим після третього шару.

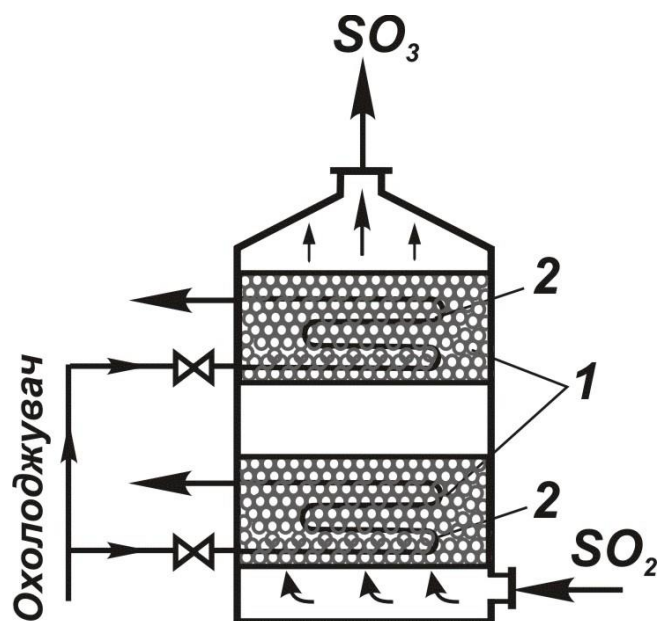
У випадку можливих порушень режиму абсорбції очищення газу від туману може бути неповним, що сприяє руйнуванню труб у теплообміннику, тому після абсорбера іноді встановлюють додатковий невеликий теплообмінник, якого легко замінити.

Тому що при подвійному контактуванні газова суміш двічі нагрівається від початкової температури близько  $50\text{ }^\circ\text{C}$  (після осушки в сушильній башті і після виділення  $\text{SO}_3$  на першій стадії абсорбції), то для забезпечення автотермічності процесу концентрацію  $\text{SO}_2$  в газі на вході в контактний апарат треба підтримувати в межах  $9 - 10\%$ .

У контактних апаратах з псевдозрідженим шаром каталізатора газ надходить під ґрати, де знаходиться зернистий каталізатор. Для відводу тепла реакції (рис. 6.12) в псевдозрідженому шарі каталізатора розташовують холодильні елементи, по яких рухається газ, вода або інший охолоджуючий агент.

Коефіцієнт тепловіддачі від киплячого шару каталізатора до поверхні холодильних елементів становить  $800 - 1200\text{ кДж}/(\text{м}^2 \cdot \text{год} \cdot \text{К})$ , тобто в  $8 - 10$  разів вище коефіцієнта тепловіддачі від газу до поверхні труб для звичайних теплообмінників. Інтенсивне відведення тепла в киплячому шарі дає змогу вести окиснення висококонцентрованого сірчистого газу без перегрівання каталізатора. Завдяки інтенсивному перемішуванню температура газу на вході в киплячий шар може бути нижче температури запалювання контактної маси. Це має велике практичне значення для першого шару каталізатора і для процесу окиснення в цілому.

Деяка кількість пилу в газі, що надходить у псевдозріджений шар каталізатора, не викликає утруднень, бо завдяки великій швидкості газу і інтенсивному перемішуванню пил не затримується в киплячому шарі.



1 – шар контактної маси; 2 – охолоджуючі елементи.

Рис. 6.12 – Схема контактної апарату з киплячим шаром каталізатора

Заміну відпрацьованого і завантаження нового каталізатора в апарат можна здійснювати без зупинки процесу, що важливо під час роботи за спрощеними технологічними схемами, які допускають присутність у газі контактних отрут. Іноді холодильні елементи в першому шарі каталізатора не встановлюють; у цьому випадку необхідний температурний режим підтримується шляхом зниження температури газу на вході в цей шар.

Для досягнення високого ступеня перетворення в апаратах з псевдозрідженим каталізатором передбачають декілька киплячих шарів контактної маси.

### Контрольні запитання

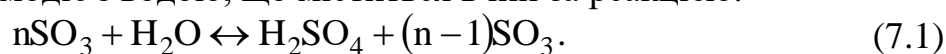
1. Фізико-хімічні основи процесу каталітичного окиснення  $\text{SO}_2$ .
2. Визначити поняття рівноважного ступеня перетворення  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$ .
3. Охарактеризувати каталізатори процесу окиснення.
4. Умови окиснення  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$ : швидкість процесу та термодинаміка.
5. Визначення кількості контактної маси.
6. Оптимальні умови окиснення  $\text{SO}_2$  на ванадієвому каталізаторі.
7. Принцип подвійного контактування.
8. Охарактеризувати різні типи контактних апаратів. Визначити переваги та недоліки кожного типу.

## 7 АБСОРБЦІЯ СІРКИ (VI) ОКСИДУ

### 7.1 Фізико-хімічні основи процесу абсорбції SO<sub>3</sub> із газової суміші

Остання стадія процесу виробництва сульфатної кислоти контактним методом – це витяг сірки (VI) оксиду із газової суміші і перетворення його на сульфатну кислоту. В залежності від того, чи осушують газ перед контактним апаратом чи ні, механізм процесу виділення SO<sub>3</sub> різний. У першому випадку він абсорбується сульфатною кислотою, у другому відбувається конденсація сульфатної кислоти.

На більшості заводів газ осушують, і SO<sub>3</sub> абсорбують сульфатною кислотою у баштах і абсорберах. Сірки (VI) оксид розчиняється в сульфатній кислоті, а потім взаємодіє з водою, що міститься в ній за реакцією:



В залежності від кількісного співвідношення води і SO<sub>3</sub> одержують сульфатну кислоту різної концентрації. За  $n > 1$  утворюється олеум, за  $n = 1$  – моногідрат (100 % сульфатна кислота), а за  $n < 1$  – водяний розчин сульфатної кислоти, тобто розведена сульфатна кислота.

Після абсорбції газова суміш разом з непоглиненим сульфатним ангідридом видаляється в атмосферу. Для зменшення втрат SO<sub>3</sub> з газами, що відходять, його поглинання в абсорбційному відділенні повинно бути можливо більш повним.

Сучасні контактні установки, як правило, випускають всю продукцію (крім промивної кислоти) у виді олеуму, тобто більш коштовного продукту, чим інші технічні сорти сульфатної кислоти. У випадках відсутності потреби в олеумі його передають у збірник моногідратного абсорбера, а моногідрат – у збірник сушильної башти, де його розбавляють до 93 – 95 % сульфатної кислоти.

Для одержання олеуму газ з SO<sub>3</sub> пропускають спочатку через абсорбер, зрошуваний олеумом (олеумний абсорбер). Тут поглинається тільки частина SO<sub>3</sub>, остаточне поглинання відбувається в другому абсорбері, зрошуваному моногідратом (моногідратний абсорбер). По мірі підвищення концентрації олеуму (внаслідок поглинання SO<sub>3</sub>) до нього додають кислоту з моногідратного абсорбера, і надлишок утвореного олеуму передають на склад. У такий спосіб забезпечується випуск усієї продукції у виді олеуму.

Сучасними стандартами передбачається вміст у продукційному олеумі не менше 19 % SO<sub>3</sub> (вільн.), їм і зрошують олеумний абсорбер. Концентрація H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, що зрошує моногідратний абсорбер, складає близько 98,3 %. Кислота за такої концентрації найкраще абсорбує сірки (VI) оксид, тому що тиск парів SO<sub>3</sub> і води над нею мізерно малий. Продуктивність установки за олеумом залежить від того, скільки сульфатного ангідриду поглинається в олеумному абсорбері, а також від кількості води, яка надходить із сушильною кислотою з очисного відділення в абсорбційне.

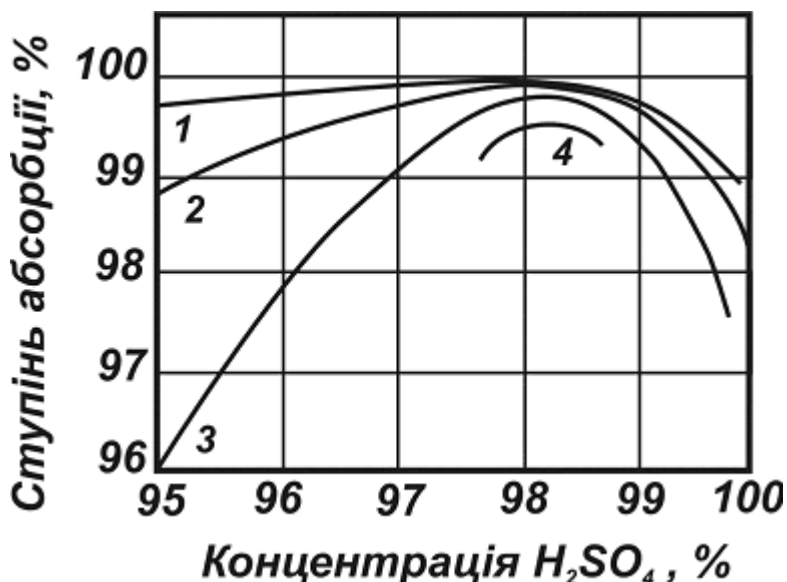
В процесі одержання сульфатної кислоти методом мокрого каталізу в газі, що виходить з контактного відділення, міститься більше парів води, чим необхідно для утворення  $H_2SO_4$ . Під час охолодження такого газу сульфатний ангідрид утворює з парами води пари  $H_2SO_4$ , які потім конденсуються у башті. Отже, у процесі мокрого каталізу відбувається не абсорбція  $SO_3$ , а конденсація пари сульфатної кислоти. Одночасно з конденсацією пари на поверхні спостерігається конденсація в об'ємі з утворенням туману, який виділяється потім у електрофільтрах.

Якщо продукцію випускають у виді сульфатної кислоти концентрацією нижче 95 %, виділення сірки (VI) оксиду бажано вести шляхом конденсації парів  $H_2SO_4$ , що протікає з більшою швидкістю, ніж абсорбція  $SO_3$ . Крім того, конденсація відбувається за високої температури, а це полегшує відведення тепла і його використання.

## 7.2 Абсорбція $SO_3$ сульфатною кислотою

Газоподібний сірки (VI) оксид найбільше повно абсорбується 98,3 % сульфатною кислотою; за меншої чи більшої концентрації  $H_2SO_4$  здатність її до поглинання погіршується.

На рис. 7.1 наведено розрахункові дані про залежність ступеня абсорбції сірки (VI) оксиду в моногідратному абсорбері від концентрації і температури кислоти, що зростає.



1 – за температури 60 °C; 2 – за 80 °C; 3 – за 100 °C; 4 – за 120 °C

Рис. 7.1 – Ступінь абсорбції  $SO_3$  в моногідратному абсорбері за різної температури

Для сульфатної кислоти менше за 98,3 % враховували втрати  $SO_3$  у вигляді туману, що утворюється з парів води і  $SO_3$ , а також у вигляді парів

$H_2SO_4$  (випарування сульфатної кислоти). За більшої концентрації зрошуючої кислоти враховували тільки втрати у вигляді  $SO_3$  (неповна абсорбція) і у вигляді парів  $H_2SO_4$ .

З рисунку видно, що 98,3 % кислота має найбільш високу абсорбційну здатність. Якщо концентрація кислоти вище за 98,3 %, то в процесі контактування її з  $SO_3$  протікає звичайний процес абсорбції, який можна описати рівнянням:

$$G = K \cdot F \cdot \Delta P, \quad (7.2)$$

де  $G$  – кількість абсорбованого  $SO_3$ , кг/год;

$K$  – коефіцієнт абсорбції, кг/(м<sup>2</sup>·г·Па);

$F$  – поверхня насадки, м<sup>2</sup>;

$\Delta P$  – рушійна сила абсорбції, Па.

Коефіцієнт абсорбції  $K$  значною мірою залежить від концентрації зрошуючої кислоти. За 60 °С і за концентрації кислоти 98,3 – 98,6 % він досягає максимального значення, тому ці умови вважаються оптимальними.

Ступінь абсорбції значно залежить від температури і кількості  $SO_3$  в газі. Так, за вмістом в газі 7 %  $SO_3$  ступінь абсорбції сульфатного ангідриду в олеумному абсорбері, зрошуваному 20 % олеумом, змінюється, як приведено в табл. 7.1.

Таблиця 7.1 – Значення ступеня абсорбції  $SO_3$  в залежності від температури

Температура, °С	30	40	50	60	70	75	79
Ступінь абсорбції, %	90	86	76	61	34	16,5	0

За інших концентраціях  $SO_3$  у газі залежність ступеня абсорбції від температури велика.

З цих даних випливає, що з підвищенням температури ступінь абсорбції  $SO_3$  сильно зменшується і за певної температури (84 °С за 7,5 %  $SO_3$  і 76 °С за 5 %  $SO_3$  у газі) абсорбція цілком припиняється. Максимальний вміст  $SO_3$  (вільн.) в одержуваному олеумі (за заданому вмісту сульфатного ангідриду в газі, що надходить на абсорбцію) залежить від температури абсорбції, тому що визначається рівноважним тиском  $SO_3$  над олеумом.

За 60 °С можна одержати олеум, що містить 33 %  $SO_3$  (вільн.), а за 90 °С максимальний вміст  $SO_3$  (вільн.) в олеумі складає тільки 14 %.

### 7.3 Баланс води в контактній системі і вихід олеуму

У результаті абсорбції парів води із газу в сушильних баштах відбувається розведення зрошуючої кислоти. Ця кислота надходить далі в абсорбційне відділення, де вода, що міститься в ній, взаємодіє з сірки (VI) оксидом і утворює сульфатну кислоту. Чим менше води надходить в абсорбційне відділення із сушильною кислотою, тим більша частина продукції може бути випущена у виді олеуму. Вихід олеуму залежить також від концентрації  $SO_2$  у газі. З підвищенням концентрації сірки (IV) оксиду

зменшується об'єм газу, який пропускається через промивне відділення, і знижується кількість води, що поглинається із газу на одиницю продукції.

Кількість води, переданої в абсорбційне відділення, у свою чергу залежить від вмісту парів води в газі, що надходить у сушильні башти з мокрих електрофільтрів. Оскільки з підвищенням температури тиск насиченої пари зростає, вміст парів води в газі після мокрих електрофільтрів фактично визначається за температурою газу. Отже, за постійної концентрації  $\text{SO}_2$  в газі частка олеуму, що випускається, залежить у кінцевому рахунку від температури газу перед сушильними баштами. Якщо ця температура відносно висока, кількість води, яка поглинається в сушильних баштах, може бути дуже великою, і олеум взагалі не буде отриманий.

Якщо кількість води, поглиненої в сушильних баштах, недостатня для одержання сульфатної кислоти заданої концентрації, в абсорбційне або в сушильне відділення додатково подають воду. Якщо сушильна кислота, яка передана в абсорбційне відділення, містить  $\text{SO}_2$ , доцільно подавати воду в збірник моногідратного абсорбера, щоб зменшити кількість сушильної кислоти і знизити втрати  $\text{SO}_2$ , що розчиняється в цій кислоті.

Для спрощення схеми кислотопроводів воду доцільно вводити в збірник сушильної кислоти, оскільки подача води в нього обов'язково передбачена на випадок, коли вся продукція системи випускається у вигляді концентрованої сульфатної кислоти (часто продукційну кислоту видають зі збірника сушильної башти).

Кількість води, що додається в систему, можна розрахувати виходячи з матеріального балансу води на 1 т продукційної сульфатної кислоти (у перерахуванні на 100 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

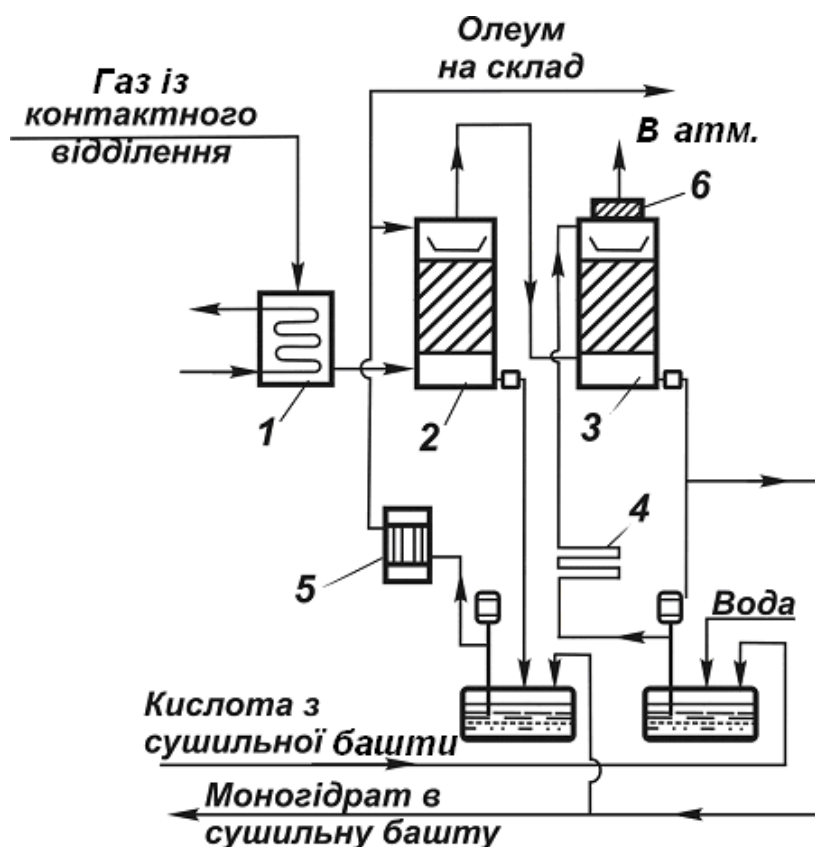
#### **7.4 Абсорбційне відділення контактного заводу**

В абсорберах сульфатна кислота витягає з газової суміші тільки сірки (VI) оксид, інша частина газу після абсорберів виводиться в атмосферу. Звичайно  $\text{SO}_3$  поглинається в двох послідовно з'єднаних абсорберах: у першому – олеумному і в другому – моногідратному (рис. 7.2).

З контактного відділення газ надходить в ангідридний холодильник, а потім в олеумний абсорбер. Поглинаючи сульфатний ангідрид, олеум нагрівається за рахунок тепла реакції утворення  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Гарячий концентрований олеум виливається з абсорбера 2 у збірник; сюди ж додається необхідна кількість моногідрату для розведення. Зі збірника олеум перекачується через трубчастий холодильник 5 (чи холодильник іншого типу) на зрошення абсорбера 2. Частина олеуму безупинно передають на склад або використовують для одержання концентрованої кислоти.

Газ з олеумного абсорбера 2 надходить у моногідратний абсорбер 3, зрошуваний 98,3 % сульфатною кислотою (моногідрат). В процесі поглинання сірки (VI) оксиду кислота нагрівається, і концентрація її підвищується. З

абсорбера 3 моногідрат витікає в збірник, куди для розведення додається кислота із сушильної башти або вода.



1 – ангідридний холодильник; 2 – олеумний абсорбер; 3 – моногідратний абсорбер; 4 – зрощувальний холодильник; 5 – трубчастий холодильник; 6 – фільтр.

Рис. 7.2 – Схема абсорбційного відділення контактної фабрики

Гаряча кислота зі збірника перекачується для охолодження в холодильник 4 і знову надходить на зрошення моногідратного абсорбера 3. Частина моногідрату безупинно передають в олеумний збірник і в сушильну башту. Газ з моногідратного абсорбера проходить фільтр 7 для виділення бризів і туману сульфатної кислоти, а потім виводяться в атмосферу.

#### 7.4.1 Технологічний режим абсорбції

Схеми абсорбційних відділень на заводах мало відрізняються між собою, подібні також застосовувані технологічні режими. В табл. 7.2 приведено зразкові норми технологічного режиму абсорбційного відділення на одному з контактних заводів.

Сучасна схема виробництва сульфатної кислоти з флотаційного колчедану складається з наступних стадій: випалювання сировини, сухого очищення випалювального газу від недогарка, мокрого очищення газу від домішок та залишків пилу, окиснення  $SO_2$  на каталізаторі в контактному

відділенні, абсорбції сірки (VI) оксиду, утвореного в процесі подвійного контактування.

Таблиця 7.2 – Норми технологічного режиму абсорбційного відділення

Норми технологічного режиму	Параметр
Температура на виході з абсорбера, °С, не більше	
олеумного	60
моногідратного	60
Концентрація зрошуючої кислоти в абсорбері	
в олеумному, % SO <sub>3</sub> (вільн.)	20 ± 1
у моногідратному, % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98,6 ± 0,2
Ступінь абсорбції, %, не менше	99,95

Ряд процесів підкорений основним стадіям, але вони мають важливе самостійне значення – це: утилізація тепла випалювального газу з отриманням водяної пари високих параметрів, одержання продукційної кислоти у відповідності до стандартів внаслідок її розбавлення або зміцнення, а також знешкодження хвостових газів, якщо в цьому є потреба.

#### 7.4.2 Знешкодження газів, що відходять в атмосферу

За ступеня перетворення 0,98 і повноті абсорбції 99,9 % у хвостових газах сульфатнокислотних систем міститься близько 0,15 % SO<sub>2</sub> (4 г/м<sup>3</sup>) і близько 0,007 % SO<sub>3</sub> (0,3 г/м<sup>3</sup>), а також деяка кількість бризів сульфатної кислоти, що захоплюються з абсорберів. Після виділення бризів газу, що відходять, утримують домішки SO<sub>2</sub> та SO<sub>3</sub> і можуть бути відведені в атмосферу через трубу, висоту якої розраховують приблизно за емпіричною формулою:

$$H = \sqrt{\frac{A \cdot M \cdot F \cdot m}{(\text{ГПК} - c_{\phi}) \cdot \sqrt[3]{\frac{V \cdot \Delta T}{N}}}}, \quad (7.3)$$

де H – мінімально припустима висота труби, м;

A – коефіцієнт, що враховує метеорологічні умови (A = 120 – 200);

M – кількість шкідливих речовин, які викидаються в атмосферу, г/с;

F – коефіцієнт, що враховує осідання домішок (для газових домішок F = 1, для пилу F = 2);

m – коефіцієнт, який враховує умови виходу газоповітряної суміші в атмосферу (змінюється від 0,8 до 1,2);

ГПК – гранично припустима концентрація шкідливої речовини в приземному шарі повітря, максимальна разова, мг/м<sup>3</sup>;

c<sub>φ</sub> – коефіцієнт, який враховує фонове забруднення атмосфери;

N – кількість близько розташованих труб;

V – сумарний об'єм газів, що викидаються з усіх труб, м<sup>3</sup>/с;

ΔT – різниця між температурами вихідних газів і навколишнього повітря, °С.

Якщо прийняти A = 160, F = 1, m = 1, c<sub>φ</sub> = 0, N = 1, тоді рівняння прийме спрощений вид:



$$H = 12,5 \cdot \sqrt{\frac{M}{\text{ГПК} \cdot \sqrt[3]{V \cdot \Delta T}}}, \quad (7.4)$$

Якщо розрахована за цією формулою висота труби буде занадто великою, газу перед виведенням в атмосферу варто очищати.

Для виділення бризів кислоти з газу після абсорберів установлюють бризовловлювачі або фільтри різного пристрою. Очищення хвостових газів від SO<sub>2</sub> здійснюється у баштах з насадкою, яку зрошують розчином соди. Звичайно встановлюють послідовно дві такі башти з окремими збірниками і насосами для перекачування рідини. Поглинальний розчин циркулює доти, поки не досягається необхідна концентрація NaHSO<sub>3</sub>. Після цього розчин виводять з циклу для виділення натрію бісульфіту, а збірник заповнюють свіжим поглинальним розчином.

Сірки (VI) оксид утворює у хвостових газах туман, який уловлюється погано в бісульфітних баштах, тому спочатку газу направляють у мокрий електрофільтр, що забезпечує досить повне виділення з газу бризів H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

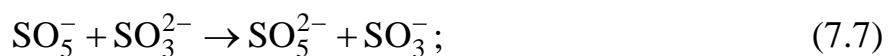
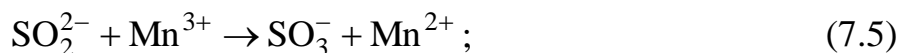
Іноді як абсорбент застосовують водяний розчин аміаку (аміачну воду), тоді як продукт одержують амонію сульфат.

У кислотно-каталітичному методі очищення хвостових газів у якості абсорбенту використовують 20 – 30 % сульфатну кислоту, в якій міститься близько 0,3 % марганцю оксиду. Сірки (IV) оксид окислюється киснем, що поглинається з газу розчином сульфатної кислоти. Іони марганцю, які знаходяться в розчині, виконують функцію каталізатора і сприяють окисненню SO<sub>2</sub> (під час цього тривалентний марганець відновлюється до двовалентного).

Особливість озono-каталітичного методу полягає в тому, що SO<sub>2</sub> окислюється не тільки киснем, що поглинається з газу, але й озonom, який додають до складу газу в кількості 0,002 – 0,005 % об. Введення озону в газову фазу значно інтенсифікує реакцію окиснення SO<sub>2</sub>, тому необхідні швидкість процесу і ступінь поглинання його досягаються за більш низької концентрації іонів марганцю в розчині (до 0,1 %) і на меншій поверхні абсорбції. Концентрація одержуваної кислоти може бути підвищена до 40 – 50 %.

Дія озону – більш сильного окисника, ніж кисень, зводиться головним чином до окиснення двовалентного марганцю і відновлення його активності.

Ймовірний механізм озono-каталітичного процесу можна пояснити утворенням вільних радикалів під дією іонів перемінної валентності (ланцюговий процес):



З приведеної схеми випливає, що окиснення  $\text{SO}_2$  озоном на каталізаторі (іони марганцю) відноситься до нерозгалужених ланцюгових каталітичних процесів.

Озон одержують у промислових озонаторах іонізацією повітря або кисню у високовольтному електричному розряді коронного типу.

### **Контрольні запитання**

1. Фізико-хімічні основи абсорбції  $\text{SO}_3$  з утворенням сульфатної кислоти.
2. Вплив температури на процес абсорбції.
3. Охарактеризувати схему абсорбційного відділення сучасного виробництва.
4. Знешкодження газів, що відходять в атмосферу, від шкідливих домішок.

## 8 ВИРОБНИЦТВО СУЛЬФАТНОЇ КИСЛОТИ З ІНШОЇ СИРОВИНИ

### 8.1 Одержання сульфатної кислоти з сірки

Технологічна схема виробництва сульфатної кислоти контактним методом із сірки, яка містить в собі арсен і селен (наприклад, газової сірки), не відрізняється від схеми переробки колчедану. Інакше обладнане тільки грубне відділення, у якому встановлені печі для спалювання сірки і відсутні сухі електрофільтри. Однак схема істотно змінюється в процесі використання природної сірки, що не містить в собі арсену і селену. В цьому випадку нема потреби у спеціальному очищенні випалювального газу і, отже, відпадає необхідність у його охолодженні і промиванні. Оскільки основна маса сірки, що надходить як сировина для виробництва сульфатної кислоти, не містить As і Se, нижче під словом "сірка" буде матися на увазі природна і газова сірка без арсену і селену.

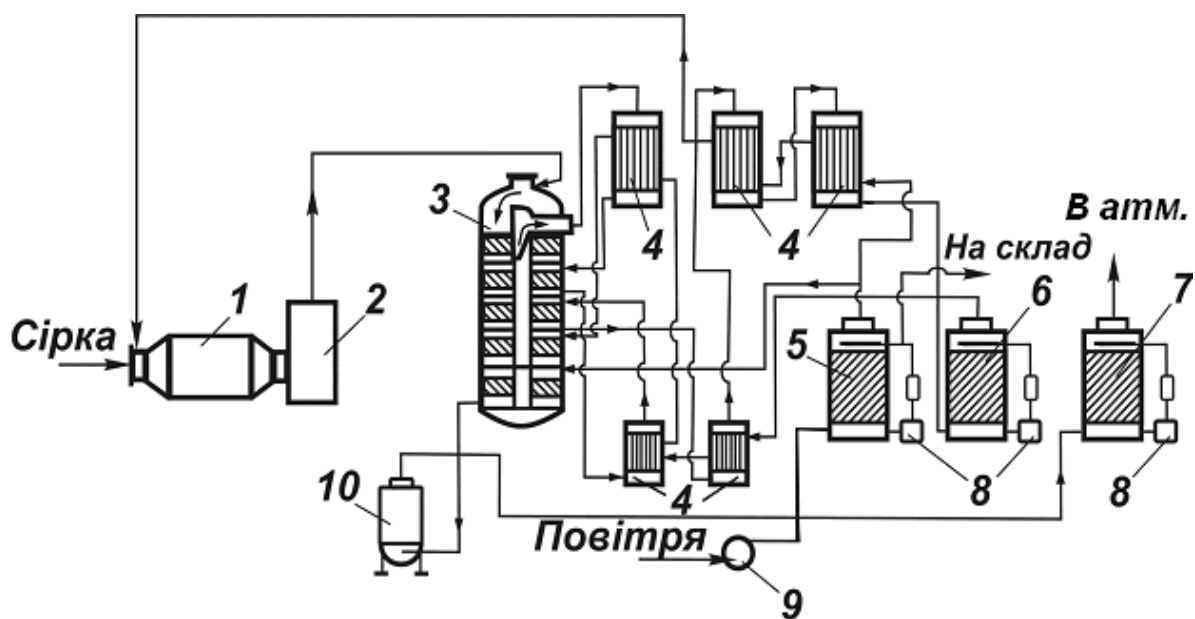
Основні технологічні показники виробництва сульфатної кислоти з сірки, а також застосовувані апарати такі ж, як і у виробництві сульфатної кислоти з колчедану, тому далі будуть розглянуті лише деякі особливості цього виробництва. Відсутність печей для випалювання колчедану і досить складної операції виведення недогарка, відсутність спеціального очищення випалювального газу під час роботи на сірці не тільки спрощує схему виробництва, але і полегшує його апаратне оформлення. Тому що в основному всі апарати виготовляються зі сталі. Ця особливість і відсутність сульфатної кислоти низької концентрації, яку застосовують в процесі спеціального очищення газу, сприяють тому, що культура виробництва сульфатної кислоти з сірки вище, чим з колчедану.

На рис. 8.1 зображена технологічна схема виробництва сульфатної кислоти з природної сірки продуктивністю 1500 т/добу, яка оформлена на основі методу подвійного контактування. Сірка надходить у бункер-плавитель (дивись рис. 2.6), днище якого виконане у виді ґрат зі сталевих труб, по яких проходить водяна пара. На ґратах сірка плавиться і стікає у відстійник, де осаджуються зважені в рідкій сірці домішки. Далі плавлена сірка подається насосом у збірник, звідки вона після вторинної фільтрації направляється у форсунки печі.

Необхідне для процесу спалювання повітря, пройшовши сушильну башту 5 і теплообмінник 4, нагнітається в піч 1 і контактний апарат 3. Піч для спалювання сірки являє собою футерований циліндричний апарат (дивись рис. 3.8), продовженням якого є котел-утилізатор 2.

Газова суміш, що утворюється в печі, охолоджується в котлі-утилізаторі до 400 – 420 °С і надходить у перший шар каталізатора п'ятишарового контактного апарата. Після першого шару газ проходить теплообмінник 4, де охолоджується, і надходить у другий шар контактної маси; на виході з нього газ охолоджується в теплообміннику 4 і надходить у третій шар каталізатора. Після третього шару газ охолоджується знову в теплообміннику 4 і надходить в

абсорбер 6. Після нього охолоджений газ проходить теплообмінник 4 і направляється в четвертий шар контактної маси.



1 – циклонна піч; 2 – котел-утилізатор; 3 – контактний апарат; 4 – теплообмінник; 5 – сушильна башта; 6, 7 – моногідратні абсорбери; 8 – холодильники; 9 – повітродувка; 10 – економайзер.

Рис. 8.1 – Схема виробництва сульфатної кислоти з сірки

Охолодження газу після четвертого шару здійснюється піддувом холодного сухого повітря. Після п'ятого шару газ охолоджується в ангідридному холодильнику 10, проходить моногідратний абсорбер 7 і виводиться в атмосферу.

З рисунка видно, що нагнітач розташований на початку технологічної схеми і, отже, вся апаратура знаходиться під тиском. Це виключає можливість підсмоктування повітря і розведення газу внаслідок нещільності в апаратурі. Однак умови роботи грубого відділення (печей і котлів-утилізаторів) ускладнюються тим, що потрібна особлива старанність у монтажі й обслуговуванні такої технології.

Досвід показує, що апаратура виробництва сульфатної кислоти із сірки забезпечує стійку роботу установок протягом більше двох років. Однак, незважаючи на фільтрацію сірки, у ній залишається деяка кількість твердих домішок (частки золи). Надходячи разом з випалювальним газом, вони практично цілком осаджуються в самій верхній частині першого шару контактної маси.

Для сульфатнокислотної установки продуктивністю 1500 т/добу і за вмістом пилу в газі після печі 0,017 кг/т кількість пилу, що осаджується у верхній частині першого шару, складає близько 25 кг/добу або більше 8 т/рік. У результаті цього гідравлічний опір першого шару контактної маси зростає настільки значно (рис. 8.2), що знижується об'єм газу, подаваного нагнітачем, і

відповідно знижується продуктивність контактної апаратури. Саме тому через кожні 10 – 12 місяців виробництво зупиняють на 8 – 12 робочих днів.

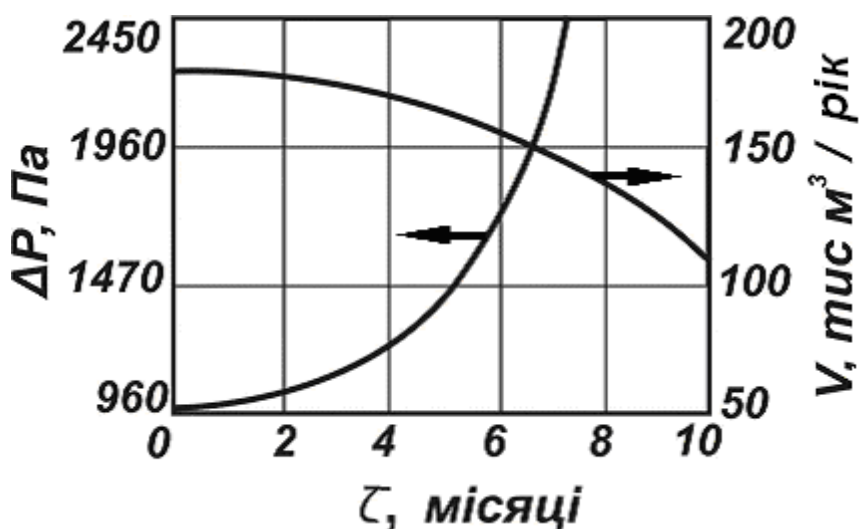


Рис. 8.2 – Зміна за часом ( $\tau$ ) гідралічного опору 1-го шару контактної маси і об'єму газу, що проходить

В процесі спалювання сірки різні домішки – гас, бітум (залишки флотореагентів) – як продукт горіння дають пари води. Якщо кількість домішок значна, це приводить до утворення туману сульфатної кислоти в абсорбційному відділенні та істотних втрат її з хвостовими газами.

Для зменшення кількості туману абсорбцію  $\text{SO}_3$  ведуть у моногідратних абсорберах, зрошуваних концентрованою сульфатною кислотою (98,6 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), за температури 80 – 90 °С на вході в абсорбер і за 110 – 120 °С на виході з нього (гарячий режим). З підвищенням температури знижується пересиченість парів сульфатної кислоти, і туман не утворюється (або його кількість значно зменшується).

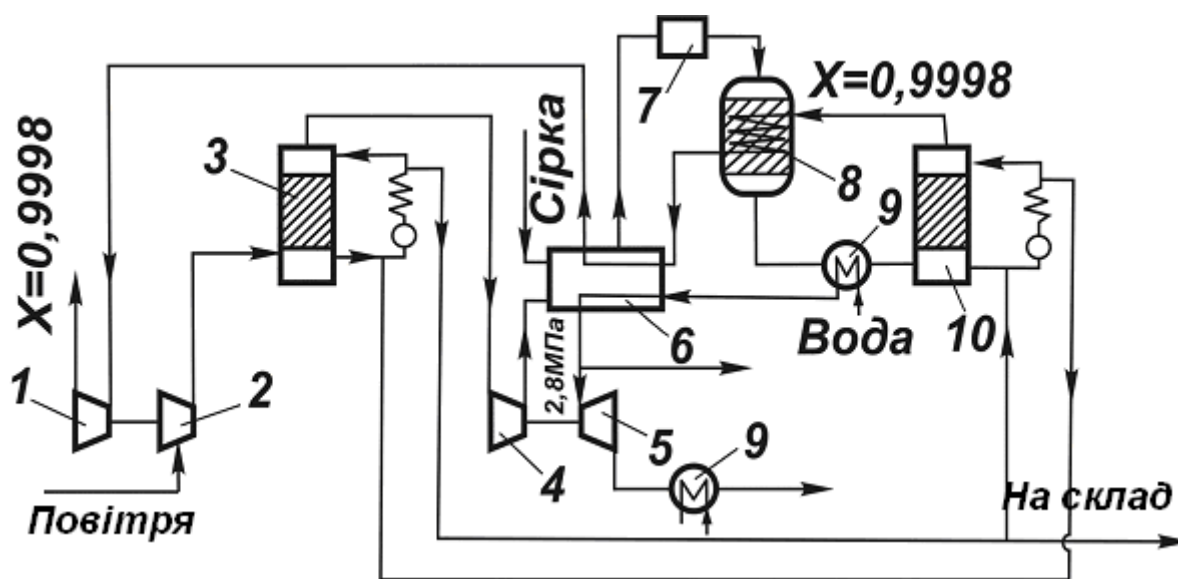
## 8.2 Застосування тиску у виробництві сульфатної кислоти з сірки

Як видно з основного рівняння контактної реакції, реакція окиснення сірки (IV) оксиду (рівняння 6.1) супроводжується деяким зменшенням об'єму, тому відповідно до принципу Ле Шательє швидкість цієї реакції збільшується під час підвищення тиску. Крім того, зростає рівноважний ступінь перетворення (дивись рівняння 6.5), пропорційно підвищується інтенсивність основної апаратури.

Перша промислова установка з одержання сульфатної кислоти з сірки продуктивністю 575 т/добу за тиску 0,55 МПа була введена в експлуатацію у Франції в 1972 р. Процес оформлений практично за звичайною схемою виробництва контактним методом із сірки. На цій установці досягнуті гарні показники: витрата контактної маси в 3 рази менше, чим на існуючих

установках, а ступінь перетворення  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  досягає 0,9985. Установа цілком постачала себе енергією і додатково видавала перегріту пару.

На рис. 8.3. наведена схема виробництва сульфатної кислоти з сірки під більш високим тиском. Атмосферне повітря, стиснуте до 0,78 МПа, направляють у сушильну башту 3, зрошувану сульфатною кислотою з додаванням моногідрату, що надходить з абсорбера 10. У процесі сушки повітря одночасно відбувається десорбція  $\text{SO}_2$  з цієї кислоти. Звільнена від  $\text{SO}_2$  кислота надходить у цикл зрошення абсорбера 10. Після сушильної башти тиск повітря збільшується компресором 4 до 2,8 МПа, і повітря направляють в сірчану піч, у якій розпорошується та спалюється рідка сірка.



1, 5 – турбіни; 2, 4 – компресори; 3 – сушильна башта; 6 – циклонна піч; 7 – фільтр; 8 – контактний апарат; 9 – теплообмінники; 10 – абсорбер.

Рис. 8.3 – Схема виробництва сульфатної кислоти під тиском 2,8 МПа

З печі газ, що містить близько 10 %  $\text{SO}_2$ , проходить фільтр 7 і надходить у контактний апарат 8, де здійснюється процес окиснення  $\text{SO}_2$  на ванадієвому каталізаторі. Після контактного апарату газ охолоджується в теплообміннику 9 і направляється в абсорбер 10, зрошуваний моногідратом, до якого додана частина кислоти з сушильної башти. Зрошуюча кислота абсорбує не тільки  $\text{SO}_3$ , але і залишки  $\text{SO}_2$ , що не окислився в контактному апараті. Це зменшує втрати  $\text{SO}_2$  з хвостовими газами і підвищує загальний ступінь перетворення.

До компресора 2 приєднана турбіна 1, у яку надходять з абсорбера 10 вихідні гази, нагріті в теплообмінниках контактного апарату, а також в теплообмінниках, що розташовані у сірчаній печі 6. Компресор 4 приводиться в дію паровою турбіною 5 (пару одержують у котлі-утилізаторі 9, потім перегрівають в сірчаній печі 6 і подають у турбіну).

Важливою особливістю описаної схеми є здійснення процесу окиснення  $\text{SO}_2$  на каталізаторі за підвищеного тиску (2,8 МПа), що забезпечує високий

ступінь поглинання  $\text{SO}_2$  сульфатною кислотою в абсорбері з наступною віддувкою його в сушильній башті за більш низького тиску 0,78 МПа. Газ потім повертається в процес, завдяки чому ступінь перетворення підвищується з 0,997 після контактного апарата до 0,9998 після абсорбції.

Істотним достоїнством схеми є також одержання енергетичної пари, що використовується для роботи допоміжної апаратури.

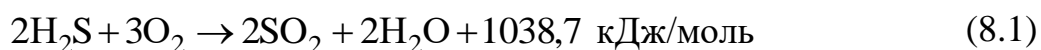
### 8.3 Одержання сульфатної кислоти з сірководню

Світовий ресурс сірководню є значним, постійно збільшується; сірководень став основною сировиною для виробництва товарних і спеціальних видів сірки, інколи сульфатної кислоти. За концентрацією в ньому сірки сірководень займає друге місце (після сірки).

З іншого боку сірководень є надзвичайно отруйним газом, його зберігання, транспортування пов'язано з низкою складностей, тому його необхідно переробляти у сірку або сульфатну кислоту за місцем його виникнення.

Технологію сульфатної кислоти на основі сірководню називають методом мокрого каталізу, оскільки каталітичне окиснення  $\text{SO}_2$  відбувається у присутності водяної пари.

Метод мокрого каталізу полягає в тому, що  $\text{SO}_2$ , отриманий від спалювання сірководню за реакцією (8.1), разом зі значною кількістю парів води окислюється на ванадієвому каталізаторі в сульфатний ангідрид. Далі газова суміш охолоджується в конденсаторі, де конденсуються пари сульфатної кислоти, що утворилися. Оскільки окиснення  $\text{SO}_2$  цим методом відбувається в присутності парів води, він одержав назву методу мокрого каталізу:



Можливість одержання сульфатної кислоти методом мокрого каталізу вперше установив у 1931 році професор Іван Євграфович Ададуров – видатний вчений в галузі каталітичних процесів, який очолював нашу кафедру (нині ТНРЕ ОНПУ) з 1927 по 1932 рік. Надалі цей процес був докладно вивчений і в даний час широко застосовується в багатьох країнах світу. Особливо зручний цей метод для одержання сульфатної кислоти з сірководню, який буває відходом деяких виробництв. В процесі виділення сірководень ретельно промивають, тому він не потребує додаткового очищення, що значно спрощує виробництво.

Отже, процес мокрого каталізу складається усього з трьох етапів: спалювання сірководню, окиснення на каталізаторі утвореного сірки (IV) оксиду і виділення сульфатної кислоти.

Під час очищення пальних газів звичайно одержують концентрований сірководневий газ (до 90 %  $\text{H}_2\text{S}$ ), тому в печах, де він спалюється, виділяється значна кількість тепла. У зв'язку з цим в процесі спалювання  $\text{H}_2\text{S}$  до печі вводять надлишок повітря або розташовують в ній змішувачі котла-

утилізатора. Стадія окиснення  $\text{SO}_2$  на каталізаторі в процесі мокрого каталізу оформлена приблизно так само, як у схемах з використанням колчедану. Для зниження температури в газову суміш на виході з шарів контактної маси звичайно додають атмосферне неосушене повітря. Тому що в газі вже присутні пари води, це не впливає на процес каталізу.

Під час охолодження такого газу відбувається утворення сульфатної кислоти за реакцією:

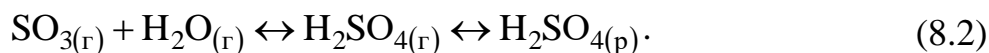
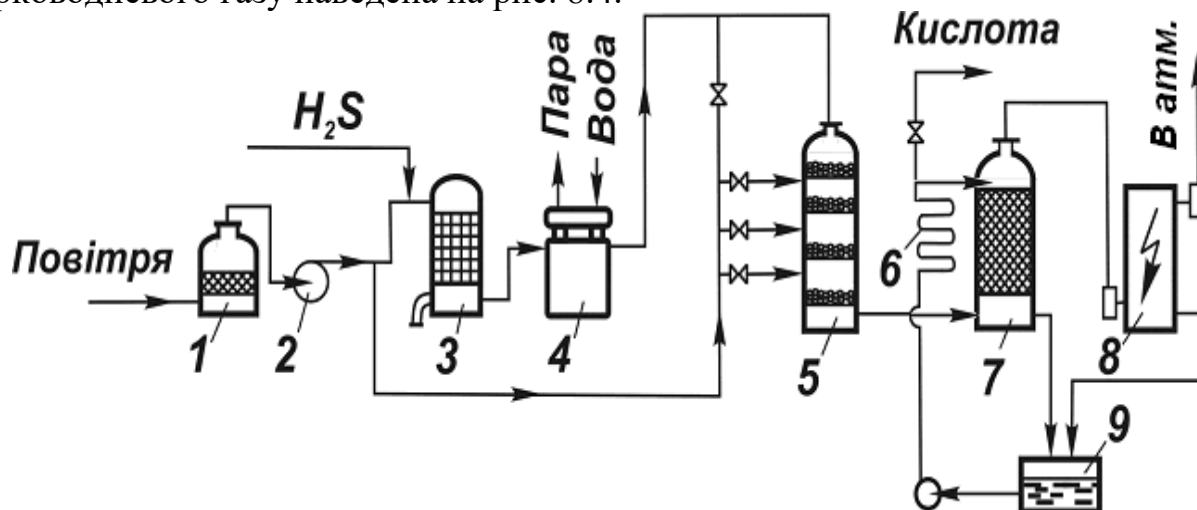


Схема виробництва сульфатної кислоти з концентрованого сірководневого газу наведена на рис. 8.4.



1 – фільтр; 2 – вентилятор; 3 – піч; 4 – паровий котел-утилізатор; 5 – контактний апарат; 6 – холодильник; 7 – башта-конденсатор; 8 – електрофільтр; 9 – циркуляційний збірник; 10 – насос.

Рис. 8.4 – Схема виробництва сульфатної кислоти методом мокрого каталізу

Сірководень надходить у піч 3 для спалювання в суміші з повітрям, подаваним вентилятором 2. З печі газ за температури близько  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  надходить у котел-утилізатор 4, де тепло газу використовується для одержання водяної пари. Охолоджений газ за  $400 - 420\text{ }^\circ\text{C}$  надходить у контактний апарат 5. Після шарів контактної маси в газ вводять атмосферне повітря.

З контактного апарату газ, що містить  $\text{SO}_3$  і пари води, надходить у башту-конденсатор 7, заповнену кільцевою насадкою і зрошувану сульфатною кислотою. Температура зрошуючої кислоти на вході у башту  $50 - 60\text{ }^\circ\text{C}$ , на виході з неї  $80 - 90\text{ }^\circ\text{C}$ . Під час охолодження газу  $\text{SO}_3$  і пари води утворюють пари сульфатної кислоти, що потім конденсуються. У башті 7 відбувається швидке охолодження газу, тому виникає високе пересичення парів сульфатної кислоти. Частина парів (близько 35 %) конденсується в об'ємі з утворенням туману, що виділяється далі в електрофільтрі 8. Башта-конденсатор влаштована так само, як і сушильна башта (дивись рис. 5.6.).

Конденсацію парів сульфатної кислоти ведуть у зрошуваних баштах з насадкою (скрубери), трубчастих конденсаторах, апаратах розпилюючого типу



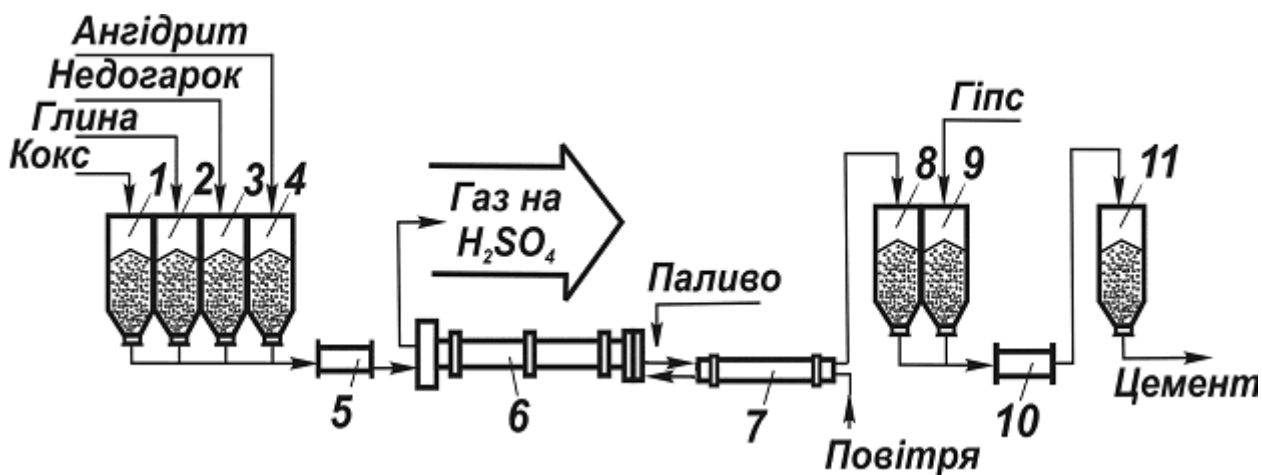
(наприклад, у трубі Вентурі) або в барботажних апаратах (наприклад, у башті з провальними тарілками) та інше. Механізм процесу у всіх випадках однаковий і полягає в тому, що парогазова суміш охолоджується в результаті зіткнення з більш холодною поверхнею рідини чи плівки конденсату.

Башта з насадкою для конденсації сульфатної кислоти улаштована так само, як і сушильна башта (дивись рис. 5.6). У нижній її частині пари сульфатної кислоти конденсуються тільки на поверхні насадки, тому що внаслідок високої температури газу виникає тут пересичення парів  $H_2SO_4$  не перевищує критичної величини, і туман не утворюється. Розрахунок процесу конденсації в цій частині башти ведуть за звичайними формулами тепло- і масовіддачі.

#### 8.4 Одержання сульфатної кислоти з гіпсу і фосфогіпсу

Для виробництва сульфатної кислоти використовують кілька різновидів кальцію сульфату: ангідрит, чи безводний кальцію сульфат  $CaSO_4$ , гіпс  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  і фосфогіпс, що представляє собою відходи виробництва фосфорних добрив, тобто суміш гіпсу зі сполуками фтору, фосфору оксидами,  $SO_2$  й іншими домішками, що залишаються в гіпсі після його відмивання.

Усі ці різновиди сировини можна переробляти в сульфатну кислоту приблизно за однією і тією ж технологічною схемою, тому нижче буде розглянутий тільки процес одержання кислоти з ангідриту (рис. 8.5).



1 – 4, 8, 9, 11 – бункери; 5, 10 – кульові млини; 6 – обертова піч; 7 – барабан, що охолоджує.

Рис. 8.5 – Схема підготовки і випалювання шихти у виробництві сульфатної кислоти з ангідриту (гіпсу)

Здрібнений ангідрит, а також висушені і здрібнені недогарок, глина і кокс відповідно надходять у бункери 1 – 4, з яких у певному співвідношенні транспортерами вони направляються в кульовий млин 5, де додатково подрібнюються і ретельно перемішуються. Випалювання шихти здійснюється в

горизонтальній обертовій печі 6; сюди ж подають паливо і повітря, підігріте в охолоджуючому барабані 7 за рахунок тепла недогарка (клінкера), що виходить з печі. Охолоджений клінкер надходить у бункер 8, а потім разом з гіпсом з бункера 9 направляється в кульовий млин 10. Готовий цемент збирається в бункері 11.

Підготовлення і випалювання шихти є важливими і найбільш дорогими стадіями процесу виробництва сульфатної кислоти з ангідриту (близько 70 % капіталовкладень і експлуатаційних витрат приходиться на ці операції). Недогарок, що утворюється в результаті випалювання, після здрібнення повинний відповідати за якістю вимогам до готової продукції, тобто до цементу. У зв'язку з цим громіздка й енергоємна стадія підготовлення компонентів шихти (здрібнення, сушіння, змішання) і їхнє дозування, а також випалювання шихти (одна з найбільш відповідальних операцій) проводяться за строгим дотриманням встановлених норм технологічного режиму (табл. 8.1).

Таблиця 8.1 – Основні витратні коефіцієнти (т) на 1 т моногідрату

Компонент	Кількість, т	Компонент	Кількість, т
Ангідрит сухий, з 95 % $\text{CaSO}_4$	1,63	Пісок	0,08
Глина	0,27	Недогарок	0,01
Кокс	0,13	Гіпс	0,08

Газ, що утворюється в процесі випалювання ангідриту, переробляється на сульфатну кислоту за звичайною (класичною) технологією. Відрізняється схема лише тим, що в промивному відділенні використовують одноступеневу очистку газу на мокрих електрофільтрах, а в контактному відділенні збільшується поверхня теплообмінників.

Виключення додаткових ступенів електрофільтрів обумовлене тим, що у випалювальному газі відсутній арсен і міститься дуже мало  $\text{SO}_3$  (випалювання ведуть за нестачі кисню). Тому в процесі охолодження і промивання газу утворюється незначна кількість туману. Збільшення теплообмінної поверхні в контактному відділенні пояснюється більш низькою концентрацією  $\text{SO}_3$  у газі, одержуваному в процесі випалювання ангідриту, порівняно з випалюванням колчедану.

Переробка гіпсу менш економічна, чим переробка ангідриту, тому що в першому випадку витрачається додаткове тепло на відщеплення води, що виділяється в процесі розкладання  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , і знижується концентрація  $\text{SO}_2$  у випалювальному газі.

Процес одержання сульфатної кислоти і цементу з фосфогіпсу ускладнює наявність в ньому домішок, що погіршують якість цементу й ускладнюють перероблення одержуваного газу. Найбільші ускладнення викликають домішки фтору, вміст якого у фосфогіпсі досить великий.

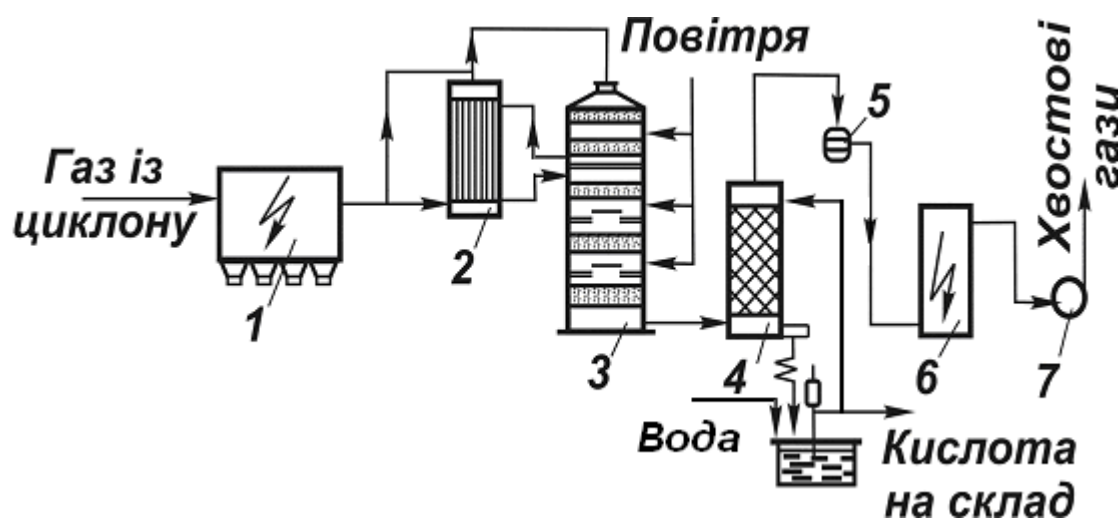
Перед випалюванням фосфогіпс сушать в обертових печах за 600 – 800 °С таким чином, щоб основна кількість фтору перейшла до складу газів, що відходять. Ці газу піддають спеціальному очищенню від фтору, який потім використовують у виробництві інших продуктів.

Якщо додавати СаО виділення фтору зменшується як в процесі сушіння фосфогіпсу, так і під час його наступного випалювання. Тому фосфогіпс не завжди піддають попередньому сушінню, а безпосередньо направляють у піч випалювання.

### 8.5 Інші способи одержання сульфатної кислоти контактним методом

В процесі випалювання колчедану й інших сульфідних руд можуть бути створені умови, за яких арсен залишається в недогарку. У цьому випадку представляється можливим не охолоджувати випалювальний газ, як це передбачається в класичному способі, а направляти його після очищення від пилу безпосередньо в контактний апарат аналогічно одержанню сульфатної кислоти з сірки (дивись рис. 8.1).

Такий процес одержав назву спосіб "СО" (сухе очищення), його схема наведена на рис. 8.6.



1 – електрофільтр; 2 – теплообмінник; 3 – контактний апарат; 4 – конденсатор; 5 – фільтр зі скляної сітки; 6 – електрофільтр мокрий; 7 – нагнітач.

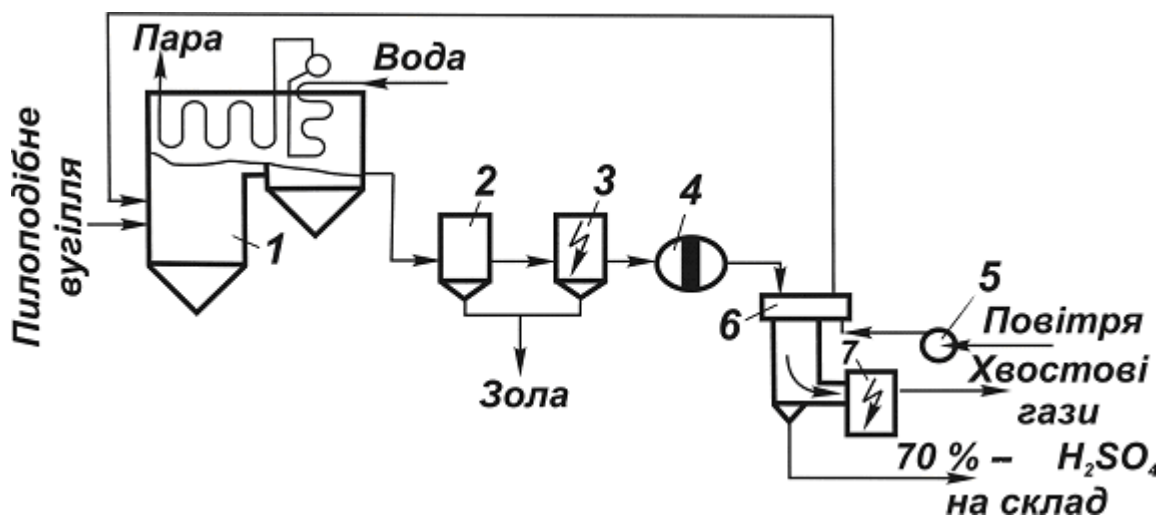
Рис. 8.6 – Схема виробництва сульфатної кислоти за способом "СО"

Випалювальний газ після очищення від пилу направляють у теплообмінник 2 і потім у контактний апарат 3, завантажений кільцеподібною ванадієвою контактною масою. Зниження температури газу між шарами контактної маси досягається додаванням до нього повітря або в результаті теплообміну в пароперегрівниках.

З контактного апарату газ направляють в конденсатор 4, який представляє собою башту з насадкою, зрошувану 93 – 95 % сульфатною кислотою. Від туману кислоти газ звільнюється у фільтрі 5, виконаному зі скляної сітки, та в електрофільтрі 6, а потім нагнітачем 7 виводиться в атмосферу.

На рис. 8.7. зображена схема одержання сульфатної кислоти з топкових газів ТЕЦ, що працюють на вугіллі з підвищеним вмістом сірки. Топкові газы, що утворюються в процесі спалювання пилоподібного вугілля в топці парового

котла 1, після очищення від пилу (золи) у механічному фільтрі 2 і електрофільтрі 3 за температури 470 °С направляються в контактний апарат 4, завантажений пластинчастим каталізатором на керамічній основі. Гази, що надходять на каталізатор, містять 0,2 %  $\text{SO}_2$  і 0,02 %  $\text{SO}_3$ , після каталізатора в газі залишається 0,02 %  $\text{SO}_2$ . Таким чином, ступінь окиснення  $\text{SO}_2$  на каталізаторі складає 90 %.



1 – паровий котел; 2 – механічний вловлювач пилу; 3 – сухий електрофільтр; 4 – контактний апарат; 5 – повітрорудувка; 6 – конденсатор-теплообмінник; 7 – мокрий електрофільтр.

Рис. 8.7 – Схема одержання сульфатної кислоти з топкових газів ТЕС

Після контактного апарата гази охолоджуються в теплообміннику-конденсаторі 6 до 95 °С повітрям, яке надходить у топку парового котла. В процесі охолодження газів сірки (VI) оксид взаємодіє з парами води. Після конденсації утворюється сульфатна кислота концентрацією 70 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Частина пари сульфатної кислоти утворює туман, що виділяється з газів у мокрому електрофільтрі 7. У газі, що відходить, міститься 0,02 %  $\text{SO}_2$  і 85 мг/м<sup>3</sup> сульфатної кислоти (0,002 %  $\text{SO}_3$ ).

## 8.6 Одержання сульфатної кислоти з $\text{SO}_2$ відпрацьованих кислот

У хвостових газах деяких виробництв концентрація  $\text{SO}_2$  невелика. Однак оскільки об'єм цих газів значний, треба враховувати величезну кількість сірки, що міститься в них. Такими являються гази кольорової металургії, агломераційні, топкові й інші гази. Відповідно до вимог санітарної інспекції хвостові гази таких виробництв повинні бути знешкоджені, під час цього можна застосовувати методи, що забезпечують витяг  $\text{SO}_2$  і одержання його в конденсованому виді. Рідкий  $\text{SO}_2$  вигідно перевозити на великі відстані і переробляти в сульфатну кислоту на місці її споживання (дуже часто

підприємства, що викидають великі кількості  $\text{SO}_2$ , знаходяться в районах, де потреба в сульфатній кислоті невелика).

Технологічна схема перероблення концентрованого  $\text{SO}_2$  може бути дуже простою, оскільки в системі відсутнє грубе відділення. Виключається також операція очищення газу, тому що вже в процесі витягання  $\text{SO}_2$  із сировини газ звільняється від домішок, які роблять шкідливий вплив на активність ванадієвої контактної маси.

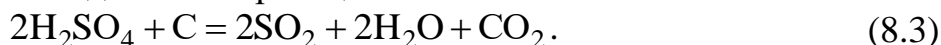
У випадку застосування технологічного кисню (95 %  $\text{O}_2$ ) для випалювання сірковмісної сировини досягається висока концентрація  $\text{SO}_2$  у випалювальному газі (80 – 90 %). Але в такому газі міститься пил і інші домішки, тому він піддається очищенню за звичайною схемою процесу на колчедані і лише потім направляється в контактне відділення.

Кисень, необхідний для окиснення концентрованого  $\text{SO}_2$ , вводиться з повітрям або у вигляді 95 % технологічного кисню. Оптимальна концентрація сірки (IV) оксиду в газовій суміші під час змішування 100 %  $\text{SO}_2$  з повітрям складає близько 20 %, однак таку суміш не можна направити безпосередньо в перший шар контактної маси, тому що відбудеться значний розігрів каталізатора і він зруйнується. Щоб уникнути перегрівання контактної маси, на практиці застосовують наступний прийом: потік 100 % сірки (IV) оксиду поділяють на два приблизно рівні потоки, в один з них уводять все необхідне за розрахунком повітря. Внаслідок цього концентрація  $\text{SO}_2$  у газовій суміші знижується приблизно до 7,5 %. Таку газову суміш нагрівають у теплообмінниках до 440 °C і подають у перший шар контактної маси. До газу, що виходить з цього шару, приєднують другий потік 100 %  $\text{SO}_2$  (або частину потоку). Газову суміш охолоджують до 460 – 470 °C і направляють у другий і наступні шари контактної маси.

Під час проведення процесу окиснення сірки (IV) оксиду в киплячому шарі каталізатора небезпека перегріву контактної маси зменшується, тому концентрація  $\text{SO}_2$  у газі може бути значно підвищена.

Адсорбційне відділення в цій схемі звичайне. Завдяки підвищеному вмісту  $\text{SO}_3$  у технологічному газі можна отримувати олеум високої концентрації.

Для одержання контактної сульфатної кислоти використовують також відпрацьовані кислоти. Кислоту, що містить домішки, які не можуть бути попередньо виділені і не дозволяють її безпосередньо використовувати, піддають термічному розкладанню. Переробка відпрацьованих кислот цим методом полягає в тому, що кислоту разом з паливом подають у піч. За температури в печі до 1200 °C сульфатна кислота під дією органічних сполук, що містяться в ній, розкладається за реакцією:



Утворені газу охолоджуються в рекуператорі, нагріваючи повітря, що надходить у піч, а потім переробляються в сульфатну кислоту за класичною схемою на колчедані.

Внаслідок відсутності у відпрацьованій кислоті домішок, що отруюють ванадієву контактну масу, гази з печі розкладання можна направляти безпосередньо в контактний апарат аналогічно процесу за методом мокрого каталізу (дивись рис. 8.4.).

### **8.7 Удосконалення виробництва сульфатної кислоти контактним методом**

Світове виробництво сульфатної кислоти постійно зростає, що зумовлено розвитком галузей промисловості, які її споживають. Збільшення випуску зазначеної кислоти супроводжується технічним прогресом виробництва.

До основних напрямків технічного прогресу у сульфатнокислотному виробництві належать:

1. Збільшення одиночних потужностей технологічних систем.
2. Розроблення принципово нових, ефективніших технологічних систем і їх апаратного оформлення, зниження металоємності і енергетичних затрат на виробництво.
3. Збільшення частки контактної сульфатної кислоти у загальному обсязі її випуску.
4. Зменшення частки сірчаного колчедану і збільшення частки сірки у загальному балансі сірковмісної сировини.
5. Зменшення викидів шкідливих компонентів в атмосферу із викидними газами.

Техніка виробництва сульфатної кислоти є одним з основних факторів, що визначають економічні показники підприємства, тому на удосконалення технологічної схеми і її апаратного оформлення спрямовані найбільші зусилля дослідницьких інститутів і промислових кадрів.

Підвищення ефективності будь-якого виробництва забезпечується перш за все збільшенням одиничної потужності установок. Однак економічні розрахунки і світовий досвід показують, що подальше збільшення потужності установок на основі існуючого способу виробництва сульфатної кислоти є мало ефективним. Саме цим з'ясовується той факт, що не зважаючи на збільшення виробництва сульфатної кислоти, в промислово розвинутих країнах одинична потужність установок зберігається на рівні 1500 – 2000 т/добу. З цього може випливати висновок, що настала гостра необхідність у розробленні принципово нових способів одержання сульфатної кислоти.

В даний час намітилися два напрямки можливого розвитку цього виробництва. Перший з них полягає в тому, що внаслідок збереження сутності сучасного способу процес здійснюють під тиском. Другий напрямок передбачає заміну повітря киснем і здійснення процесу за циклічною схемою за атмосферного чи підвищеного тиску. Який з цих напрямків є найбільш раціональним, можна установити тільки на основі досвіду роботи промислових установок, однак орієнтовне уявлення дає порівняння основних показників, що характеризують кожний з зазначених напрямків.

Опубліковані деякі дані про роботу тільки однієї промислової установки, що працює за тиском 0,55 МПа. Схема роботи цієї установки заснована на

існуючому способі з введенням окремих удосконалень непринципового характеру. Інших даних про роботу аналогічних промислових установок, що працюють під тиском, немає. Є відомості лише про проведення дослідницьких робіт у цьому напрямку, опубліковано кілька патентів. Таким чином, незважаючи на те, що описана установка працює досить давно (з 1972 р.), цей досвід не одержав поширення, очевидно, з економічних розумінь.

Слід зазначити, що застосування тиску не усуває дуже значні недоліки існуючого способу, одним з яких є низький ступінь використання тепла, що виділяється в процесі (не вище 60 %). Інша частина тепла не тільки не використовується, але на його виділення з процесу затрачається додаткова енергія у вигляді охолоджуючої води; під час цього звичайно застосовують громіздкі зрошувальні холодильники з низьким коефіцієнтом теплопередачі, а відведення тепла здійснюється за малої різниці температур. Між тим повне використання тепла, що виділяється, дозволило б одержати додатково близько 0,5 т енергетичної пари на кожному тону продукційної кислоти.

Низький ступінь використання тепла в існуючому способі пояснюється наступним. Тепло утворення парів сульфатної кислоти і їхньої конденсації виділяється в результаті протікання послідовних екзотермічних реакцій (рівняння 8.2) в інтервалі 200 – 400 °С. Для використання цього тепла в суху газову суміш (яка утворюється в існуючому способі) необхідно ввести пари води, а потім під час охолодження газу виділити сульфатну кислоту шляхом конденсації. Однак забезпечення достатньо високого ступеня конденсації, за якої гази, що відходять, можна було б вивести в атмосферу без спеціального очищення, зв'язано з великими матеріальними витратами і не може бути рекомендоване для практичного здійснення. Тому методом конденсації підвищити ступінь використання тепла в існуючому способі з одержанням енергетичної пари не представляється можливим.

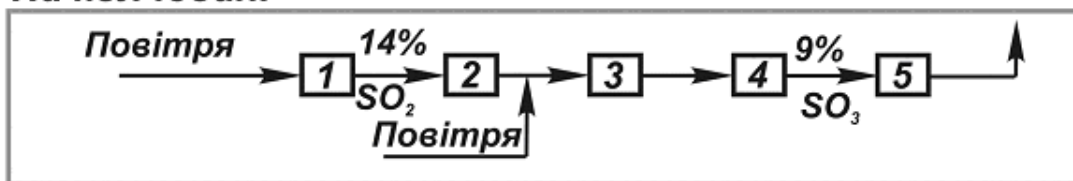
Під час роботи під тиском об'єм хвостових газів такий же, як і в існуючій схемі (близько 2000 м<sup>3</sup>/т), отже, викид шкідливих домішок в атмосферу досить великий. Крім того апаратура, що працює під тиском, повинна відповідати високим вимогам у відношенні герметичності і захисту від корозії (особливо великих труднощів варто очікувати під час експлуатації насосів, холодильників кислоти й ін.).

Застосування кисню у виробництві сульфатної кислоти може бути здійснене за різними схемами (рис. 8.8).

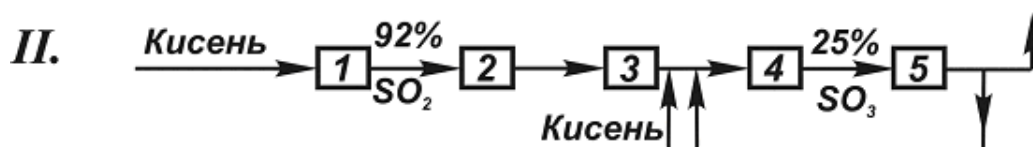
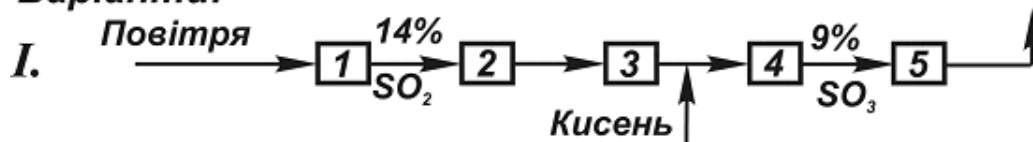
За варіантом I сірковмісну сировину обпалюють у повітрі. До отриманого концентрованого газу (14 % SO<sub>2</sub>) у контактному відділенні замість повітря додають технологічний кисень (95 % O<sub>2</sub>). Це найменш ефективний, але найбільш простий варіант; для його впровадження не потрібні спеціальні дослідження – необхідно мати лише джерело кисню і деяке додаткове устаткування в контактному відділенні. За варіантом I забезпечується підвищення концентрації SO<sub>2</sub> у газі в сушильному, контактному й абсорбційному відділеннях з 9 % (вміст у суміші, що застосовується в даний

час) до 13 %, тобто на 45 %. Приблизно так само збільшується продуктивність основного устаткування перерахованих відділень сульфатнокислотної системи.

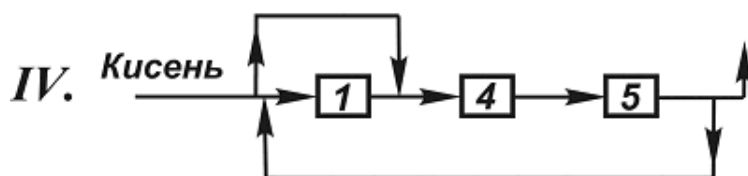
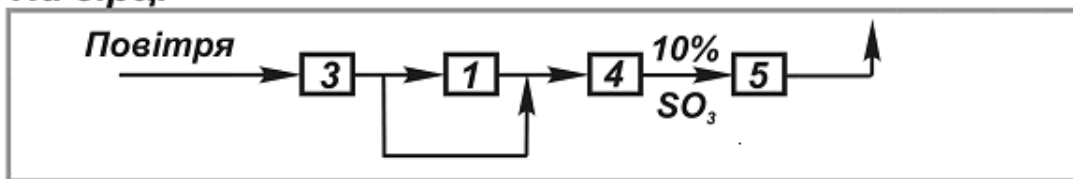
### На колчедані



### Варіанти:



### На сірці



1 – грубе відділення; 2 – промивне відділення; 3 – сушильне відділення; 4 – контактне відділення; 5 – абсорбційне відділення.

Рис. 8.8 – Варіанти використання кисню у виробництві контактної сульфатної кислоти

У варіанті II повітря цілком замінене киснем як при випалюванні сировини, так і в процесі окиснення  $SO_2$  на каталізаторі. Цей варіант перспективний, оскільки він забезпечує високу інтенсивність виробництва сульфатної кислоти.

Найбільша ефективність від застосування кисню досягається під час роботи на сірці. Тут становить інтерес варіант IV – циклічний процес, за яким



можливо практично повне використання тепла хімічних реакцій і створення високоефективної енерготехнологічної схеми.

Внаслідок здійснення циклічної схеми і використання малого числа апаратів істотно полегшується проведення процесу під тиском, тому що підвищується інтенсивність апаратури, представляється можливість створення автоматизованого виробництва, де контроль і регулювання процесу можна вести без особистої участі обслуговуючого персоналу (цех-автомат). Достоїнством виробництва сульфатної кислоти з використанням кисню є також скорочення об'єму газів, що відходять, у 40 – 50 разів і зменшення викидів шкідливих домішок в атмосферу.

На одержання кисню з повітря затрачається енергія. Однак можна одержати додаткову кількість енергетичної пари. Внаслідок здійснення подібної схеми знижуються енерговитрати на одержання охолоджуючої води, що компенсує витрати енергії на виробництво кисню.

Крім того, у даний час в процесі добування кисню з повітря всі матеріальні й енергетичні витрати відносяться лише на кисень; між тим одночасно з киснем одержують 99 % азот (об'єм якого в чотири рази більше об'єму кисню), аргон, криптон, ксенон і інші домішки, які містяться в повітрі. Надалі ці продукти знайдуть практичне застосування, що дозволить знизити вартість кисню і витрати енергії на його одержання. (Велика потреба в азоті в сільському господарстві, тому що в атмосфері азоту овочі і фрукти зберігають свою свіжість протягом тривалого часу).

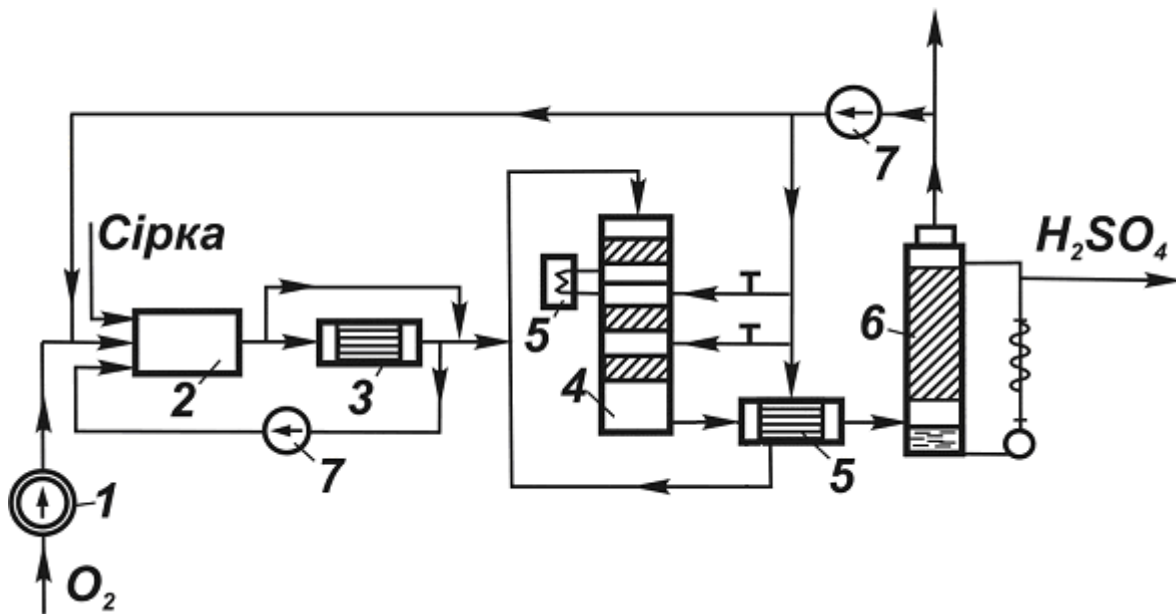
Є підстави очікувати, що в найближчі роки кисень буде отриманий як побічний продукт у водневій енергетиці. З огляду на велику потребу у водні, можна припустити, що вартість такого кисню буде нижче вартості його під час одержання з повітря.

На рис. 8.9. представлений один з можливих варіантів циклічної схеми виробництва сульфатної кислоти з сірки. У циклонну піч 2 подають технічний кисень, а також розплавлену і відфільтровану сірку. Газ, що утворюється, охолоджують у котлі-утилізаторі 3 і направляють у контактний апарат 4. Частина охолодженої газової суміші після котла-утилізатора повертається в сірчану піч для зниження температури в ній. Це дозволяє збільшити концентрацію  $SO_2$  у газі після печі.

Охолодження газу після кожного шару каталізатора відбувається в теплообміннику 5, а також за допомогою холодного газу після абсорбера 6, що додається в суміш. Після контактного апарата газ охолоджується в теплообміннику 5 і направляється в абсорбер 6, а потім нагнітачем 7 повертається в цикл – направляється в піч 2 і в контактний апарат 4 для охолодження газу після шарів контактної маси. Оскільки в технічному кисні міститься деяка кількість інертних газів, і вони накопичуються в циклі, частину циркулюючого газу безупинно виводять з циклу (продувні гази). Приведена схема може бути здійснена як за атмосферного, так і за підвищеного тиску.

В останні роки стали відомі бактеріологічні способи окиснення сірки до сірки (IV) оксиду і сульфатної кислоти. Такі процеси вже знаходять практичне застосування, наприклад, для очищення нафти і нафтопродуктів від сірки.

Бактерії переробляють присутню в нафтопродуктах сірку в  $\text{SO}_2$ .



1 – компресор; 2 – піч для випалювання сірки; 3 – котел-утилізатор; 4 – контактний апарат; 5 – теплообмінники; 6 – абсорбер; 7 – нагнітач.

Рис. 8.9 – Схема виробництва сульфатної кислоти з сірки і технічного кисню

Існують також бактерії, які сприяють відновленню сірководню,  $\text{SO}_2$ , сульфідів і інших сірковмісних продуктів до елементарної сірки. Особливий практичний інтерес представляють результати промислових досліджень з бактеріологічного перетворення в елементарну сірку домішок виробничих стічних вод. У цьому випадку одночасно з виділенням сірки досягається очищення стічних вод.

Результати наукових досліджень дають підставу сподіватися, що в недалекому майбутньому бактеріологічні методи одержання сірки,  $\text{SO}_2$  і  $\text{H}_2\text{SO}_4$  знайдуть широке застосування, тому що ці методи дуже прості і недорогі: внаслідок створення сприятливих умов бактерії тривалий час можуть зберігати життєдіяльність. Як приклад можна привести наступний бактеріологічний метод очищення топкових і інших хвостових газів від  $\text{SO}_2$ .

Топкові гази ТЕЦ (або інші газів) надходять у градирню – порожню чи з насадкою башту, зрошувану водою. Після виходу з башти рідину збирають у великій відкритій водоймі, де бактерії переробляють розчинений  $\text{SO}_2$  у сірку, яка осаджується на дно або спливає на поверхню води і періодично видаляється. Вода, що звільнена від  $\text{SO}_2$ , із протилежної сторони водойми насосом знову подається на башту.

Живильним середовищем для бактерій можуть служити органічні речовини, що містяться в топкових газах або уводяться спеціально в стічні води.

Під час вивчення перспектив розвитку виробництва сульфатної кислоти

важливо вирішити питання про раціональне використання сірководню, виділюваного під час перероблення нафти й очищення природного газу, тому що є досить багато таких родовищ з великим вмістом сірки.

Сірководень можна переробляти або в сульфатну кислоту безпосередньо на місці одержання сірководню, або в сірку, яку можна транспортувати на підприємства, розташовані поблизу споживачів кислоти. Переробка сірководню в сульфатну кислоту здійснюється методом мокрого каталізу, що оформлений на основі простої, добре освоєної схеми. Собівартість одержуваної кислоти дуже невисока. Однак велика вартість перевезення її в цистернах, тому кількість сірководню, що переробляється безпосередньо в сульфатну кислоту, обмежена потребою підприємств, розташованих поблизу джерел сірководню.

Сумарні капітальні вкладення та експлуатаційні витрати на перероблення сірководню спочатку до сірки, а потім від сірки до сульфатної кислоти великі, але вартість транспортування сірки (якщо її віднести до 1 т сульфатної кислоти) у 6 разів нижче, ніж перевезення сульфатної кислоти. Отже, вибір способу перероблення сірководню визначається економічними міркуваннями.

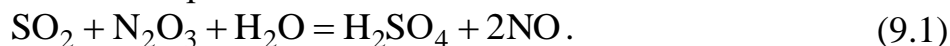
### **Контрольні запитання**

1. Охарактеризувати схему виробництва сульфатної кислоти з сірки під тиском 2,8 МПа.
2. Схема одержання сульфатної кислоти з сірководню методом мокрого каталізу.
3. Переробка твердих відходів (гіпсу та фосфогіпсу) у сульфатну кислоту.
4. Схема виробництва сульфатної кислоти з колчедану методом сухого очищення "СО".
5. Очищення топкових газів ТЕЦ з одержанням сульфатної кислоти.
6. Одержання сульфатної кислоти з відпрацьованих кислот.
7. Перспективні методи одержання сульфатної кислоти: використання кисню, біохімічні методи та ін.

## 9 ВИРОБНИЦТВО СУЛЬФАТНОЇ КИСЛОТИ НІТРОЗНИМ МЕТОДОМ

### 9.1 Фізико-хімічні основи і технологія процесу

Сутність нітрозного методу полягає в тому, що випалювальний газ після очищення від пилу обробляють сульфатною кислотою, у якій розчинені азоту оксиди, так звану нітросою. Сірки (IV) оксид поглинається нітросою і потім окислюється азоту оксидами за реакцією:



Утворений азоту (II) оксид NO погано розчиняється у нітросі і тому виділяється з неї, а потім частково окислюється киснем у газовій фазі до азоту (IV) оксиду  $\text{NO}_2$ . Суміш азоту оксидів NO і  $\text{NO}_2$  знову поглинається сульфатною кислотою і т. д. Азоту оксиди, власне кажучи, не витрачаються в нітрозному процесі, а повертаються у виробничий цикл. Однак унаслідок неповного поглинання сульфатною кислотою вони частково виносяться газами, що відходять; це складає неповернуті втрати оксидів.

Процес виробництва сульфатної кислоти нітрозним методом складається з наступних стадій:

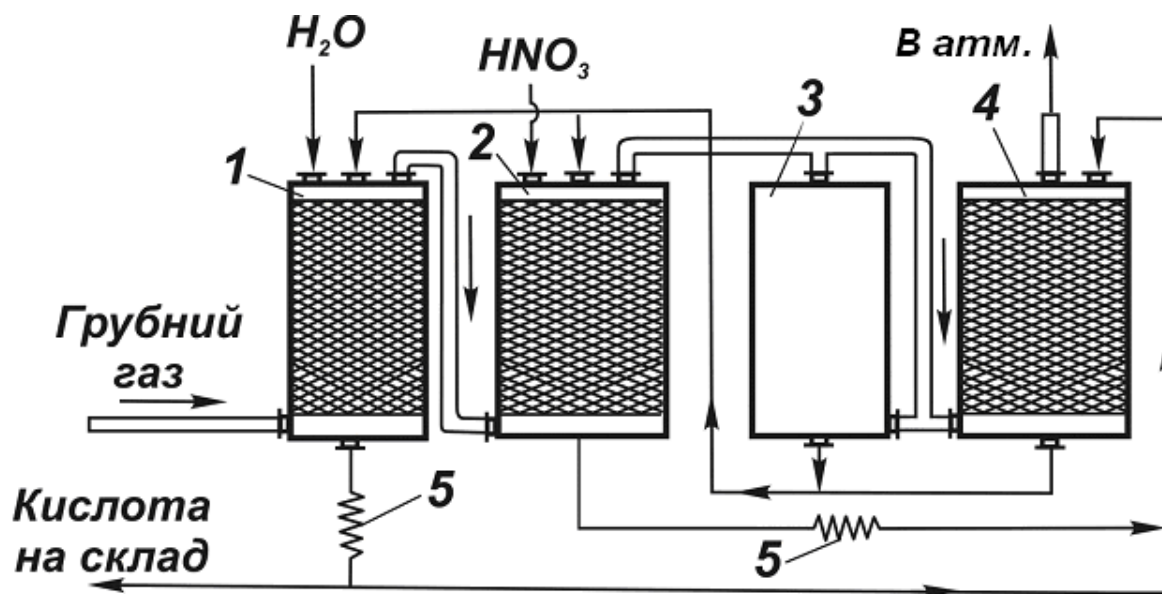
1. Одержання  $\text{SO}_2$ .
2. Поглинання  $\text{SO}_2$  нітросою.
3. Окиснення  $\text{SO}_2$  нітросою.
4. Звільнення нітроси від азоту оксидів (денітрація).
5. Окиснення NO, що виділився з нітроси, киснем у газовій фазі.
6. Поглинання азоту оксидів сульфатною кислотою.

Раніш нітрозний процес здійснювали у свинцевих камерах, тому він називався камерним способом. В даний час цей спосіб, як малопродуктивний, не використовується. Замість нього застосовують баштовий спосіб, за яким всі основні і проміжні процеси перероблення  $\text{SO}_2$  протікають не в камерах, а у баштах, заповнених насадкою і зрошуваних сульфатною кислотою.

На рис. 9.1 зображена принципова схема виробництва сульфатної кислоти баштовим способом. Перша башта, у яку надходить гарячий випалювальний газ, призначена для виділення азоту оксидів зі зрошуючої кислоти. Цей процес називають денітрацією сульфатної кислоти, а башта 1 зветься денітраційною. Біля однієї третини денітраційної кислоти, що відходить з цієї башти, передають на склад як готову продукцію, а інша кількість надходить на зрошення останньої башти 4.

Денітраційна башта зрошується невеликою кількістю сульфатної кислоти, тому кислота в ній сильно нагрівається, що сприяє виділенню азоту оксидів. Одночасно з денітрацією кислоти у башті 1 сірки (IV) оксид частково абсорбується сульфатною кислотою й окислюється азоту оксидами. За характером процесів, що протікають, першу башту можна схематично розділити на три зони. У нижній зоні відбувається розпарювання сульфатної кислоти з виділенням водяної пари в газову фазу. У середній зоні азоту оксиди виділяються з нітроси в результаті найбільшого її розведення, а у верхній зоні

конденсуються пари води, що надходять знизу, і, отже, відбувається розведення нітроси і часткове окислювання  $\text{SO}_2$ , що в ній був розчинений.



1 – денітраційна башта; 2 – продукційна башта; 3 – окислювальна башта; 4 – абсорбційна башта; 5 – холодильники кислоти.

Рис. 9.1 1 – 1 Принципова схема баштової системи

Чіткого розподілу процесів по зонах провести не можна, тому що частково вони сполучаються один з одним. Крім цих процесів у першій башті з газу уловлюються залишки пилу, поглинаються арсенистий ангідрид і селену (IV) оксид, конденсуються пари сульфатної кислоти, що утворюється з  $\text{SO}_3$  випалювального газу та інше. Туман сульфатної кислоти лише частково поглинається в першій башті. Значна частина його надходить у наступні башти системи, де внаслідок великої сумарної поверхні часток туману він впливає на процеси, що протікають у баштах.

Готову продукцію в баштових системах відводять тільки з денітраційної башти, де майже цілком уловлюються всі домішки випалювального газу. Тому баштова кислота забруднена арсеном, селеном, огарковим пилом та іншими домішками.

Основне призначення другої башти – абсорбція сірки (IV) оксиду з випалювального газу сульфатною кислотою й окиснення  $\text{SO}_2$  нітросою. У цій башті утворюється більша частина сульфатної кислоти (70 – 80 % усієї продукції), тому її часто називають продукційною баштою. Процес утворення кислоти протікає по всій висоті башти 2, однак основна кількість  $\text{SO}_2$  окислюється в її нижній частині, де створюються умови, найбільш сприятливі для цього процесу. Азоту оксиди, що виділяються з нітроси в процесі окиснення  $\text{SO}_2$ , частково поглинаються у верхній частині башти, зрошуючою її нітросою, але значна частина оксидів надходить разом з газовим потоком в окислювальну башту 3. Тут окислюється така кількість азоту оксиду, яка

необхідна для того, щоб співвідношення між NO і NO<sub>2</sub> відповідало утворенню N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; у такому вигляді азоту оксиди найбільш повно поглинаються в абсорбційних баштах.

У башті 3 NO окислюється киснем, що міститься в газі. Ступінь його окиснення регулюють, пропускаючи частину газу по обвідному газопроводу поза баштою (байпас). З окислювальної башти газ надходить у башту 4, де азоту оксиди поглинаються сульфатною кислотою, що зрошує її; цю башту називають абсорбційною або поглинальною.

В процесі охолодження випалювального газу та утворення сульфатної кислоти виділяється велика кількість тепла, тому в денітраційній і продукційній баштах зрошуюча кислота нагрівається і перед поверненням на зрошення її приходиться охолоджувати. Для цього встановлені холодильники 5. В процесі виробництва баштової кислоти неминучі втрати азоту оксидів з хвостовими газами, з продукційною кислотою та інше. Для поповнення цих втрат у денітраційну башту 1 і продукційну башту 2 подають азотну кислоту. Вода, яка необхідна для утворення сульфатної кислоти, також додається в ці башти.

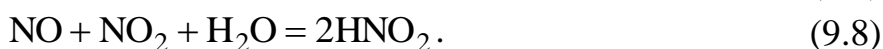
**Окиснення SO<sub>2</sub> нітрозою.** Існує багато теорій процесу окиснення сірки (IV) оксиду у нітрозному способі, але жодна з них поки не одержала широкого визнання. Експериментально встановлено, що нітроза, у якій нітрозилсульфатна кислота не гідролізована, не реагує з SO<sub>2</sub>, а нітрозилсульфатна кислота і продукти її гідролізу не окисляються киснем, якщо в нітрозі 75 – 92 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Отже, сама нітрозилсульфатна кислота не окислює сірки (IV) оксиду і не зв'язує кисень. У рідкій фазі SO<sub>2</sub> окислюється продуктами гідролізу нітрозилсульфатної кислоти (зокрема, HNO<sub>2</sub>), причому активність нітрози стосовно NO<sub>2</sub> тим більше, чим вище ступінь гідролізу нітрозилсульфатної кислоти.

Найбільш імовірною можна вважати наступну схему реакцій утворення сульфатної кислоти у нітрозному процесі:

1. Поглинання газу рідиною (нітрозою) за реакціями:



2. Реакції в рідкій фазі:



3. Виділення азоту (II) оксиду з рідкої фази:



4. Окиснення азоту оксидів в газовій фазі за реакцією:



Можливість окиснення  $\text{SO}_2$  у газовій фазі не встановлена. Така реакція якщо і протікає, то в дуже незначному ступені і не робить істотного впливу на загальний процес утворення сульфатної кислоти нітрозним способом.

**Виділення азоту оксидів з нітрози (денітрація).** З кислоти, що зрошує денітраційну башту, азоту оксиди повинні бути вилучені яки можна повніше. Це необхідно для зменшення втрат азоту оксидів й одержання продукції високої якості. Тому денітрація сульфатної кислоти є важливою стадією нітрозного процесу.

Швидкість денітрації сульфатної кислоти зменшується з підвищенням її концентрації і збільшується з підвищенням температури. Зі збільшенням вмісту  $\text{SO}_2$  у газі швидкість денітрації підвищується внаслідок зростання швидкостей окиснення  $\text{SO}_2$  і утворення  $\text{NO}$ , що погано розчиняється в кислоті. З підвищенням вмісту кисню в газі процес денітрації трохи сповільнюється, тому що частина азоту оксиду окислюється в рідкій фазі; суміш азоту оксидів, що утворюється, краще розчиняється в сульфатній кислоті.

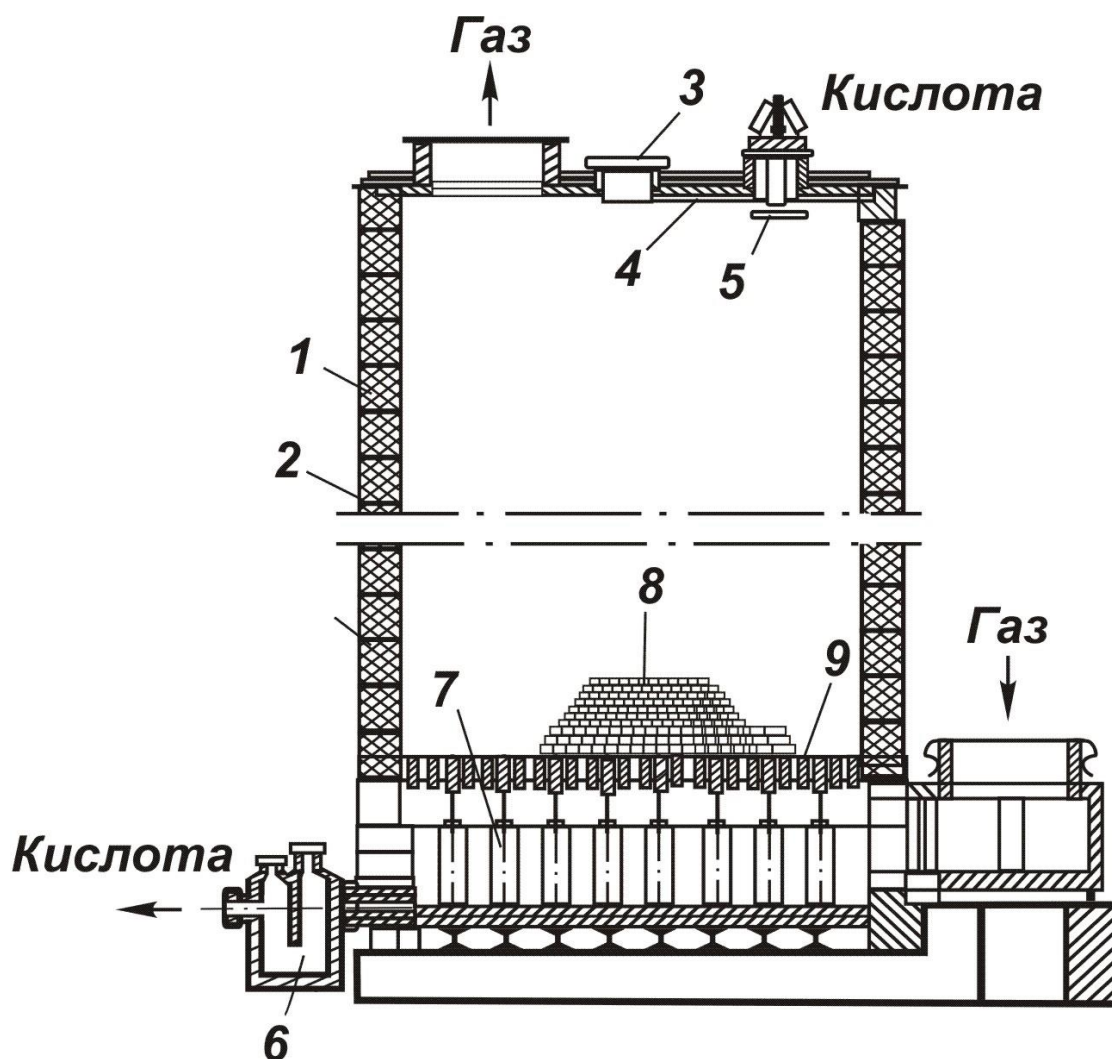
Найбільш інтенсивно процес денітрації кислоти протікає в середній зоні денітраційної башти, де відбувається найбільше розведення сульфатної кислоти. Однак у цій башті цілком не виділяються азоту оксиди з рідкої фази. Для деяких же споживачів присутність в кислоті  $\text{N}_x\text{O}_y$  неприпустима, тому вивчалася можливість виділення азоту оксидів з баштової кислоти шляхом додавання до неї реагентів, що відновлюють розчинені оксиди до  $\text{NO}$  чи до елементарного азоту. В якості таких реагентів випробували елементарну сірку, сірководень, амонію сульфат, карбамід, формалін, амідосульфонову кислоту, її солі, натрію сульфід, бісульфід, тіосульфат. Найбільш ефективними виявилися амонію сульфат, формалін, амідосульфорова кислота і карбамід, які реагують з азоту оксидами.

**Окиснення  $\text{NO}$  киснем у газовій фазі.** Азоту оксиди найкраще поглинаються сульфатною кислотою у виді рівномолярної суміші  $\text{NO}$  і  $\text{NO}_2$ . Недостатній чи занадто високий ступінь окиснення азоту оксидів (порівняно зі вмістом їх у рівномолярній суміші) знижує повноту абсорбції в поглинальних баштах і підвищує втрати їх з хвостовими газами. Тому в нітрозному процесі ступінь окиснення азоту оксидів ретельно контролюється і регулюється. Регулювання здійснюється шляхом зміни часу перебування газу в окислювальній башті або режиму роботи продукційних башт (якщо відсутня окислювальна башта) з таким розрахунком, щоб на виході газу з останньої абсорбційної башти співвідношення в ньому  $\text{NO}$  і  $\text{NO}_2$  було якнайближче до рівномолярної суміші.

## 9.2 Апаратура баштових систем

Основними апаратами баштових систем є заповнені насадкою (скрубери) башти, розміри яких у залежності від продуктивності установки різні: діаметр 4 – 14 м, висота 14 – 18 м.

Усі башти сталеві, футеровані андезитом, бештаунітом чи керамікою. На рис. 9.2 зображена сталева футерована башта, яка заповнена насадкою у вигляді кілець. Товщина футерівки в нижній частині від 300 до 450 мм, над колошниковими ґратами – від 120 до 250 мм. У денітраційній і продукційній баштах футерівка має більшу товщину, чим в інших баштах системи, тому що в них надходить газ з найбільш високою температурою. Кришки башт виконуються з армованого кислототривкого бетону. Кришки башт виконуються з армованого кислототривкого бетону.



1 – сталевий корпус; 2 – футерівка; 3 – лаз; 4 – кришка з армованого кислототривкого бетону; 5 – розпилювач; 6 – гідравлічний затвор; 7 – колонки колошникових ґрат; 8 – насадка; 9 – колошники.

Рис. 9.2 – Сталева футерована башта



Сульфатна кислота виходить з башти через гідравлічний затвор. Він являє собою герметично закриту чавунну чи сталеву футеровану коробку з перегородкою, що не доходить до дна. Башти з'єднані між собою сталевими газоходами, захищеними від корозії кислототривкою футеровкою.

**Число башт.** Процес перероблення  $\text{SO}_2$  баштовим способом складається власне з двох стадій:

1. Окиснення  $\text{SO}_2$  у розчині й одержання сульфатної кислоти.
2. Сорбція азоту оксидів з газів, що відходять.

Практично кожна з цих стадій включає ряд процесів і здійснюється в декількох баштах. Строгого розмежування процесів по баштах провести не можна, тому що в кожній башті одночасно з основними процесами протікають і побічні. Наприклад, у першій башті поряд з денітрацією сульфатної кислоти відбувається окиснення частини сірки (IV) оксиду. В другій башті одночасно протікають процеси окиснення  $\text{SO}_2$  і азоту оксидів, а також абсорбція їх зрошуючою кислотою, особливо у верхній частині башти. В абсорбційних баштах поглинання азоту оксидів супроводжується їхнім окисненням.

Баштовий процес можна проводити не тільки в п'ятьох, а в більшому чи меншому числі башт. Існують, наприклад, системи з шести, семи і навіть восьми башт. Теоретично можлива баштова система, в якій весь нітрозний процес переробки сірки (IV) оксиду буде протікати в одній башті (такі пропозиції мають місце). Зі збільшенням числа башт технологічний режим системи стає більш стійким, тому що легко усуваються окремі його порушення. Чим менше башт у системі, тим суужніше підтримувати її постійний режим роботи.

**Концентрація зрошуючої кислоти.** За державними стандартами концентрація баштової кислоти повинна бути не менше 75 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , температура кристалізації – 51 °С, що виключає можливість її замерзання.

Баштові заводи можуть випускати більш концентровану кислоту, яка задовольняла б за якістю широке коло споживачів. Однак з підвищенням концентрації  $\text{H}_2\text{SO}_4$  у першій башті (денітраторі) погіршується ступінь денітрації кислоти, а в продукційних баштах зменшується швидкість окиснення  $\text{SO}_2$  і т. д.

Зрошення башт кислотою зниженої концентрації (менше 75 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) недоцільно внаслідок погіршення умов абсорбції азоту оксидів і збільшення їхніх втрат. Крім того, кислота концентрацією нижче 75 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  викликає посилену корозію сталевих і чавунних апаратури.

На деяких заводах для одержання більш концентрованої кислоти денітраційну башту зрошують меншою кількістю рідини, внаслідок чого вона нагрівається гарячим випалювальним газом і випаровується до концентрації 90 – 91 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Однак це ускладнює технологічний процес, і тому практикується лише в особливих випадках.

**Температура і нітрозність зрошуючої кислоти.** Чим вище температура і нітрозність кислоти, тим більше швидкість абсорбції сірки (IV) оксиду

нітрозою. Тому в продукційних баштах доцільно підтримувати як можна високі температуру і нітрозність зрошуючої кислоти. Однак в продукційні башти надходить кислота з абсорбційних башт (дивись рис. 9.1), у яких з підвищенням температури і нітрозності погіршується поглинання азоту оксидів. У зв'язку з цим в баштовому процесі варто підбирати оптимальні температуру і нітрозність зрошуючої кислоти.

Треба щоб температура кислоти, яка зрошує останню абсорбційну башту, була найнижчою; вона визначається температурою охолоджуючої води в зрошувальних холодильниках. За нормами технологічного режиму температура кислоти, що зрошує останню башту системи, не повинна перевищувати 40 °С. Внаслідок цього створюються оптимальні умови для абсорбції азоту оксидів, а низька температура кислоти, яка надходить з останньої абсорбційної башти, впливає на температурний режим продукційних башт незначно.

Кислота, що надходить до першої абсорбційної башти, має температуру 45 – 55 °С. Завдяки виділенню тепла в процесі абсорбції азоту оксидів і конденсації парів води кислота нагрівається на 15 – 20 °С, і виходить з башти за температури 60 – 75 °С. Далі вона йде на зрошення денітратора та продукційних башт. Температура кислоти, що виходить з денітраційної башти, залежить головним чином від концентрації в ній  $H_2SO_4$  і від температури випалювального газу, подаваного в денітратор. Чим вище ця температура, тим повніше денітрується сульфатна кислота і тим більше виходить кислоти, вільної від азоту оксидів, що має істотне значення для роботи останньої абсорбційної башти.

Нітрозність кислоти, що зрошує продукційні башти, повинна забезпечувати практично повну переробку сірки (IV) оксиду в сульфатну кислоту: вміст  $SO_2$  у газі, що виходить з останньої продукційної башти, не повинен перевищувати 0,1 %. З підвищенням нітрозності зрошуючої кислоти інтенсивність перероблення  $SO_2$  у баштах зростає, тому в сучасних баштових системах нітрозність кислоти, що зрошує продукційні башти, досягає 15 – 16 % (у перерахуванні на  $HNO_3$ ).

### 9.3 Допоміжне устаткування

Основні апарати сульфатнокислотних заводів звичайно забезпечуються допоміжним устаткуванням, що у значній мірі впливає на ефективність роботи установок.

**Нагнітачі (газодувки).** Для переміщення газу служать нагнітачі або так звані газодувки, встановлювані в системі після сушильного відділення (під час роботи на колчедані). Газ, який надходить у газодувку, охолоджений і очищений від домішок, що могли б викликати корозію і порушити роботу нагнітача. У виробництві сульфатної кислоти з колчедану всі апарати, що розташовані до нагнітача (у грубному й очисному відділеннях), працюють за розрідження (в умовах вакууму); апарати, що розташовані в контактному й

абсорбційному відділеннях, тобто після нагнітача, знаходяться під деяким надлишковим тиском.

Звичайно для однієї системи встановлюють один робочий і один резервний нагнітач, для двох систем – два робочих та один резервний і т. д. Отже, число нагнітачів відповідає числу сульфатнокислотних систем з додаванням однієї резервної газодувки, що працює під час зупинки (на огляд чи на ремонт) якого-небудь нагнітача.

У більшості випадків нагнітачі встановлюються в спеціальному приміщенні, ізольованому від інших відділень цеху.

За конструкцією і принципом дії нагнітачі, виготовлені різними заводами, відрізняються лише деякими деталями. У середині чавунного корпусу (равлик) проходить укріплений у підшипниках сталевий вал, на який насаджене робоче колесо. Газ надходить у середину робочого колеса, стискується під час його обертання і відводиться в равлик. Засмоктування вологого атмосферного повітря в нагнітач і виділення  $SO_2$  у приміщення усуваються зі спеціального лабіринтового ущільнення. Воно з'єднане з равликом перепускною трубою, по якій у лабіринтове ущільнення подається невелика кількість газу, що зменшує підсмоктування повітря. На перепускній трубі встановлений манометр, за його показниками регулюється ступінь відкривання крана на цій трубі.

**Насоси.** Для зрошення башт і абсорберів у сульфатнокислотних системах приходиться перекачувати велику кількість кислоти. Зрошуючу кислоту треба подавати безупинно і рівномірно, перебої в її подачі приводять до порушення технологічного режиму, що зовсім неприпустимо.

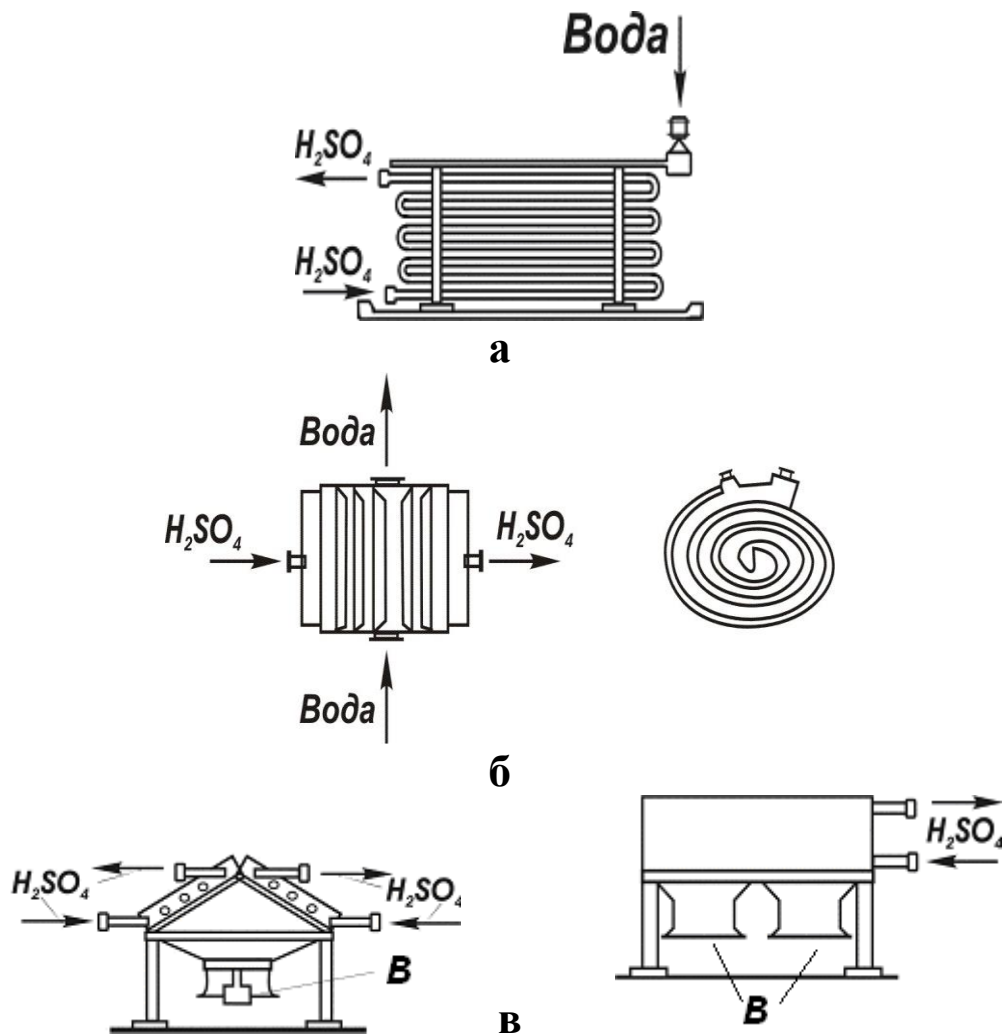
Кислоту перекачують відцентровими насосами різної конструкції. Пристрій такого насосу досить простий. У середині закритого корпусу обертається робоче колесо з лопатями. Рідина, потрапляючи на ці лопаті в центрі колеса, відкидається до стінок корпусу відцентровою силою. Внаслідок цього утворюється тиск, що виштовхує рідину в нагнітальний трубопровід. Цей тиск пропорційний діаметру робочого колеса і квадрату числа його оборотів.

**Холодильники кислоти.** В процесі одержання сульфатної кислоти виділяється значна кількість тепла, раціональне використання і відведення якого має важливе значення у виробничих умовах. Температурний режим основних ділянок контактного і нітрозного процесів визначається роботою холодильників кислоти.

У промисловості застосовуються різноманітні холодильники кислоти: заглибні, зрошувальні, спіральні, трубчасті, повітряні й ін. Заглибні холодильники поступово витісняються зрошувальними і спіральними, бо вони зручні і забезпечують більш високий коефіцієнт теплопередачі. Широке застосування знаходять також повітряні холодильники, які виключають використання охолоджуючої води, що має велике практичне значення.

Найважливішою характеристикою холодильників кислоти є коефіцієнт теплопередачі; чим він вище, тим менше розміри апарата. Під час вибору типу холодильника враховується концентрація і температура кислоти (тому що від цього залежить корозійна стійкість матеріалу), наявність твердих домішок, які можуть осаджуватися на охолоджуваній поверхні.

На рис. 9.3 наведено найбільш розповсюджені типи холодильників кислоти.



а – зрошувальний; б – спіральний; в – повітряний; в – повітряний вентилятор.  
 Рис. 9.3 – Схеми холодильників кислоти

Зрошувальний холодильник (а) складається з ряду горизонтальних труб; над кожним рядом розташований розподільник води, з якого охолоджуюча вода ллється на теплообмінні трубки і далі стікає в піддон холодильника. Гаряча кислота надходить у нижній колектор, розподіляється на рівнобіжні потоки по трубах, охолоджується в них і виходить з холодильника через верхній колектор.

Зрошувальні холодильники прості, надійні в роботі, легко ремонтуються і можуть застосовуватися для охолодження всіх кислот, що циркулюють у сульфатнокислотних установках. Це забезпечується застосуванням відповідних матеріалів для виготовлення труб. Наприклад, холодильники промивних башт виготовляються з антегміту або свинцю, холодильники для охолодження олеуму – з вуглецевої сталі, холодильники сушильних кислот і моногідрату – з сірого чавуну або кислототривких сталей X18H10T, X17H13M2T та інше. Останні доцільно застосовувати в установках, що виробляють чисті сорти сульфатної кислоти.

Недоліком зрошувальних холодильників є неповне використання охолоджуючої води. З'ясовується це тим, що значна частина води, яка надходить зі зрошувального пристрою, стікає в піддон, минаючи труби холодильника. Інший істотний недолік полягає в наявності умов для пароутворення. Розташування зрошувальних холодильників усередині приміщення сприяє сильній зволоженості повітряного середовища, установка ж холодильників поза приміщенням приводить у зимовий час до замерзання води в зрошувальних пристроях і ускладнює ремонт апаратів.

Велике поширення для охолодження олеуму здобув вертикальний кожухотрубчастий плівковий холодильник. Він складається зі сталевих суцільнотягнутих труб, які ввальцьовані у трубні ґрати і ув'язнені у сталевому кожусі. Олеум рухається в міжтрубному просторі, вода – по трубам.

Найбільш проста конструкція спірального холодильника (рис. 9.3, б). Він складається з двох спіральних каналів, по одному з них рухається кислота, по іншому – вода; зазор між спіралями 10 – 20 мм. Холодильники виконують зі сталевих листів або зі спеціальної сталі товщиною 5 мм. У торцеві частини холодильника закладається пруток діаметром 10 – 20 мм і заварюється спеціальними електродами.

Спіральні холодильники успішно застосовуються для охолодження сушильної кислоти, моногідрату, олеуму і нітрозної кислоти баштових систем. Ці холодильники компактні, забезпечують високий коефіцієнт теплопередачі за мінімальної витрати води. До недоліків спіральних холодильників відносяться: значні труднощі ремонтування, необхідність періодичного очищення каналів і застосування відфільтрованої води.

Повітряні холодильники (рис. 9.3, в) прості за пристроєм, дешеві, не утворюють труднощів в процесі ремонтування та експлуатації, але мають низький коефіцієнт теплопередачі. Крім того, вони потребують додаткових витрат на електроенергію для живлення повітряних вентиляторів 5.

**Циркуляційні збірники.** Кислота, що впливає з башт, надходить у збірники, з яких насосами знову подається на зрошення. Збірники кислоти – це сталеві, футеровані, частіше всього циліндричні горизонтальні баки. Розміри збірників дуже різні і залежать від продуктивності сульфатнокислотної системи. Об'єм циркуляційних збірників повинний бути розрахований на прийом усієї кількості кислоти, що може вилетіти з башт під час несподіваного припинення подачі електроенергії.

У збірнику сушильної башти відбувається змішання її власної кислоти з моногідратом, що подається з абсорбційного відділення; олеум, що впливає з абсорбера, розбавляється моногідратом, а моногідрат – сушильною кислотою або водою. В усіх випадках кислоти, що змішуються, треба ретельно перемішувати.

**Насадка башт.** Для створення тісного контакту газу з рідиною башти заповнюють насадкою з добре розвиненою поверхнею, а в порожніх баштах тонко розпилюють зрошуючу рідину. У насадковій башті газ стикається з рідиною на змоченій поверхні насадки, у порожніх баштах – із дрібними краплями рідини.

Ефективність роботи башт у значній мірі залежить від типу насадки, способу її укладання або від ступеня і рівномірності розпилення рідини у баштах без насадки. Застосовуються насадки різноманітних форм, причому вибір форми визначається специфічними умовами процесу в кожному конкретному випадку.

До основних показників, що характеризують якість насадки, відносяться:

- питома поверхня – поверхня 1 м<sup>3</sup> насадки (м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>);
- вільний об'єм – частина об'єму 1 м<sup>3</sup> насадки, через яку може проходити газ (м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>); цей показник визначає гідравлічний опір насадки;
- насипна густина (кг/м<sup>3</sup>);
- кислототривкість;
- вартість.

Насадка другої промивної башти в контактних системах, у денітраційній і концентраційній баштах повинна бути досить термостійкою, тому що у виробничих умовах можливе короточасне припинення подачі зрошуючої кислоти і сильне нагрівання насадки гарячим випалювальним газом; звичайно в ці башти завантажують порцелянову насадку. В усіх випадках перебоїв у зрошенні башт (навіть короточасних) необхідно негайно припинити надходження у башту гарячого газу.

У сульфатнокислотних системах найбільш широко застосовують дешеві і нескладні у виготовленні кільцеві насадки з кераміки і порцеляни, що володіють великою питомою поверхнею.

Частіше застосовуються кільця розміром 50 × 50 × 5 і 80 × 80 × 8 мм. Щоб насадка не провалювалася через отвори колошникових ґрат, спочатку укладають шар кілець розміром 120 × 120 × 12 мм, потім кільця розміром 100 × 100 × 10 мм, а поверх них більш дрібні кільця – розміром 80 × 80 × 8 мм і 50 × 50 × 5 мм.

### **Контрольні запитання**

1. Фізико-хімічні основи поглинання сірчистого газу нітрозою.
2. Принципова схема баштової системи одержання сульфатної кислоти.
3. Конструкція та принципи роботи баштових систем.
4. Визначити недоліки та переваги баштової системи порівняно з контактною.
5. Охарактеризувати властивості баштової сульфатної кислоти і визначити галузі її використання.

## 10 АВТОМАТИЗАЦІЯ ТА ЕНЕРГОТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА

### 10.1 Автоматизація виробництва сульфатної кислоти

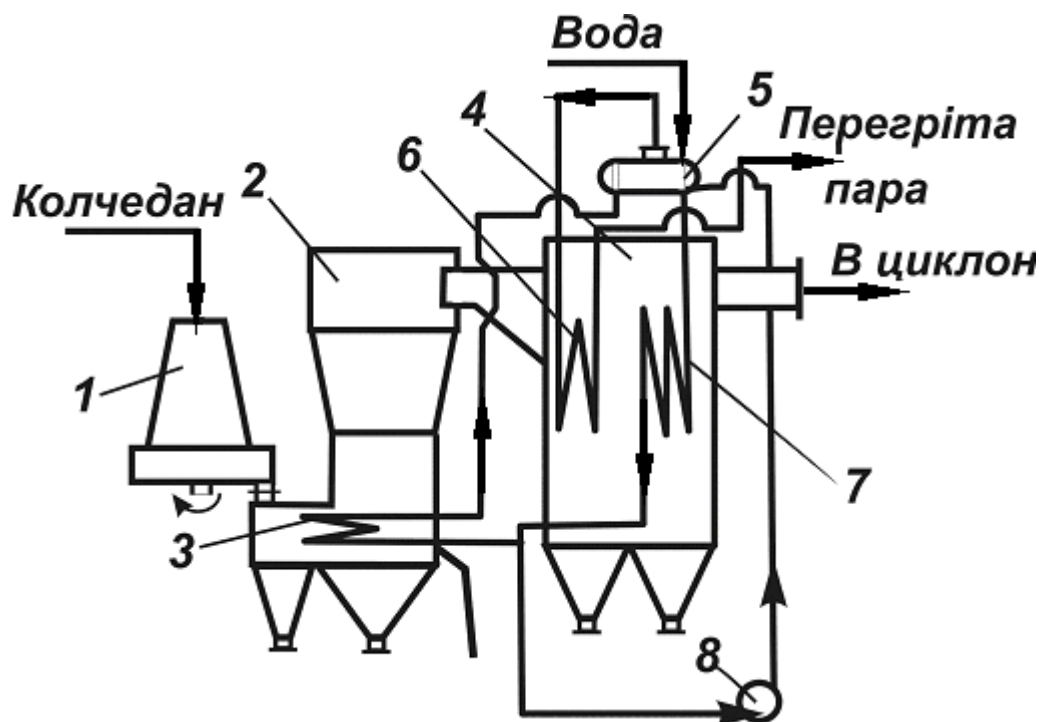
Сульфатнокислотні заводи мають давню історію, ретельно досліджені як теоретично, так і практично, являються безперервними виробництвами великої потужності. Тому на цей час вони мають високий рівень автоматизації. На підприємствах забезпечується не тільки автоматичний контроль і регулювання параметрів, а повна автоматизація всіх виробничих операцій, включаючи пуск, зупинку та виведення системи з аварійного стану. Сучасний рівень розвитку технології і автоматизації дозволяє в автоматичному режимі вимірювати тиск, температуру, склад потоків газу та рідини на всіх виробничих ділянках, підтримувати на заданому рівні режим спалювання сировини, роботу контактного відділення і абсорбційних систем, здійснювати контроль стану збірників, насосів, електрофільтрів і т. д. Широке застосування знаходить комп'ютерна техніка для керування підприємством в цілому, а також окремими його ділянками.

### 10.2 Енерготехнологія виробництва сульфатної кислоти

Майже всі реакції у технології сульфатної кислоти йдуть з виділенням теплоти. Використання її може не тільки компенсувати всі енергетичні витрати у виробництві, але і видати частину цієї енергії як додатковий продукт зі своєю вартістю. Отже, одержання пари та електроенергії роблять виробництво сульфатної кислоти енерготехнологічним. На сучасних підприємствах у процесах, де виділяється найбільше теплоти, встановлюють котли-утилізатори. Так, під час спалювання сірковмісної сировини використовують агрегати, в яких піч випалювання з'єднана з потужним котлом-утилізатором. Їх навіть називають часто за функціональними характеристиками, наприклад, СЕТА-Ц-300, тобто сумісний енерготехнологічний агрегат для циклонної печі (спалювання сірки). Цифри визначають продуктивність установки за сировиною (т/добу). Під час випалювання колчедану в печах КШ використовують газотрубчасті котли-утилізатори (ГТКУ) або водотрубчасті (ВТКУ) різної продуктивності в залежності від потужності печі.

Котли-утилізатори різних типів в основі своєї дії мають єдині принципи, а несхожість відноситься до конструктивних особливостей, які залежать від сировини, потужності установки та інше. На рис. 10.1 наведена схема такого агрегату для спалювання колчедану в печі КШ. Здрібнений колчедан через бункер-живильник тарілчастого типу 1 надходить у киплячий шар печі 2, де встановлені охолоджуючі елементи котла-утилізатора 3. Всі елементи котла розташовані в каркасі 4 з жаротривкої цегли з внутрішніми перегородками, які перетинають простір вертикально, залишаючи внизу (або вверху) відкритою частину газоходу. Таким чином, газ після печі КШ проходить нібито по синусоїді між перегородками, що робить його шлях значно довгим і не збільшує габаритів установки.

Зверху на каркасі встановлений барабан котла 5 (його іноді називають парозбірником або паросепаратором). В нього безперервно подають очищену, пом'якшену живильну воду, яку попередньо підігрівають до 150 – 180 °С. Однак цю воду відносно до всієї системи вважають "холодною".



1 – бункер-живильник; 2 – піч КШ; 3 – охолоджуючі елементи; 4 – котел-утилізатор; 5 – барабан-сепаратор; 6 – пароперегрівач; 7 – водогрійні трубки; 8 – циркуляційний насос.

Рис. 10.1 – Схема установки котла-утилізатора

"Холодна" вода має саму високу густину, що спонукає її рухатись вниз у водогрійні трубки котла-утилізатора 7 і далі в охолоджуючі елементи 3, що розташовані в киплячому шарі печі КШ. За рахунок теплоти спалювання колчедану вода перетворюється в паро-рідинну емульсію, густина якої набагато менше, ніж у "холодної" води. Тому утворена пароводяна суміш піднімається в барабан котла, де з неї виділяється насичена пара. Таким чином, циркуляція води в установці здійснюється без примушення за рахунок різниці між густиною "холодної" води і парової емульсії. Насос 8 включається лише під час пуску та зупинення системи. Водяну пару, що виділилася в барабані котла, направляють в пароперегрівач 6, який встановлюють завжди в самій гарячій частині газоходу, тобто безпосередньо на виході газу з печі КШ. Після чого перегріту пару направляють на потребу свого виробництва або стороннім споживачам.

Утилізація тепла газів в процесі випалювання флотаційного колчедану характеризується такими показниками: температура газу на вході (850 – 1050 °С), на виході з котла-утилізатора (430 – 450 °С); з 1 тони колчедану одержують 1,4 т насиченої пари (тиск 4 МПа, температура 250 °С) або 1,2 т перегрітої пари



(тиск 4 МПа, температура 440 °С). Під час спалювання сірки показники змінюються незначно: так, температура газів на вході до 1100 °С, а на нових заводах одержують перегріту пару тиском 10 МПа.

### **Контрольні запитання**

1. Охарактеризувати схему роботи печі КШ для випалювання колчедану разом з котлом-утилізатором.
2. Конструкція і принцип роботи котла-утилізатора.
3. Визначити параметри енергетичної пари.
4. Визначити основні параметри, що підлягають контролю та регулюванню у виробництві сульфатної кислоти контактним методом.

## 11 ОРГАНІЗАЦІЯ ВИРОБНИЦТВА

### 11.1 Охорона праці та техніка безпеки

На сульфатнокислотному виробництві можливі випадки отруєння діоксидом сірки, оксидами азоту або туманоподібною сірчаною кислотою, іноді опікають шкіру гарячою кислотою, поверхніми апаратів, електричним струмом та інше.

Сірки (IV) оксид викликає роздратування шкіри, слизистих оболонок носа, очей і верхніх дихальних шляхів. За вмісту в повітрі  $60 \text{ мг/м}^3 \text{ SO}_2$  можливі гострі отруєння, що супроводжуються набряком легень і розширенням серця.

Для захисту від  $\text{SO}_2$  служать фільтруючі протигази. Постраждалого необхідно негайно винести на свіже повітря, дати йому кисень і внести усередину слабкий розчин соди. Під час сильних отруєннях варто застосувати штучне дихання і негайно викликати лікаря.

Сірки (VI) оксид, з'єднуючись з парами води, утворює туман сульфатної кислоти. Наявність у повітрі такого туману ускладнює дихання. Гранично припустима концентрація  $\text{SO}_3$  і  $\text{H}_2\text{SO}_4$  у повітрі робочої зони виробничих приміщень  $1 \text{ мг/м}^3$ . Внаслідок отруєння туманоподібною сульфатною кислотою варто прополоскати горло розчином соди й обережно (під наглядом лікаря) вдихати пари спирту, ефіру або хлороформу.

Азоту оксиди роздратовують легені і викликають їхній набряк. Отруєння починається з легкого роздратування дихальних шляхів (кашель). Небезпечною дозою за короткочасного впливу азоту оксидів є  $150 - 200 \text{ мг/м}^3$  (у перерахуванні на  $\text{N}_2\text{O}_3$ ); гранично припустима концентрація азоту оксидів  $5 \text{ мг/м}^3$ . Внаслідок отруєння азоту оксидами необхідно, як і у випадку отруєння  $\text{SO}_2$ , негайно винести потерпілого на свіже повітря, дати йому кисень і викликати лікаря.

Сірководень – сильнодіюча отрута. За значних концентрацій отруєння відбувається миттєво і супроводжується судорогами і втратою свідомості; смерть настає внаслідок паралічу дихальних шляхів. Гранично припустима концентрація  $\text{H}_2\text{S}$  у повітрі виробничих приміщень  $10 \text{ мг/м}^3$ .

В процесі одержання сірки (IV) оксиду з сірководню варто мати на увазі, що суміші сірководню з киснем можуть самозайматися за  $220 - 235 \text{ }^\circ\text{C}$ , а з повітрям – за  $346 - 379 \text{ }^\circ\text{C}$ . Крім того необхідно пам'ятати, що суміші сірководню з повітрям стають вибухонебезпечними за концентрації в них сірководню  $4,5 - 45,5 \%$ , тому під час пуску та експлуатації відділень спалювання  $\text{H}_2\text{S}$  повинні виконуватися особливі правила пожежної безпеки.

Сульфатна кислота сильно діє на організм людини. Внаслідок зіткнення зі шкірою вона викликає руйнування тканин. Це пояснюється її властивістю інтенсивно поглинати воду, різко збезводнюючи шкіру. Із сульфатною кислотою необхідно поводитись вкрай обережно. До роботи з нею варто

приступати тільки в справному спецодязі: сукняна куртка і штани, гумові чоботи і гумові рукавички, очі повинні бути захищені окулярами. Необхідно мати з собою протигаз.

Під час змішування сульфатної кислоти з водою треба сульфатну кислоту вливати у воду, а не навпаки. Внаслідок влучення сульфатної кислоти на тіло чи в очі варто швидко змити її струменем води, потім травмовану поверхню тіла добре змочити 5 % содовим розчином і змазати вазеліном. Надлишок води обов'язковий, тому що під час змивання кислоти невеликою кількістю води опік може підсилитися унаслідок виділення теплоти розведення і нейтралізації сульфатної кислоти розчином соди. Внаслідок сильних опіків після виконання всього зазначеного необхідно звернутися до лікаря. В цеху повинні бути встановлені бачки з чистою водою та зі слабким розчином соди.

Щоб виключити падіння працюючого в збірники чи резервуари з сульфатною кислотою, їх варто закривати кришками, а там, де це неможливо за технічних умов, ретельно обгороджувати. У контактному відділенні слід дотримуватися загальних правил роботи з сульфатною кислотою і поводження в атмосфері, забрудненій  $SO_2$  і  $SO_3$ .

Забороняється ремонтувати устаткування на ходу, а також апарати, що знаходяться під тиском кислоти, повітря або газу. Перед ремонтом апарати і трубопроводи обов'язково повинні бути промиті, просушені, а залишки кислоти нейтралізовані вапном. Заливати гідравлічні затвори, оглядати трубопроводи кислоти, а також апарати і збірники з кислотою можна тільки в захисних окулярах і гумових рукавичках.

Переносні лампи і шнури до них повинні бути ізольовані і сухі. Користатися переносними електричними лампами напругою більш 12 В забороняється. Включати і виключати електродвигуни можна тільки в справних гумових рукавичках. Ураження струмом високої напруги, що застосовується в електрофільтрах, може супроводжуватися смертельним результатом.

Для запобігання ураження електричним струмом кожен робітник у виробництві сульфатної кислоти повинен добре знати і строго дотримуватися правил техніки безпеки, зокрема: не доторкатися незахищеними руками до оголених проводів, що знаходяться під напругою, не ремонтувати без спеціальної підготовки електричне висвітлення й електродвигуни (ці роботи виконують тільки електромонтери), включати електродвигуни тільки в гумових рукавичках. Усі частини електрофільтра і трансформаторної підстанції, що можуть бути під напругою, повинні ретельно заземлюватися.

## **11.2 Організація праці і керування виробництвом**

Безперебійне постачання цеху матеріалами, паливом, водою електроенергією і т. п. є неодмінною умовою нормального ведення технологічного процесу. Апаратура, площадки, сходи та переходи в цеху повинні бути розміщені так, щоб створювалися найкращі умови для роботи і задовольнялися вимоги техніки безпеки та охорони праці.

У кожній зміні є начальник зміни, який являється прямим помічником начальника цеху. Розпорядження начальника зміни обов'язкові для всього персоналу зміни. Йому підпорядковані також майстри цеху.

Підтримка апаратури в робочому стані, забезпечення огляду і своєчасного поточного і капітального ремонту покладено на механіка цеху, що підкоряється начальнику цеху. Механік цеху керує ремонтними бригадами.

Начальнику цеху підкорені також начальник цехової лабораторії зі змінними лаборантами, завідувач з господарської частини цеху, рахівники і нормувальники. Вся організація виробництва і керування ґрунтується на принципі єдиноначальності й обов'язкової свідомої дисципліни.

### **11.3 Основні елементи виробництва**

Основними елементами являються засоби виробництва, або знаряддя праці (машини, устаткування й ін.), сировина (предмети праці) і власна праця. Знаряддя праці і сировина – пасивні елементи виробництва, а праця – активний. За правильної організації виробництва праця сполучається з мінімальною витратою сировини і максимальним використанням устаткування.

У хімічній промисловості устаткування старіє, як правило, швидше, ніж в інших галузях, що пояснюється не тільки старінням методів та конструкцій, але і фізичним зносом (унаслідок підвищеної корозійної активності середовища). У зв'язку з цим своєчасна і правильна організація ремонту устаткування сприяє успішному проведенню технологічного процесу.

У промисловості діє система планово-попереджувального ремонту, що включає капітальні і поточні ремонти. Під капітальним ремонтом мають на увазі ремонт основного устаткування цеху через визначені проміжки часу, причому він зв'язаний з повною зупинкою апаратів, машин і всього цеху. У результаті капітального ремонту працездатність апаратів чи машин цеху практично цілком відновлюється. Капітальний ремонт роблять за рахунок амортизаційних відрахувань. Поточний ремонт передбачає ремонт окремих вузлів і деталей, його проводять звичайно без зупинки підприємства.

### **11.4 Техніко-економічні питання**

Економічність – це основний показник, що характеризує ефективність хімічного виробництва, тому економічна освіта фахівців є найважливішим елементом інженерної підготовки.

Три основних показники характеризують економічну ефективність виробництва: питомі капітальні витрати, собівартість продукції і продуктивність праці. Усі ці показники тісно зв'язані між собою і залежать головним чином від продуктивності сульфатнокислотної системи (від одиничної потужності) і від техніки підприємства (технологічної схеми процесу, його апаратного оформлення й організації виробництва).

Зі збільшенням продуктивності сульфатнокислотної системи всі ці показники поліпшуються, однак можливості використання цього дуже

ефективного фактора обмежені. Відповідно до загального розвитку науки і техніки поліпшується й удосконалюється виробництво сульфатної кислоти. Це обумовлено взаємним зв'язком усіх галузей науки і техніки, що істотно впливають один на одного.

**Капітальні витрати** – це сума всіх витрат на будівництво установки або підприємства. Будівництво нової сульфатнокислотної установки вимагає великих одноразових капітальних витрат, тому бажано, щоб ці витрати були мінімальними. Разом з тим застосування нової апаратури, зробленої з більш кислототривких матеріалів, автоматичних методів контролю і регулювання зв'язано зі збільшенням капітальних витрат. Однак це забезпечує зменшення експлуатаційних витрат і зниження собівартості продукції. Тому під час проектування всі ці питання зважуються з урахуванням конкретних умов будівництва установки.

**Питомі капітальні витрати** більше відображають ефективність, чим капітальні витрати. Вони виходять від розподілу загальної вартості установки на її річну продуктивність. Так, наприклад, якщо вартість однієї контактної системи продуктивністю 360 тис. т сульфатної кислоти на рік складає 17 млн.

гривень, то питомі капітальні витрати будуть рівні  $\frac{17 \cdot 10^6}{36 \cdot 10^4} = 48,9$  гривні у рік на 1 т продукції.

Питомі капітальні витрати (у %) під час роботи контактних сульфатнокислотних систем на різній сировині істотно відрізняються (табл. 11.1)

Таблиця 11.1 – Питомі капітальні витрати

Сировина	Країна	
	Україна	США
Природна сірка	100	100
Сірководень	108	130
Гази, що відходять	167	125
Колчедан	208	200
Відпрацьовані кислоти	–	185

Найбільш низькими є витрати на одержання контактної сульфатної кислоти з природної сірки. Однак, якщо врахувати капітальні витрати на видобуток сірки, загальні питомі капітальні витрати під час роботи на сірці будуть найвищими (зростуть більш ніж у 2,5 рази). Зі збільшенням продуктивності однієї установки (однієї технологічної нитки) питомі капітальні витрати знижуються. Розподіл капітальних витрат між відділеннями сульфатнокислотного заводу приведений у таблиці 11.2.

Найважливішим показником виробництва є собівартість продукції.

**Собівартість** – грошове вираження витрат у даному підприємстві на виготовлення і збут одиниці продукції. У собівартість продукції входять усі витрати, що зроблені в процесі її виробництва. Ці витрати підрозділяються на основні виробничі і накладні витрати.

Таблиця 11.2 – Капітальні витрати (%) у відділеннях виробництва контактної сульфатної кислоти з різної сировини

Відділення	Колчедан	Хвостові гази	Сірка	Сірководень
Склад сировини	8	–	11	–
Грубне	35	–	16	20
Очисне	28	52	6	–
Контактне	13	23	28	21
Абсорбційне	10	14	26	51
Склад кислоти	6	11	13	8

До основних витрат відносяться витрати на сировину і її підготовлення (наприклад, на колчедан і його дроблення), на електроенергію, воду, пару, а також на заробітну плату виробничим робітникам.

У накладні витрати (цехові) входять: заробітна плата цехової адміністрації і службовців, витрати на охорону праці і техніку безпеки, утеплення і освітлення приміщень цеху, підтримку у робочому стані лабораторій, апаратури і допоміжного устаткування, а також ремонт його, перевірка і т. д.

**Заводська собівартість** продукції складається з загальних витрат за винятком вартості побічних продуктів.

Відношення кількості витраченої сировини, електроенергії, палива і води до кількості виробленої сульфатної кислоти називається **видатковим коефіцієнтом**. Чим менше видаткові коефіцієнти, тим нижче собівартість сульфатної кислоти.

Недотримання норм технологічного режиму приводить до великих втрат і, отже, до збільшення собівартості продукції. Так, якщо відбудеться зниження концентрації  $SO_2$  у газі на вході в контактні апарати, оптимальний температурний режим їхньої роботи порушиться і ступінь перетворення понизиться. Отже, зменшиться вироблення сульфатної кислоти і збільшиться видатковий коефіцієнт колчедану, що приведе до підвищення собівартості сульфатної кислоти.

Те ж спостерігається у випадку несправності устаткування. Наприклад, внаслідок несвоєчасного проведення планово-попереджувального ремонту може зупинитися нагнітач або насос, що подає кислоту на зрошення абсорбера. В обох випадках це приведе до зупинки виробництва і до підвищення собівартості сульфатної кислоти. Собівартість також збільшиться внаслідок несвоєчасної подачі колчедану в піч, утворення туману в абсорбері, великої вологості газу та інше. Приведені приклади показують, що будь-яке відхилення від норм технологічного режиму приводить до підвищення собівартості сульфатної кислоти.

Собівартість істотно залежить від виду сировини, що переробляється, тому що вартість сірки в різній сировині неоднакова. Наприклад, вартість 1 т сірки в колчедані в 2 рази нижче, ніж у природній сірці; вартість сірки у відхідних газах металургійної промисловості взагалі не враховується.

Вплив типу сировини на собівартість позначається також у тому, що технологічна схема і її апаратурне оформлення різні під час роботи на різній сировині. Так, внаслідок використання природної сірки відпадає необхідність промивання газу, а в процесі спалювання сірководню не потрібні промивання й сушка газу, завдяки чому зменшуються витрати на перероблення сировини.

Собівартість сульфатної кислоти залежить і від багатьох інших факторів: відстані між сульфатнокислотним заводом і джерелами сировини, вартості води, електроенергії й інше. Зі збільшенням продуктивності системи собівартість продукції знижується, тому що зменшуються амортизаційні витрати, підвищується продуктивність праці, знижуються витрати на підтримку устаткування у належному стані й т. д. Собівартість сульфатної кислоти знижується також внаслідок збільшення інтенсивності апаратури.

Важливим показником процесу виробництва сульфатної кислоти є вартість перероблення сировини. В неї включаються всі витрати за винятком вартості сировини. Вартість перероблення безупинно знижується в міру удосконалення технологічної схеми виробництва, поліпшення її апаратурного оформлення, зниження видаткових коефіцієнтів, збільшення продуктивності системи і т.д. Вартість перероблення – основний показник, що характеризує технічну оснащеність і організацію виробництва.

**Продуктивність праці** виражається кількістю продукції, що вироблюється робітником в одиницю часу, або кількістю робочого часу, затраченого на виробництво одиниці продукції. Продуктивність праці є одним з основних найважливіших показників, що характеризують досконалість хіміко-технологічного процесу. Вона сильно зростає внаслідок підвищення одиничної потужності промислових установок. Так, розрахунки і практика показують, що внаслідок збільшення потужності сульфатнокислотної системи (однієї технологічної лінії) у 2 рази продуктивність праці збільшується на 60 – 80 %. Таке співвідношення обумовлене тим, що під час впровадження механізації і автоматичного контролю та регулювання процесу немає істотної різниці в обслуговуванні великого чи малого виробничого агрегату, тому що спостереження за процесом, що протікає, ведеться за допомогою однакових приладів. Зі збільшенням розмірів апаратів витрати праці зростають лише під час ремонту цих апаратів, а також їхньому пуску і зупинення.

Отже, зі збільшенням одиничної потужності установки всі показники, що характеризують економічну ефективність виробництва, поліпшуються: знижуються питомі капітальні витрати і собівартість продукції, а продуктивність праці підвищується.

### **Контрольні запитання**

1. Охорона праці та техніка безпеки у виробництві сульфатної кислоти.
2. Основні елементи виробництва – з чого складається собівартість.
3. Організація праці і керування виробництвом сульфатної кислоти.
4. Визначити поняття капітальних і накладних витрат, продуктивності праці у економіці виробництва сульфатної кислоти.

## 12 ПРАКТИЧНІ РОЗРАХУНКИ

### 12.1 Загальні розрахунки

Розділ має за мету поглиблення знань з теоретичного курсу "Технологія сульфатної кислоти", а також надання практичних навичок студентам у рішенні інженерних завдань різної міри ускладнення.

Технологічні розрахунки, як відомо, мають в своїй основі фізико-хімічні принципи здійснення процесів і представлення їх у кількісній інтерпретації. Це обчислення параметрів хімічних реакцій – швидкостей, виходів продукції, витрат реагентів; розрахунки матеріальних і теплових потоків з наступним визначенням розмірів та кількості апаратів, коефіцієнтів витрати сировини, енергії і таке інше. Частину таких розрахунків, наприклад, теоретичне обчислення рівноваги реакцій або визначення параметрів типових апаратів студенти виконують під час вивчення загальнотехнічних дисциплін (фізичної хімії, процесів та апаратів хімічних виробництв тощо). У цьому розділі приділено найбільшу увагу матеріальним і тепловим балансам процесів на прикладах обчислення окремих елементів або повних розрахунків стадій виробництва сульфатної кислоти.

В розрахунках об'єми газів приведені до нормальних умов (273 К, 101,3 кПа), якщо окремо не вказані параметри газу. Це стосується всіх величин, до яких входить об'єм газу – об'ємна теплоємність, об'ємна швидкість та інше. Там, де нема спеціальної примітки, склад газу приведено в об'ємних, а твердих речовин та рідини – у масових відсотках.

Сульфатна кислота має типові властивості сильних кислот, а також володіє окислювальною, водовіднімаючою та сульфіруючою дією. Згідно державних стандартів кислоту випускають різної концентрації: баштову, що містить 75 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; контактну поліпшену – 92,5 – 94 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; контактну технічну – 92,5 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і олеум – сульфатну кислоту з розчиненим у ній сульфатним ангідридом (18,5 – 24 % вільного  $\text{SO}_3$ ). Тиск пари над водяними розчинами сульфатної кислоти в залежності від температури може бути знайдений за таблицею [2]. В процесі кристалізації сульфатної кислоти й олеуму утворюються такі з'єднання:  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{SO}_3$ .

Теплоту розведення, тобто кількість теплоти (кДж/кмоль  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), що виділяється внаслідок розчинення 1 кмоль  $\text{H}_2\text{SO}_4$  у  $n$  кмоль  $\text{H}_2\text{O}$ , обчислюють за формулою:

$$Q = \frac{n \cdot 74833}{n + 1,7983} \quad (12.1)$$

Диференційну теплоту розведення, тобто тепловий ефект розведення кислоти з початковим вмістом  $n_1$  кмоль  $\text{H}_2\text{O}$  на 1 кмоль  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до вмісту  $n_2$  кмоль  $\text{H}_2\text{O}$  на 1 кмоль  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , визначають за різницею теплових ефектів розведення кінцевої ( $Q_2$ ) і вихідної ( $Q_1$ ) за формулою:



$$Q_2 - Q_1 = \frac{n_2 \cdot 74833}{n_2 + 1,7983} - \frac{n_1 \cdot 74833}{n_1 + 1,7983} \quad (12.2)$$

Теплоту змішання двох кислот різної концентрації визначають за формулою:

$$Q = Q_3 \cdot (m_1 + m_2) - Q_1 \cdot m_1 - Q_2 \cdot m_2, \quad (12.3)$$

де  $Q_1$  і  $Q_2$  – теплоти розведення вихідних кислот;

$Q_3$  – теплота розведення кінцевої кислоти;

$m_1$  і  $m_2$  – кількість 100 %  $H_2SO_4$  взятих для змішання кислот, кмоль.

Тепловий ефект розведення сульфатної кислоти залежить від температури; тому в процесі проведення більш точних розрахунків використовують рівняння, що дозволяє врахувати виправлення на температуру:

$$H = \frac{2113 \cdot M}{M + 0,2013} + \frac{2,99 \cdot (t - 15)}{M + 0,062}, \quad (12.4)$$

де  $H$  – теплота розчинення сульфатного ангідриду у воді, тобто теплота утворення кислоти з  $SO_3$  і  $H_2O$ , кДж/кг  $SO_3$ ;

$M$  – кількість води в сульфатній кислоті, кг/кг  $SO_3$ ;

$t$  – температура, °С.

Кількість води в сульфатній кислоті ( $M$ ) визначають за формулою:

$$M = \frac{100 - C_{SO_3}}{C_{SO_3}}, \quad (12.5)$$

де  $C_{SO_3}$  – концентрація  $SO_3$  у сульфатній кислоті, %.

Для обчислення теплоти розведення моногідрату до будь-якої концентрації необхідно, використовуючи формулу (12.4), визначити різницю теплоти утворення 100 %  $H_2SO_4$  (з води і сульфатного ангідриду) і кислоти заданої концентрації.

Теплоту розведення розчинів сульфатної кислоти визначають за формулою:

$$Q_p = \Delta H = H_2 - H_1, \quad (12.6)$$

де  $H_2$  – теплота розведення 100 %  $H_2SO_4$  до кінцевої концентрації  $C_2$ ;

$H_1$  – теплота розведення 100 %  $H_2SO_4$  до початкової концентрації  $C_1$ .

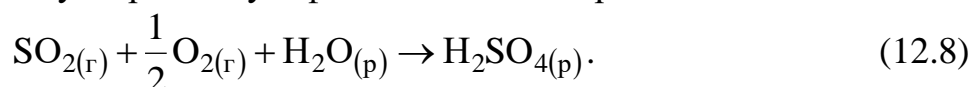
Теплоту змішання кислот різної концентрації розраховують за формулою:

$$Q_{зм} = H_3 + 2113 - H_1 - H_2. \quad (12.7)$$

де  $H_1$  і  $H_2$  – теплоти розведення 100 %  $H_2SO_4$  до концентрацій вихідних кислот;

$H_3$  – теплота розведення 100 %  $H_2SO_4$  до концентрації кислоти після змішання.

Тепловий ефект утворення сульфатної кислоти за реакцією:



розраховують відповідно слідству із закону Гесса, стосовно якому тепловий ефект хімічної реакції дорівнює різниці суми теплот утворення продуктів реакції  $(\Delta H_{f,298}^0)_{\text{прод}}$  і суми теплот утворення вихідних речовин  $\sum (\Delta H_{f,298}^0)_{\text{вихід}}$ :

$$(\Delta H_{298}^0)_{\text{реакції}} = \sum (\Delta H_{f,298}^0)_{\text{прод}} - \sum (\Delta H_{f,298}^0)_{\text{вихід}}; \quad (12.9)$$

$$(\Delta H_{298}^0)_{\text{реакції}} = (\Delta H_{f,298}^0)_{\text{H}_2\text{SO}_4} - \frac{1}{2} \cdot (\Delta H_{f,298}^0)_{\text{O}_2} - (\Delta H_{f,298}^0)_{\text{H}_2\text{O}} - (\Delta H_{f,298}^0)_{\text{SO}_2} \quad (12.10)$$

Значення теплот утворення компонентів за 298 К (кДж/моль) [6]:  
 $(\Delta H_{f,298}^0)_{\text{SO}_2} = -296,9$ ;  $(\Delta H_{f,298}^0)_{\text{H}_2\text{O}(p)} = -285,83$ ;  $(\Delta H_{f,298}^0)_{\text{O}_2} = 0$ ;  
 $(\Delta H_{f,298}^0)_{\text{H}_2\text{SO}_4} = -813,99$ .

Тоді теплота утворення  $\text{H}_2\text{SO}_4$  за звичайних умов дорівнює:

$$(\Delta H_{298}^0)_{\text{реакції}} = -813,99 + 285,83 + 296,9 = -231,26 \text{ кДж/моль}; \quad (12.11)$$

Отже під час утворення 1 моля  $\text{H}_2\text{SO}_4$  виділяється 231, 26 кДж теплоти.

**Приклад 12.1.** За 50 °С сульфатна кислота має густину 1601 кг/м<sup>3</sup>. Визначити густину цієї кислоти за 20 °С і її концентрацію.

**Розв'язок.** Інтерполюючи літературні дані з довідника [2], знаходимо, що для заданої густини виправлення на 1 °С відповідає 0,93.

За різниці температур 50 – 20 = 30 °С загальне виправлення до густини складе: 0,93 · 30 = 27,9. Отже, густина кислоти за 20 °С дорівнює: 1601 + 27,9 = 1628,9 кг/м<sup>3</sup>. Цій густині відповідає концентрація 71,6 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [2].

**Приклад 12.2.** До 500 кг 90 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  додають 25 кг  $\text{H}_2\text{O}$ . Визначити підвищення температури кислоти.

**Розв'язок.** Визначаємо концентрацію отриманої кислоти за формулою:

$$C_2 = \frac{G_p \cdot C_1}{G_p + G_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (12.12)$$

де  $G_p$  – маса розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до розбавлення, кг;

$C_1$  – концентрація розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до розбавлення, ч.о.;

$G_{\text{H}_2\text{O}}$  – маса води, що додають, кг.

$$C_2 = \frac{500 \cdot 0,9}{500 + 25} = 0,8571 = 85,71 \%. \quad (12.13)$$

Вміст води в розчині кислоти визначають за формулою%

$$n = \frac{\frac{G_p \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}}}{\frac{G_p \cdot C_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}}}, \quad (12.14)$$

де  $C_{\text{H}_2\text{O}}$  – концентрація води в розчині кислоти, ч.о.;

$M_{\text{H}_2\text{O}}$  – молекулярна маса води;

$C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  – концентрація кислоти в розчині, ч.о.;

$M_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  – молекулярна маса сульфатної кислоти.

Розраховуємо вміст води у вихідній кислоті:

$$n_1 = \frac{\frac{500 \cdot 0,1}{18}}{\frac{500 \cdot 0,9}{98}} = \frac{2,8}{4,6} = 0,61 \text{ кмоль / кмоль } \text{H}_2\text{SO}_4. \quad (12.15)$$

Розраховуємо вміст води в кислоті після розведення:

$$n_2 = \frac{\frac{525 \cdot (1 - 0,8571)}{18}}{\frac{525 \cdot 0,8571}{98}} = \frac{4,2}{4,6} = 0,9 \text{ кмоль / кмоль } \text{H}_2\text{SO}_4. \quad (12.16)$$

Визначаємо теплоти розведення моногідрату до 90 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $Q_1$ ) та до 85,71 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $Q_2$ ) за формулою 12.1:

$$Q_1 = \frac{0,61 \cdot 74833}{0,61 + 1,7983} = 18897 \text{ кДж / кмоль } \text{H}_2\text{SO}_4; \quad (12.17)$$

$$Q_2 = \frac{0,9 \cdot 74833}{0,9 + 1,7983} = 24930,5 \text{ кДж / кмоль } \text{H}_2\text{SO}_4. \quad (12.18)$$

Розраховуємо диференційну теплоту розведення за формулою 12.2:

$$Q_2 - Q_1 = 24930,5 - 18897 = 6032,5 \text{ кДж / кмоль } \text{H}_2\text{SO}_4. \quad (12.19)$$

Так як кількість  $\text{H}_2\text{SO}_4$  дорівнює 4,6 кмоль, то усього виділиться теплоти:

$$\Delta Q = 6032,5 \cdot 4,6 = 27749,5 \text{ кДж}. \quad (12.20)$$

Підвищення температури в результаті розведення розраховуємо за формулою:

$$\Delta T = \frac{\Delta Q_1}{c_p \cdot G_p}, \quad (12.21)$$

де  $c_p$  – теплоємність 85,71 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $c_p = 1,71 \text{ кДж/(кг} \cdot \text{K)}$ .

$$\Delta T = \frac{27749,5}{1,71 \cdot 524} = 30,9 \text{ К}. \quad (12.22)$$

Розрахунок теплоти розведення і змішання кислот спрощується, якщо використовувати таблиці, що приведені в довіднику [2].

**Приклад 12.3.** За 1 годину у змішувач надходить 1000 кг олеуму, який містить 20 %  $\text{SO}_3$  вільного (104,5 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) і 500 кг 90 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  за початкової температури компонентів 100 °С. Скільки тепла виділяється в змішувачі?

**Розв'язок.** Розраховуємо концентрацію  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в отриманій суміші:

$$\frac{(1000 \cdot 1,045 + 500 \cdot 0,9)}{1000 + 500} \cdot 100 = 100 \%. \quad (12.23)$$

Визначаємо кількість води у 1000 кг олеуми, який містить 85,31 %  $\text{SO}_3$ :

$$1000 \cdot (1 - 0,8531) = 147 \text{ кг}. \quad (12.24)$$

Визначаємо кількість води у 500 кг кислоти, що містить 73,47 %  $\text{SO}_3$ :

$$500 \cdot (1 - 0,7347) = 132,5 \text{ кг.} \quad (12.25)$$

Розраховуємо загальний вміст води в суміші:

$$147 + 132,5 = 279,5 \text{ кг.} \quad (12.26)$$

За літературними даними [2] теплоти утворення 20 % олеуму, 90 і 100 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  відповідно рівні 6419,1, 4353,4 і 5845 кДж/кг  $\text{H}_2\text{O}$ .

Визначаємо загальну кількість теплоти, що виділилася під час змішання:

$$5845 \cdot 279,5 - (6419,1 \cdot 147 + 4353,4 \cdot 132,5) = 123260 \text{ кДж.} \quad (12.27)$$

## 12. 2 Одержання сірчистого газу

### 12.2.1 Випалювання колчедану та сірки

В даний час найбільш розповсюдженою сировиною для виробництва сірчистого газу є сірчаний колчедан і сірка. Процес горіння колчедану складається з таких стадій:

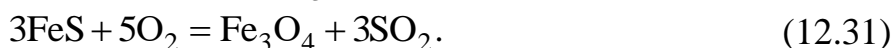
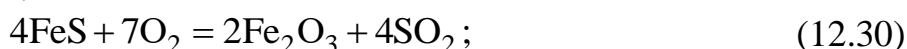
1. Термічне розкладення:



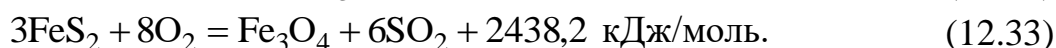
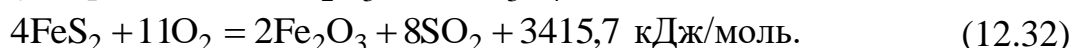
2. Горіння сірки:



3. Окиснення FeS:



Сумарний процес горіння колчедану представляють загальними рівняннями з утворенням або  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , або  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ :



Гази, що виходять з печей випалювання колчедану, містять 10 – 15 %  $\text{SO}_2$  і близько 0,5 %  $\text{SO}_3$ . Сірка вигоряє з колчедану не цілком. В недогарку залишається невелика кількість колчедану, що не розщепився, а також в нього переходять супровідні домішки ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaSO}_4$  та інші).

Вихід недогарка ( $\chi$ , ч.о.) визначають за формулою:

$$\chi = \frac{C_{\text{S(т)}} - (1 - \alpha) \cdot C_{\text{S(факт)}}}{C_{\text{S(т)}} - (1 - \alpha) \cdot C_{\text{S(недог)}}}, \quad (12.34)$$

де  $C_{\text{S(т)}}$  – теоретичний вміст сірки в сировині (в основному мінералі), %;

$C_{\text{S(факт)}}$  – фактичний вміст сірки в сухій сировині, %;

$C_{\text{S(недог)}}$  – вміст сірки в недогарку, %;

$\alpha$  – теоретичний вихід недогарка (за повному вигорянні сірки), ч. о.

Розділивши чисельник і знаменник формули (12.34) на  $(1 - \alpha)$  і підставивши значення  $C_{S(T)}$  і  $\alpha$ , одержимо для різної сировини різні розрахункові формули (табл. 12.1).

Таблиця 12.1 – Формули для розрахунку виходу недогарку

Сировина	Реакція горіння	$C_{S(T)}$	$\alpha$	Формула
Колчедан	$4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2$	53,46	0,67	$\chi = \frac{160 - C_{S(\text{факт})}}{160 - C_{S(\text{недог})}}$
	$3FeS_2 + 8O_2 = Fe_3O_4 + 6SO_2$	53,46	0,64	$\chi = \frac{148 - C_{S(\text{факт})}}{148 - C_{S(\text{недог})}}$
Піротин	$4Fe_7S_8 + 53O_2 = 14Fe_2O_3 + 32SO_2$	39,69	0,86	$\chi = \frac{283 - C_{S(\text{факт})}}{283 - C_{S(\text{недог})}}$
Цинкова обманка	$2ZnS + 3O_2 = 2ZnO + 2SO_2$	32,49	0,83	$\chi = \frac{191 - C_{S(\text{факт})}}{191 - C_{S(\text{недог})}}$

Кількість випаленої сірки (% мас.) розраховується за формулою:

$$C_{S(\text{вип})} = C_{S(\text{факт})} - \chi \cdot C_{S(\text{недог})}. \quad (12.35)$$

Ступінь використання сірки (%) під час випалювання визначається за формулою:

$$\eta = \frac{C_{S(\text{вип})}}{C_{S(\text{факт})}} \cdot 100. \quad (12.36)$$

Втрати сірки з недогарком у відсотках стосовно сірки, завантаженої в піч розраховуються за формулою:

$$A = \frac{\chi \cdot C_{S(\text{недог})}}{C_{S(\text{факт})}} \cdot 100. \quad (12.37)$$

Об'єм повітря  $V_{\text{пов}}$  (сухого, за звичайних умов), що необхідно подати в піч на випалювання 1 т сухої сірчистої сировини, розраховують за формулою:

$$V_{\text{пов}} = \left[ \frac{700}{C_{SO_2}} + 7 \cdot (m - 1) \right] \cdot C_{S(\text{вип})}. \quad (12.38)$$

де  $m$  – стехіометричне відношення числа молей кисню до числа молей сірки (IV) оксиду (за рівнянням реакції);

$C_{SO_2}$  – задана концентрація сірки (IV) оксиду у випалювальному газі, % об.

Як правило, вміст сірки (IV) оксиду у випалювальному газі задають заздалегідь. Однак його можна розрахувати за заданим коефіцієнтом надлишку повітря. Він дорівнює відношенню кількості фактично витраченого повітря до теоретично необхідного.

В табл. 12.2 приведені формули для розрахунку об'єму повітря, необхідного для випалу 1 т сухої сировини (різних видів) і для одержання 1 т кислоти (моногідрату).

Таблиця 12.2 – Формули для розрахунку об'єму повітря

Сировина	Реакція горіння	m	Об'єм повітря $V_{\text{пов}}$ , $\text{м}^3/\text{т}$	
			для випалювання сировини	для одержання $\text{H}_2\text{SO}_4$
Колчедан	$4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2$	1,375	$\left(\frac{700}{C_{\text{SO}_2}} + 2,625\right) \cdot C_{\text{S(вип)}}$	$\frac{22860}{C_{\text{SO}_2}} + 86$
Сірка	$\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2$	1,0	$\frac{700}{C_{\text{SO}_2}} \cdot C_{\text{S(вип)}}$	$\frac{22860}{C_{\text{SO}_2}}$
Цинкова обманка	$2\text{ZnS} + 3\text{O}_2 = 2\text{ZnO} + 2\text{SO}_2$	1,5	$\left(\frac{700}{C_{\text{SO}_2}} + 3,5\right) \cdot C_{\text{S(вип)}}$	$\frac{22860}{C_{\text{SO}_2}}$

Об'єм випалювального газу, одержуваного з 1 т сировини, що спалюється визначають за формулами:

– за відсутності  $\text{SO}_3$  у газі:

$$V_{\text{г}} = \frac{700 \cdot C_{\text{S(вип)}}}{C_{\text{SO}_2}}; \quad (12.39)$$

– за наявності  $\text{SO}_3$  у газі:

$$V_{\text{г}} = \frac{700 \cdot C_{\text{S(вип)}}}{C_{\text{SO}_2} + C_{\text{SO}_3}}; \quad (12.40)$$

У розрахунку на 1 т сульфатної кислоти об'єм випалювального газу визначають за формулами:

– за відсутності  $\text{SO}_3$  у газі:

$$V_{\text{г}} = \frac{22860}{C_{\text{SO}_2}}; \quad (12.41)$$

– за наявності  $\text{SO}_3$  у газі:

$$V_{\text{г}} = \frac{22860}{C_{\text{SO}_2} + C_{\text{SO}_3}}. \quad (12.42)$$

Співвідношення між вмістом кисню і вмістом сульфітного і сульфатного ангідридів у випалювальному газі має вигляд:

$$C_{\text{O}_2} = n - \left[ m - \frac{n \cdot (m - 1)}{100} \right] \cdot C_{\text{SO}_2} - \left[ m + 0,5 \cdot \frac{n \cdot (m - 0,5)}{100} \right] \cdot C_{\text{SO}_3}. \quad (12.43)$$

В табл. 12.3 приведені формули для обчислення вмісту кисню у випалювальному газі для різних видів сировини.

Таблиця 12.3 – Формули для розрахунку вмісту кисню у випалювальному газі

Сировина	Реакція горіння	Формула
Колчедан	$4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2$	$C_{\text{O}_2} = 21 - 1,296 \cdot C_{\text{SO}_2}$
Сірка	$\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2$	$C_{\text{O}_2} = 21 - C_{\text{SO}_2}$
Цинкова обманка	$2\text{ZnS} + 3\text{O}_2 = 2\text{ZnO} + 2\text{SO}_2$	$C_{\text{O}_2} = 21 - 1,395 \cdot C_{\text{SO}_2}$

Відповідно до рівняння (12.32) реакції випалювання колчедану теплота горіння  $\text{FeS}_2$  складає:

$$\frac{3415,7 \cdot 1000}{4 \cdot 120} = 7120 \text{ кДж/кг.} \quad (12.44)$$

Тепловий ефект горіння твердої сірки відповідно становить 297 кДж/моль або 9260 кДж/кг.

В табл. 12.4 приведені формули для визначення кількості теплоти, що виділяється під час спалювання 1 кг сухої сировини (з урахуванням кількості вигорілої сірки).

Таблиця 12.4 – Формули для розрахунку кількості теплоти, кДж/кг сировини

Сировина	Реакція горіння	Формула
Колчедан	$4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2$	$133,2 \cdot C_{\text{S(вип)}}$
	$3\text{FeS}_2 + 8\text{O}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 6\text{SO}_2$	$126,5 \cdot C_{\text{S(вип)}}$
Сірка	$\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2$	$92,6 \cdot C_{\text{S(вип)}}$
Цинкова обманка	$2\text{ZnS} + 3\text{O}_2 = 2\text{ZnO} + 2\text{SO}_2$	$146,5 \cdot C_{\text{S(вип)}}$

Теоретичну температуру горіння колчедану розраховують за формулою:

$$t = \frac{Q}{V_{\text{г}} \cdot c_{\text{г}} + G_{\text{недог}} \cdot c_{\text{недог}}}, \text{ К} \quad (12.45)$$

де  $Q$  – загальна кількість теплоти, що виділилася під час горіння колчедану, а також внесеної в піч з колчеданом і повітрям, кДж;

$V_{\text{г}}$  і  $c_{\text{г}}$  – об'єм ( $\text{м}^3$ ) та теплоємність (кДж/( $\text{м}^3 \cdot \text{К}$ )) випалювального газу з 1 т колчедану;

$G_{\text{недог}}$  і  $c_{\text{недог}}$  – маса (кг) та теплоємність (кДж/(кг · К)).

Оскільки теплота, що надходить у піч з колчеданом і повітрям, складає 2 – 3 % від кількості теплоти реакції випалювання, а з недогарком виноситься 3 – 5 % усієї теплоти, можна визначити теоретичну температуру горіння колчедану за наближеною формулою:

$$t = \frac{Q_{\text{р}}}{V_{\text{г}} \cdot c_{\text{г}}}, \text{ К} \quad (12.46)$$

де  $Q_{\text{р}}$  – теплота реакції горіння колчедану, кДж.

Практична температура горіння колчедану нижче розрахованої і визначається умовами випалювання: частина теплоти віддається через стінки печі в навколишній простір (у залежності від конструкції печі 5 – 30 % від приходу), а частину відводять холодоагентами (водою або повітрям).

Для перерахування витрати натурального колчедану на 1 т 100 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в умовний (45 %) кількість натурального колчедану варто помножити на коефіцієнт К за формулою:

$$K = \frac{C_S \cdot (100 - C_{\text{H}_2\text{O}})}{45 \cdot 100}, \quad (12.47)$$

де  $C_S$  і  $C_{\text{H}_2\text{O}}$  – вміст сірки і вологи в колчедані відповідно, %.

**Приклад 12.4.** Визначити вихід недогарка під час випалювання колчедану, що містить 45 % S, якщо сірка вигоряє цілком.

**Розв'язок.** Рівняння горіння колчедану (12.32) показує, що з 1 кг чистого піриту виходить недогарка:

$$\chi_{\text{T}} = \frac{2 \cdot 160}{4 \cdot 120} = 0,667 \text{ кг.} \quad (12.47)$$

У 1 кг колчедану, що містить 45 % S, знаходиться  $\text{FeS}_2$ :

$$G_{\text{FeS}_2} = \frac{0,45 \cdot 120}{64} = 0,844 \text{ кг.} \quad (12.47)$$

Отже у колчедані міститься 84,4 %  $\text{FeS}_2$ . Інші  $100 - 84,4 = 15,6$  % складають домішки; умовно вважають, що вони цілком переходять у недогарок. Теоретичний вихід недогарка ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  + домішки), одержуваного в процесі випалювання 1 кг колчедану, що містить 45 % S, складає:

$$\chi = 0,667 \cdot 0,844 + 0,156 = 0,719 \text{ кг.} \quad (12.48)$$

Той же результат одержимо, підставивши в одну з формул, приведених в табл. 12.1, значення  $C_{S(\text{факт})} = 45$  % і  $C_{S(\text{недог})} = 0$ :

$$\chi = \frac{160 - C_{S(\text{факт})}}{160 - C_{S(\text{недог})}} = \frac{160 - 45}{160 - 0} = 0,719 \text{ кг.} \quad (12.49)$$

**Приклад 12.5.** Розрахувати максимальний вміст сірки (IV) оксиду у газі, отриманому в процесі спалювання колчедану, за умов, що весь кисень повітря, яке надходить у піч, витрачається на випалювання.

**Розв'язок.** Відповідно до рівняння горіння піриту (12.32), за витрати 11 об'ємів кисню утвориться всього 8 об'ємів  $\text{SO}_2$ , тому що частина кисню витрачається на утворення  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . У 100 об'ємах повітря міститься 79 об'ємів азоту і 21 об'єм кисню, з якого утвориться:

$$\frac{21 \cdot 8}{11} = 15,27 \text{ об'ємів } \text{SO}_2. \quad (12.50)$$

Тому за витрати 100 об'ємів повітря отриманий випалювальний газ займе:

$$15,27 + 79 = 94,27 \text{ об'ємів.} \quad (12.51)$$

Отже, максимальна концентрація  $\text{SO}_2$  у газі, одержуваному в процесі випалювання піриту з утворенням у недогарку  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , становить:



$$\frac{15,27 \cdot 100}{94,27} = 16,2 \text{ \% об.} \quad (12.52)$$

Якщо повітря надходить на випалювання з 50 % надлишком, то з ним буде додатково введено  $21 \cdot 0,5 = 10,5$  об'ємів кисню і  $79 \cdot 0,5 = 39,5$  об'ємів азоту. У цьому випадку вміст в газі сірки (IV) оксиду та вільного кисню становить:

$$C_{SO_2} = \frac{15,27 \cdot 100}{94,27 + 50} = 10,55 \text{ \% об.} \quad (12.53)$$

$$C_{O_2} = \frac{10,5 \cdot 100}{94,27 + 50} = 7,27 \text{ \% об.} \quad (12.54)$$

**Приклад 12.6.** Розрахувати кількість сухого повітря, необхідного для спалювання 1000 кг колчедану, і об'єм отриманого випалювального газу, якщо колчедан містить 41 % S, а недогарок – 0,5 %. Вологість колчедану 7,4 %. Концентрація  $SO_2$  у випалювальному газі дорівнює 10 % (об.).

**Розв'язок.** Розраховуємо фактичний вміст сірки в сухому колчедані:

$$C_{S(\text{факт})} = \frac{41 \cdot 100}{100 - 7,4} = 44,28 \text{ \%}. \quad (12.55)$$

Кількість одержуваного недогарка визначаємо за формулою:

$$\chi = \frac{160 - C_{S(\text{факт})}}{160 - C_{S(\text{недог})}} = \frac{160 - 44,28}{160 - 0,5} = 0,726 \text{ т.} \quad (12.56)$$

Кількість вигорілої сірки визначаємо за формулою (12.35):

$$C_{S(\text{вип})} = C_{S(\text{факт})} - \chi \cdot C_{S(\text{недог})} = 44,28 - 0,726 \cdot 0,5 = 44 \text{ \%}. \quad (12.57)$$

Об'єм повітря для спалювання 1000 кг колчедану розраховуємо за формулою з табл.(12.2):

$$V_{\text{пов}} = \left( \frac{700}{C_{SO_2}} + 2,625 \right) \cdot C_{S(\text{вип})} = \left( \frac{700}{10} + 2,625 \right) \cdot 44 = 3190 \text{ м}^3. \quad (12.58)$$

За формулою (12.39) розраховуємо об'єм одержуваного випалювального газу:

$$V_{\Gamma} = \frac{700 \cdot C_{S(\text{вип})}}{C_{SO_2}} = \frac{700 \cdot 44}{10} = 3080 \text{ м}^3. \quad (12.59)$$

Перераховуємо об'єми повітря та випалювального газу на 1 т натурального (вологого) колчедану:

$$V_{\text{пов}} = 3190 \cdot \frac{100 - 7,4}{100} = 2954 \text{ м}^3. \quad (12.60)$$

$$V_{\Gamma} = 3080 \cdot \frac{100 - 7,4}{100} = 2850 \text{ м}^3. \quad (12.61)$$

Розрахунок може бути зроблений і іншим способом:

Визначаємо кількість сірки, що залишилася в недогарку:

$$G_{S(\text{недог})} = 0,725 \cdot 1000 \cdot 0,005 = 3,6 \text{ кг.} \quad (12.62)$$

Визначаємо кількість вигорілої сірки:

$$G_{S(\text{вип})} = 1000 \cdot 0,41 - 3,6 = 406,4 \text{ кг.} \quad (12.63)$$

Визначаємо об'єм  $\text{SO}_2$  у випалювальному газі:

$$V_{\text{SO}_2} = \frac{406,4 \cdot 22,4}{32} = 285 \text{ м}^3. \quad (12.64)$$

Розраховуємо вміст кисню у випалювальному газі за формулою (табл. 12.3):

$$C_{\text{O}_2} = 21 - 1,296 \cdot C_{\text{SO}_2} = 21 - 1,296 \cdot 10 = 8 \text{ \% об.} \quad (12.65)$$

Розраховуємо об'єм сухого випалювального газу за формулою:

$$V_{\text{r}} = \frac{V_{\text{SO}_2}}{C_{\text{SO}_2}} = \frac{285}{0,10} = 2850 \text{ м}^3. \quad (12.66)$$

Розраховуємо об'єм кисню у випалювальному газі за формулою:

$$V_{\text{O}_2} = V_{\text{r}} \cdot C_{\text{O}_2} = 2850 \cdot 0,08 = 228 \text{ м}^3. \quad (12.67)$$

Розраховуємо об'єм азоту у випалювальному газі за формулою:

$$V_{\text{N}_2} = V_{\text{r}} - V_{\text{O}_2} - V_{\text{SO}_2} = 2850 - 228 - 285 = 2337 \text{ м}^3. \quad (12.68)$$

Визначаємо об'єм сухого повітря, необхідного для спалювання 1 т колчедану за формулою:

$$V_{\text{пов}} = \frac{V_{\text{N}_2}}{C_{\text{N}_2}} = \frac{2337}{0,79} = 2958 \text{ м}^3. \quad (12.69)$$

Незбіжність розрахунків становить 0,13 %, що пов'язано з округленням величин.

**Приклад 12.7.** Виходячи з умов попереднього приклада, визначити склад сухого і вологого випалювального газу (у відсотках і абсолютних величинах). Вологість повітря 2 % (об.).

**Розв'язок.** Сухого повітря на випал 1 т вологого колчедану витрачається 2958 м<sup>3</sup>, у тому числі:

– азоту  $V_{\text{N}_2} = 2337 \text{ м}^3$ ;

– кисню  $V_{\text{O}_2} = 2958 - 2337 = 621 \text{ м}^3$ ;

Розраховуємо кількість водяної пари, що надходить з повітрям за формулою:

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{V_{\text{пов}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}}{100 - C_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{2958 \cdot 2}{100 - 2} = 60 \text{ м}^3. \quad (12.70)$$

Визначаємо вміст азоту в сухому газі за формулою:

$$C_{\text{N}_2} = 100 - C_{\text{O}_2} - C_{\text{SO}_2} = 100 - 8 - 10 = 82 \text{ \% об.} \quad (12.71)$$

Розраховуємо загальна кількість сухого випалювального газу за формулою:

$$V_{\text{r}} = \frac{V_{\text{N}_2}}{C_{\text{N}_2}} = \frac{2337}{0,82} = 2850 \text{ м}^3. \quad (12.72)$$

Склад сухого випалювального газу заносимо до табл. 12.5.

Таблиця 12.5 – Склад сухого випалювального газу

Компонент	Кількість	
	Об'єм, м <sup>3</sup>	% (об.)
Азот N <sub>2</sub>	2337	82
Кисень O <sub>2</sub>	228	8
Сірки (IV) оксид SO <sub>2</sub>	285	10
Всього	2850	100

Розраховуємо кількість вологи, що надходить у газ з 1 т колчедану:

$$\frac{1 \cdot 1000 \cdot 0,074 \cdot 22,4}{18} = 92 \text{ м}^3. \quad (12.73)$$

Визначаємо загальний вміст вологи в газі:

$$60 + 92 = 152 \text{ м}^3. \quad (12.74)$$

Склад вологого газу заносимо до табл. 12.6:

Таблиця 12.6 – Склад вологого випалювального газу

Компонент	Кількість	
	Об'єм, м <sup>3</sup>	% (об.)
Азот N <sub>2</sub>	2337	77,8
Кисень O <sub>2</sub>	228	7,6
Сірки (IV) оксид SO <sub>2</sub>	285	9,5
Водяна пара H <sub>2</sub> O	152	5,1
Всього	3002	100

Наведені приклади дають змогу скласти повний матеріальний баланс процесу випалювання колчедану за будь-якої продуктивності печі. Порядок виконання розрахунків показано нижче на схемі (рис. 12.1).

Під час виконання розрахунків для складання матеріального балансу компоненти слід визначати як в масових, так і в об'ємних одиницях. Деякі з них не переводяться в об'єм, наприклад: сухий колчедан, волога колчедану, недогарок тощо. Для газових (парових) компонентів слід користуватися густиною або формулою переводу маси в об'єм через молярний об'єм за звичайних умов (22,4 л).

Хімічні реакції відбуваються, як правило, зі зменшенням або збільшенням об'єму одержаних продуктів.

Баланс компонентів перевіряють за масою, тому що він повинен бути не змінний (з урахуванням втрат).

В табл. 12.7 приведено матеріальний баланс процесу випалювання колчедану.



Рис. 12.1 – Порядок виконання розрахунків

Таблиця 12.7 – Матеріальний баланс процесу випалювання колчедану

Найменування потоку	Прихід				Витрата				
	Маса		Об'єм		Маса		Об'єм		
	кг	%	м <sup>3</sup>	%	кг	%	м <sup>3</sup>	%	
1. Колчедан, в т.ч.	1000	100	–		1. Недогарок	702	100	–	–
колчедан сухий	960	96	–		2. Грубний газ, в т.ч.	3706	100	2069	100
волога	40	4	–		SO <sub>2</sub>	820	22,1	287	13,9
2. Повітря, в т.ч.	2728	100	2129		SO <sub>3</sub>	7	0,2	2	0,1
O <sub>2</sub>	629	23,1	441	21	O <sub>2</sub>	60	1,6	42	2,0
N <sub>2</sub>	2075	76,1	1659	78	N <sub>2</sub>	2075	74,4	1659	80,2
волога	24	0,8	29	1	H <sub>2</sub> O	64	1,7	79	3,8
<b>Всього:</b>	<b>3728</b>				<b>Всього:</b>	<b>3728</b>			

Незбіжність балансу становить 0,03 %, що визначає досить високий збіг результатів розрахунків.

Матеріальний баланс процесу може бути представлений у графічному вигляді (рис. 12.2).

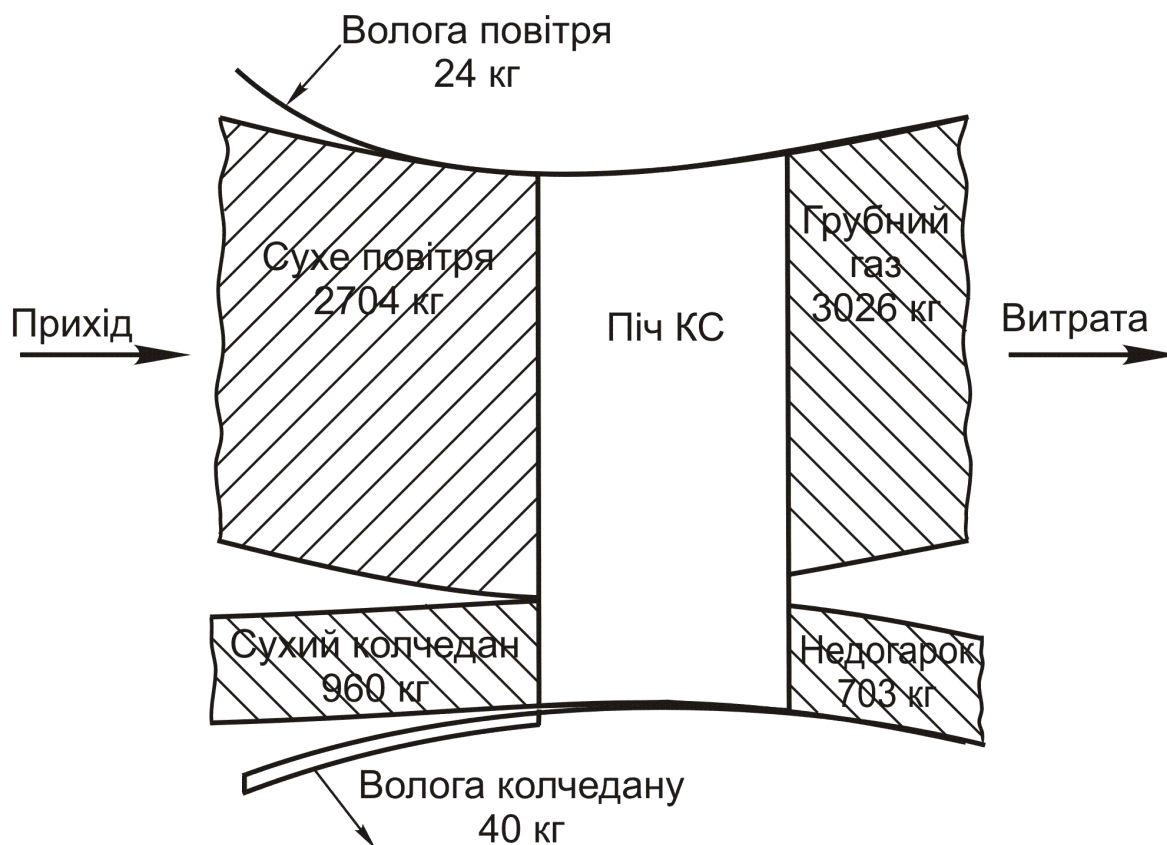


Рис. 12.2 – Графічне зображення матеріального балансу

Далі приведені приклади, які допоможуть скласти повний тепловий баланс процесу випалювання колчедану.

**Приклад 12.8.** Сировиною для виробництва сірчаної кислоти служить колчедан, що містить 40 % S і 5 % H<sub>2</sub>O. Розрахувати кількість теплоти, що виділяється в процесі випалювання 1 т колчедану, якщо недогарок містить 1 % S.

**Розв'язок.** За методикою прикладу 2.6, знаходимо кількість сірки, що випалюється:  $C_{S(\text{вип})} = 41,46\%$ .

Теплоту горіння 1 кг колчедану визначаємо за формулою:

$$Q = 133,2 \cdot C_{S(\text{вип})} = 133,2 \cdot 41,46 = 5522,47, \text{ кДж/кг.} \quad (12.75)$$

Розраховуємо теплоту горіння всього колчедану:

$$Q = 5522,47 \cdot 1000 \cdot 0,95 = 5246348, \text{ кДж.} \quad (12.76)$$

**Приклад 12.9.** Розрахувати кількість теплоти, внесеної в піч з 1000 кг колчедану, що містить 4 % H<sub>2</sub>O, і повітрям, що необхідне для спалювання цього колчедану в кількості 2500 м<sup>3</sup>/т. Температура колчедану і повітря 25 °С, ступінь насичення повітря водяною парою 0,7.

**Розв'язок.** Кількість теплоти, що вноситься з матеріальними потоками розраховуємо за формулою:

$$Q_i = G_i \cdot c_i \cdot t, \text{ кДж,} \quad (12.77)$$

де  $G_i$  та  $c_i$  – маса (кг) та теплоємність (кДж/(кг · К)) потоку.

Кількість теплоти, що вноситься з сухою масою колчедану:

$$Q_{\text{с.к.}} = 1000 \cdot 0,96 \cdot 0,515 \cdot 25 = 12400, \text{ кДж.} \quad (12.78)$$

Кількість теплоти, що вноситься з вологою колчедану:

$$Q_{\text{вол.к.}} = 1000 \cdot 0,04 \cdot 4,19 \cdot 25 = 4190, \text{ кДж.} \quad (12.79)$$

Кількість теплоти, що вноситься з сухим повітрям:

$$Q_{\text{с.пов.}} = \frac{2500}{22,4} \cdot 28,45 \cdot 25 = 79200, \text{ кДж,} \quad (12.80)$$

де 28,45 – теплоємність сухого повітря, кДж/(кмоль · °С).

Вміст насиченої водяної пари в повітрі за 25 °С дорівнює 23,1 г/дм<sup>3</sup>. За ступеня насичення 0,7 у 2500 м<sup>3</sup> повітря міститься водяної пари:

$$23,1 \cdot 0,7 \cdot 2500 = 40, \text{ кг або } \frac{40}{18} = 2,22 \text{ кмоль.} \quad (12.81)$$

Кількість теплоти, що вноситься з вологою повітря:

$$Q_{\text{вол.пов.}} = 2,22 \cdot 33,77 \cdot 25 = 1870, \text{ кДж,} \quad (12.82)$$

де 33,77 – теплоємність водяної пари, кДж/(кмоль · °С).

Розраховуємо загальну кількість теплоти, внесеної колчеданом і повітрям за формулою:

$$Q = Q_{\text{с.к.}} + Q_{\text{вол.к.}} + Q_{\text{с.пов.}} + Q_{\text{вол.пов.}} \quad (12.82)$$

$$Q = 12400 + 4190 + 79200 + 1870 = 97660 \text{ кДж.} \quad (12.83)$$

**Приклад 12.10.** Розрахувати кількість теплоти, що виноситься недогарком з печі, у якій спалюють 9 т колчедану за 1 годину, якщо вихід недогарка на 1000 кг колчедану дорівнює 750 кг і його температура 500 °С. Теплоємність недогарка дорівнює 1 кДж/(кг · К).

**Розв'язок.** Розраховуємо кількість теплоти, що виноситься з недогарком за формулою (12.77):

$$Q = 750 \cdot 9 \cdot 1 \cdot 500 = 3375000, \text{ кДж/год.} \quad (12.84)$$

**Приклад 12.11.** Розрахувати кількість теплоти (на 1000 кг колчедану), що виноситься з печі газом, який містить у % (об.): SO<sub>2</sub> – 10, O<sub>2</sub> – 7, H<sub>2</sub>O – 3 і N<sub>2</sub> – 80. Об'єм газу, одержуваного в процесі випалювання 1000 кг колчедану, становить 2500 м<sup>3</sup>, а температура його на виході з печі 600 °С.

**Розв'язок.** Значення теплоємності окремих компонентів газу за 600 °С приведені у табл. 12.8.

Таблиця 12.8 – Теплоємності компонентів газу за 600 °С

№	Компонент	Теплоємність, кДж/(кмоль · °С)
1	Сірки (IV) оксид SO <sub>2</sub>	47,5
2	Кисень O <sub>2</sub>	31,67
3	Водяна пара H <sub>2</sub> O	36,23
4	Азот N <sub>2</sub>	30,93

Кількість теплоти, що виноситься з кожним компонентом газу визначаємо за формулою (12.77). Так як теплоємність компонентів виражена у кДж/(кмоль·°С), то замість маси компонента необхідно підставляти кількість кмоль компонента.

Розраховуємо кількість теплоти, що виноситься з SO<sub>2</sub>:

$$Q_{\text{SO}_2} = \frac{2500 \cdot 0,1}{22,4} \cdot 47,5 \cdot 600 = 317775 \text{ кДж.} \quad (12.85)$$

Розраховуємо кількість теплоти, що виноситься з  $\text{O}_2$ :

$$Q_{\text{O}_2} = \frac{2500 \cdot 0,07}{22,4} \cdot 31,67 \cdot 600 = 148200 \text{ кДж.} \quad (12.86)$$

Розраховуємо кількість теплоти, що виноситься з  $\text{H}_2\text{O}$ :

$$Q_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{2500 \cdot 0,03}{22,4} \cdot 36,23 \cdot 600 = 72612 \text{ кДж.} \quad (12.87)$$

Розраховуємо кількість теплоти, що виноситься з азотом:

$$Q_{\text{N}_2} = \frac{2500 \cdot 0,8}{22,4} \cdot 30,93 \cdot 600 = 1655552 \text{ кДж.} \quad (12.88)$$

Кількість теплоти, що виноситься газом, отриманим в процесі випалювання 1000 кг колчедану визначаємо за формулою:

$$Q = Q_{\text{SO}_2} + Q_{\text{O}_2} + Q_{\text{H}_2\text{O}} + Q_{\text{N}_2}. \quad (12.89)$$

$$Q = 317775 + 148200 + 72612 + 1655552 = 2194139 \text{ кДж.} \quad (12.90)$$

**Приклад 12.12.** Сировиною для виробництва сульфатної кислоти служить сірка першого сорту наступного складу: S – 99,6 %; As – 0,01 %;  $\text{H}_2\text{O}$  – 0,2 %; зола – 0,2 %. Випалювальний газ містить 12 % (об.)  $\text{SO}_2$ . Продуктивність заводу 900 т/добу моногідрату. Розрахувати кількість повітря, що треба подати в піч для спалювання сірки.

**Розв'язок.** Розраховуємо кількість сірки, що витрачається з урахуванням втрат у виробництві (5 %):

$$G_S = \frac{900 \cdot 32}{98 \cdot 0,996 \cdot 0,95} = 312 \text{ т/добу.} \quad (12.91)$$

Розраховуємо теоретичну кількість повітря для спалювання сірки:

$$V_{\text{пов(т)}} = \frac{0,996 \cdot 312000 \cdot 22,4}{32 \cdot 0,21} = 1036800 \text{ м}^3/\text{добу.} \quad (12.92)$$

Коефіцієнт надлишку повітря розраховуємо за формулою:

$$\alpha = \frac{n}{m \cdot C_{\text{SO}_2}} + \frac{n \cdot (m - 1)}{100 \cdot m} = \frac{21}{1 \cdot 12} = 1,75, \quad (12.93)$$

де  $n = 21$ ;  $m = 1$ ;  $C_{\text{SO}_2} = 12$  % (об.).

Визначаємо практичну кількість повітря, подаваного на випалювання за формулою:

$$V_{\text{пов(практ)}} = V_{\text{пов(т)}} \cdot \alpha = 1036800 \cdot 1,75 = 1844400 \text{ м}^3/\text{добу.} \quad (12.94)$$

**Приклад 12.13.** Визначити кількість теплоти, яку треба затратити на плавлення 1,442 т/год сірки, якщо температура сірки 5 °С. Питомі теплоємності твердої і розплавленої сірки 0,725 і 0,951 кДж/(кг · К), а питома теплота плавлення її 96,4 кДж/кг.

**Розв'язок.** Теплоту, що затрачена на плавлення сірки, розраховуємо за формулою:

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3, \quad (12.95)$$

де  $Q_1$  – теплота нагрівання сірки від 5 °С до температури плавлення (113 °С);

$Q_2$  – теплота нагрівання рідкої сірки від 113 до 140 °С (за 140 °С в'язкість сірки мінімальна);

$Q_3$  – теплота плавлення сірки.

Теплоти нагрівання сірки розраховуємо за формулою:

$$Q_i = G_i \cdot c_i \cdot \Delta t, \text{ кДж}. \quad (12.96)$$

Розраховуємо теплоту нагрівання сірки від 5 °С до 113 °С:

$$Q_1 = 1442 \cdot 0,725 \cdot (113 - 5) = 112909 \text{ кДж /год}. \quad (12.97)$$

Розраховуємо теплоту нагрівання сірки від 113 °С до 140 °С:

$$Q_2 = 1442 \cdot 0,951 \cdot (140 - 113) = 37026 \text{ кДж /год}. \quad (12.98)$$

Теплоту плавлення сірки визначаємо як добуток маси сірки та її питомої теплоти плавлення:

$$Q_3 = 1442 \cdot 96,4 = 139009 \text{ кДж /год}. \quad (12.99)$$

Визначаємо теплоту, що затрачена на нагрівання і розплавлення сірки, тобто теплоту, що внесена розплавленою сіркою в піч за формулою (12.95):

$$Q = 112909 + 37026 + 139009 = 188944 \text{ кДж /год}. \quad (12.100)$$

**Приклад 12.14.** У печі КШ-200 згоряє за 1 годину 10 т колчедану, що містить 40 % S. Визначити інтенсивність печі, тобто кількість колчедану (у перерахуванні на 45 %), що спалюється на 1 м<sup>2</sup> поду печі за добу, якщо площа основного поду складає 17,7 м<sup>2</sup>.

**Розв'язок.** Визначаємо кількість спалюваного в печі колчедану в перерахуванні на вміст 45 % S:

$$G_k = \frac{10 \cdot 40}{45} = 9 \text{ т/год або } G_k = 9 \cdot 24 = 216 \text{ т/добу} \quad (12.101)$$

Розраховуємо інтенсивність печі за формулою:

$$I = \frac{G_k}{F} = \frac{216}{17,7} = 12,7 \text{ т/(м}^2 \cdot \text{добу)}. \quad (12.102)$$

## 12.2.2 Одержання сірчистого газу з гіпсу

Для виробництва сульфатної кислоти можуть бути використані сульфати, зокрема, гіпс, ангідрит чи фосфогіпс. Усі ці види сировини переробляють у сульфатну кислоту приблизно за однією схемою.

Починають процес з випалювання шихти, складеної з ангідриту або висушених гіпсу чи фосфогіпсу і недогарка, глини та коксу. Всі ці матеріали за визначеним співвідношенням подрібнюють у кульовому млині і потім направляють у горизонтальну обертову піч; сюди ж подають додаткове паливо (газоподібне чи тверде) і повітря. Випалювальний газ, що містить SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> і N<sub>2</sub>, та невелику кількість водяної пари, переробляють на сульфатну кислоту, а обпалена шихта після здрібнення являє собою цемент низьких марок. Температура випалювання кальцію сульфату 1400 – 1600 °С.



**Приклад 12.15.** Визначити годинну витрату ангідриту, що містить 86,8 %  $\text{CaSO}_4$ , в процесі перероблення його в сульфатну кислоту в цеху потужністю 150000 т моногідрату на рік. Кількість робочих днів у році 350, коефіцієнт використання сірки у всьому процесі 90 %.

**Розв'язок.** Розрахунок ведемо на годинну продуктивність. Перераховуємо кількість моногідрату, що треба отримати:

$$G_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{150000}{350 \cdot 24} = 17,86 \text{ т/год.} \quad (12.102)$$

Розраховуємо кількість сірки, що міститься в гіпсі, яку необхідно витратити для одержання певної кількості моногідрату за формулою:

$$G_S = \frac{G_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot M_S}{M_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot \alpha} = \frac{17,86 \cdot 32}{98 \cdot 0,9} = 6,48 \text{ т/год.} \quad (12.103)$$

Визначаємо витрату ангідриту, що відповідає такій витраті сірки за формулою:

$$G_{\text{CaSO}_4} = \frac{G_S \cdot M_{\text{CaSO}_4}}{M_S \cdot C_{\text{CaSO}_4}} = \frac{6,48 \cdot 136}{32 \cdot 0,868} = 31,7 \text{ т/год.} \quad (12.104)$$

**Приклад 12.16.** На випалювання подають 31,7 т/год ангідриту, що містить 86,8 %  $\text{CaSO}_4$ . Кількість вологи в ангідриті 1 %, ступінь дисоціації його 96 %. У якості відновника і джерела теплоти в шихту додають антрацит, що містить 90 % вуглецю. Надлишок вуглецю проти стехіометричного 20 %. Скласти матеріальний баланс випалювання за подвійного надлишку повітря, що витрачається на спалювання вуглецю.

**Розв'язок.** В печі протікає така реакція відновлення:



Надлишковий вуглець спалюється за реакцією:



Розрахунок матеріального балансу ведемо за схемою, наведеною на рис. 12.3.



Рис. 12. 3 – Схема матеріальних потоків печі випалювання ангідриту

Визначимо склад кожного потоку. Перший потік – це шихта ангідриту та антрациту:

$$G_1 = G_{\text{CaSO}_4}^p + G_{\text{CaSO}_4}^{\text{н/р}} + G_{\text{дом(ангід)}} + G_{\text{H}_2\text{O}} + G_{\text{C}}^p + G_{\text{C}}^{\text{надл}} + G_{\text{дом(антр)}}, \quad (12.107)$$

де  $G_{\text{CaSO}_4}^p$  – маса кальцію сульфату, що реагує за реакцією (12.105);

$G_{\text{CaSO}_4}^{\text{н/р}}$  – маса кальцію сульфату, що не реагує;

$G_{\text{дом(ангид)}}$  – маса домішок у ангідриті;

$G_{\text{H}_2\text{O}}$  – маса води у ангідриті;

$G_{\text{C}}^{\text{p}}$  – маса вуглецю, що реагує за реакцією (12.105);

$G_{\text{C}}^{\text{надл}}$  – маса надлишкового вуглецю, що реагує за реакцією (12.106);

$G_{\text{дом(антр)}}$  – маса домішок у антрациті.

Другий потік – це повітря, що надходить в піч:

$$G_2 = G_{\text{O}_2}^{\text{p}} + G_{\text{O}_2}^{\text{н/р}} + G_{\text{N}_2}, \quad (12.108)$$

де  $G_{\text{O}_2}^{\text{p}}$  – маса кисню, що реагує за реакцією (12.106);

$G_{\text{O}_2}^{\text{н/р}}$  – маса кисню, що не реагує;

$G_{\text{N}_2}$  – маса азоту в повітрі, що надходить в піч.

Третій потік – це тверда фаза, що виходить з печі:

$$G_3 = G_{\text{CaSO}_4}^{\text{н/р}} + G_{\text{дом(ангид)}} + G_{\text{CaO}} + G_{\text{дом(антр)}}, \quad (12.109)$$

Четвертий потік – це газова фаза, що виходить з печі:

$$G_4 = G_{\text{CO}_2}^{\text{p1}} + G_{\text{SO}_2} + G_{\text{CO}_2}^{\text{p2}} + G_{\text{O}_2}^{\text{н/р}} + G_{\text{N}_2} + G_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (12.110)$$

Розраховуємо кількість кальцію сульфату в ангідриті за формулою:

$$G_{\text{CaSO}_4} = G_{\text{ангидр}} \cdot C_{\text{CaSO}_4} = 31,7 \cdot 0,868 = 27,52 \text{ т/год.} \quad (12.111)$$

Розраховуємо кількість вологи в ангідриті за формулою:

$$G_{\text{H}_2\text{O}} = G_{\text{ангидр}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}} = 31,7 \cdot 0,01 = 0,32 \text{ т/год.} \quad (12.112)$$

Розраховуємо кількість домішок в ангідриті за формулою:

$$G_{\text{дом(ангид)}} = G_{\text{ангидр}} - G_{\text{CaSO}_4} - G_{\text{H}_2\text{O}} = 31,7 - 27,52 - 0,32 = 3,86 \text{ т/год.} \quad (12.113)$$

Розраховуємо кількість кальцію сульфату, що розкладається за реакцією (12.105) за формулою:

$$G_{\text{CaSO}_4}^{\text{p}} = G_{\text{CaSO}_4} \cdot \alpha = 27,52 \cdot 0,96 = 26,42 \text{ т/год.} \quad (12.114)$$

Розраховуємо кількість кальцію сульфату, що не розкладається за формулою:

$$G_{\text{CaSO}_4}^{\text{н/р}} = G_{\text{CaSO}_4} - G_{\text{CaSO}_4}^{\text{p}} = 27,52 - 26,42 = 1,1 \text{ т/год.} \quad (12.115)$$

Розраховуємо кількість вуглецю, необхідного для реакції (12.105) за формулою:

$$G_{\text{C}}^{\text{p}} = \frac{G_{\text{CaSO}_4}^{\text{p}} \cdot M_{\text{C}}}{2 \cdot M_{\text{CaSO}_4}} = \frac{26,42 \cdot 12}{2 \cdot 136} = 1,17 \text{ т/год.} \quad (12.116)$$

Визначаємо надлишкову кількість вуглецю за формулою:

$$G_{\text{C}}^{\text{надл}} = G_{\text{C}}^{\text{p}} \cdot k = 1,17 \cdot 0,2 = 0,23 \text{ т/год.} \quad (12.117)$$

Розраховуємо кількість домішок в антрациті за формулою:

$$G_{\text{дом(антр)}} = \frac{G_C^p + G_C^{\text{надп}}}{C_C} \cdot C_{\text{дом(антр)}} = \frac{1,17 + 0,23}{0,9} \cdot 0,1 = 0,16 \text{ т/год.} \quad (12.118)$$

Визначаємо кількість кисню, необхідного для спалювання надлишкового вуглецю за реакцією (12.106) за формулою:

$$G_{O_2}^p = \frac{G_C^{\text{надп}} \cdot M_{O_2}}{M_C} = \frac{0,23 \cdot 32}{12} = 0,61 \text{ т/год.} \quad (12.119)$$

З урахуванням подвійного надлишку повітря, кількість кисню, що не реагує, буде дорівнювати реагуючому кисню:

$$G_{O_2}^{H/P} = G_{O_2}^p = 0,61 \text{ т/год.} \quad (12.120)$$

Визначаємо витрату азоту повітря, якщо прийнята масова частка кисню в повітрі 0,23 за формулою:

$$G_{N_2} = \frac{G_{O_2}^{H/P} + G_{O_2}^p}{C_{O_2}} \cdot C_{N_2} = \frac{0,61 + 0,61}{0,23} \cdot 0,77 = 4,08 \text{ т/год.} \quad (12.121)$$

Розраховуємо кількість кальцію оксиду, що утворюється за реакцією (12.105) за формулою:

$$G_{CaO} = \frac{G_{CaSO_4}^p \cdot 2 \cdot M_{CaO}}{2 \cdot M_{CaSO_4}} = \frac{26,42 \cdot 2 \cdot 56}{2 \cdot 136} = 10,89 \text{ т/год.} \quad (12.122)$$

Розраховуємо кількість сірки (IV) оксиду, що утворюється за реакцією (12.105) за формулою:

$$G_{SO_2} = \frac{G_{CaSO_4}^p \cdot 2 \cdot M_{SO_2}}{2 \cdot M_{CaSO_4}} = \frac{26,42 \cdot 2 \cdot 64}{2 \cdot 136} = 12,43 \text{ т/год.} \quad (12.123)$$

Розраховуємо кількість вуглецю (IV) оксиду, що утворюється за реакцією (12.105) за формулою:

$$G_{CO_2}^{p1} = \frac{G_{CaSO_4}^p \cdot M_{CO_2}}{2 \cdot M_{CaSO_4}} = \frac{26,42 \cdot 44}{2 \cdot 136} = 4,27 \text{ т/год.} \quad (12.124)$$

Розраховуємо кількість вуглецю (IV) оксиду, що утворюється за реакцією (12.106) за формулою:

$$G_{CO_2}^{p2} = \frac{G_C^{\text{надп}} \cdot M_{CO_2}}{M_C} = \frac{0,23 \cdot 44}{12} = 0,84 \text{ т/год.} \quad (12.125)$$

Визначаємо масу першого потоку за формулою (12.107):

$$G_1 = 26,42 + 1,1 + 3,86 + 0,32 + 1,17 + 0,23 + 0,16 = 33,26 \text{ т/год.} \quad (12.126)$$

Визначаємо масу другого потоку за формулою (12.108):

$$G_2 = 0,61 + 0,61 + 4,08 = 5,3 \text{ т/год.} \quad (12.127)$$

Визначаємо масу третього потоку за формулою (12.109):

$$G_3 = 1,1 + 3,86 + 10,89 + 0,16 = 16,01 \text{ т/год.} \quad (12.128)$$

Визначаємо масу четвертого потоку за формулою (12.110):

$$G_4 = 4,27 + 12,43 + 0,84 + 0,61 + 4,08 + 0,32 = 22,55 \text{ т/год.} \quad (12.129)$$

Провіряємо збіжність розрахунку матеріального балансу:

$$G_1 + G_2 = G_3 + G_4;$$

$$33,26 + 5,3 = 16,01 + 22,55;$$

$$33,56 = 38,56.$$
(12.130)

Результати розрахунків заносимо в звітну таблицю матеріального балансу (табл. 12.9).

Таблиця 12.9 – Матеріальний баланс отримання сірчистого газу з ангідриту

Приход			Витрата		
Найменування потоку	Маса		Найменування потоку	Маса	
	т/Год	%		т/Год	%
1. $G_1$ (шихта), в т.ч.	33,26	100	3. $G_3$ , в т.ч.	16,01	100
ангідрит	27,52	82,7	$\text{CaSO}_4^{\text{H/P}}$	1,1	6,9
волога	0,32	1,0	$\text{CaO}$	10,89	68,0
домішки ангідриту	3,86	11,6	домішки ангідриту	3,86	24,1
антрацит	1,4	4,2	домішки антрациту	0,16	1,0
домішки антрациту	0,16	0,5	4. $G_4$ , в т.ч.	22,55	100
2. $G_2$ (повітря), в т.ч.	5,3	100	$\text{SO}_2$	12,43	55,1
$\text{O}_2$	1,22	23,0	$\text{CO}_2$	5,11	22,7
$\text{N}_2$	4,08	77,0	$\text{O}_2$	0,61	2,7
			$\text{N}_2$	4,08	18,1
			$\text{H}_2\text{O}$	0,32	1,4
<b>Всього</b>	<b>33,56</b>		<b>Всього</b>	<b>33,56</b>	

### 12.3 Контактне окиснення сірчистого газу

Реакція окиснення сірки (IV) оксиду в сірки (VI) оксид (рівняння 6.1) проходить зі зменшенням об'єму реакційної суміші і виділенням теплоти, яку в межах 400 – 700 °С на практиці розраховують за формулою:

$$Q = 101420 - 9,26 \cdot T.$$
(12.131)

Для окиснення  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  в промисловості використовують контактні маси, в яких каталізатором служить  $\text{V}_2\text{O}_5$ , активатором – піросульфат лужного металу  $\text{K}(\text{Na})\text{S}_2\text{O}_7$ , а носієм – суміш алюмосилікатів, аморфної кременевої кислоти та інших інертних домішок.

У сучасних контактних апаратах з метою наближення температури до оптимальної, газова суміш проходить послідовно декілька шарів каталізатора, між якими газ охолоджується у спеціальних теплообмінниках або додаванням холодного повітря чи грубого газу.

Константу рівноваги реакції окиснення визначають за формулою:

$$K_p = \frac{P_{\text{SO}_3}}{P_{\text{SO}_2} \cdot 318,3 \cdot \sqrt{P_{\text{O}_2}}}, \text{ Па}^{-0,5},$$
(12.132)

Залежність константи рівноваги від температури приведена в табл. 12.10

Таблиця 12.10 – Значення константи рівноваги за різних температур

t, °C	$K_p, \text{Па}^{-0,5}$	t, °C	$K_p, \text{Па}^{-0,5}$	t, °C	$K_p, \text{Па}^{-0,5}$
390	1,75	450	0,430	525	0,099
400	1,39	475	0,250	575	0,043
425	0,76	500	0,156	600	0,029

Рівноважний ступінь перетворення (ступінь контактування) може бути підрахований за формулою (6.6). Величина рівноважного ступеня перетворення входить у це рівняння у неявному виді. Її визначають методом послідовних наближень: задаючись очікуваним значенням, його підставляють у праву частину рівняння і, якщо після обчислення отримане значення істотно відрізняється від попередньо прийнятого, розрахунок повторюють.

Розрахунок рівноважного ступеня перетворення роблять тоді, коли неможливо скористатися даними таблиць, що характеризують рівноважний ступінь перетворення  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  у газовій суміші, яку одержують в процесі випалювання різної сірковмісної сировини [2].

Швидкість реакції окиснення  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  на ванадієвому каталізаторі описується рівнянням (6.8).

Для температур вище 400 °C константа швидкості реакції може бути розрахована за рівнянням Арреніуса (6.7). Для розрахунку константи швидкості окиснення сульфітного ангідриду на ванадієвому каталізаторі в інтервалі 440 – 530 °C можна прийняти значення: енергії активації  $E = 59900$  Дж/моль і  $k_0 = 0,222$ .

В табл. 12.11 приведені константи швидкості окиснення  $\text{SO}_2$  на промисловому ванадієвому каталізаторі.

Таблиця 12.11 – Значення констант швидкості окиснення  $\text{SO}_2$  за різних температур

t, °C	$k \cdot 10^5, \text{с}^{-1} \cdot \text{Па}^{-1}$	t, °C	$k \cdot 10^5, \text{с}^{-1} \cdot \text{Па}^{-1}$	
			x > 0,6	x < 0,6
530	2,77			
520	2,46	460	1,16	0,98
510	2,20	450	1,10	0,39
500	1,94	440	0,87	0,21
490	1,71	430	0,46	0,11
485	1,61	420	0,23	0,059
480	1,51	410	0,11	0,029
470	1,33			

Для кожного заданого ступеня перетворення є оптимальна температура, що відповідає максимальній швидкості процесу. За низьких температур, у даліні від рівноваги, швидкість реакції зростає з ростом температури через ріст константи швидкості, а за високих температур з наближенням системи до рівноваги швидкість реакції сповільнюється. Графічно це визначає наявність максимуму на кривій залежності швидкості реакції від температури.

Оптимальну температуру для ванадієвої контактної маси розраховують за формулою:

$$t_{\text{опт}} = \frac{4905}{\lg \frac{x}{(1-x) \cdot \sqrt{\frac{b-0,5 \cdot a \cdot x}{100-0,5 \cdot a \cdot x}}} + 4,937}, \quad (12.133)$$

де  $x$  – ступінь перетворення, частки одиниці;

$a$  – початкова концентрація  $\text{SO}_2$ , частки одиниці;

$b$  – початкова концентрація кисню, частки одиниці;

Звичайно для побудови оптимальної кривої використовують літературні дані з довідника [2].

Об'єм контактної маси розраховують за формулою (6.11).

Існує три найбільш розповсюджених метода визначення часу контактування.

1. Час зіткнення газу з каталізатором частіше всього визначають із даних довідника [2].

2. Час контакту зворотний швидкості процесу окиснення, тому розрахунок ведуть за рівнянням:

$$\frac{d\tau}{dx} = \frac{a \cdot (1 - 0,2 \cdot x)}{P \cdot k \cdot (1 - x) \cdot \left\{ \beta - \left[ \frac{x}{318,3 \cdot K_p \cdot (1 - x)} \right]^2 \right\}}. \quad (12.134)$$

У практичних умовах температура і ступінь перетворення змінюються в ході процесу, отже, змінюється рівноважний ступінь перетворення і константа швидкості реакції. Час контакту за рівнянням (12.134) можна визначити двома шляхами – графічним і аналітичним. Побудова діаграми  $\frac{d\tau}{dx} - x$  та наступне

графічне інтегрування являють собою досить громіздкий метод, тому на практиці перевагу набув аналітичний спосіб.

Процес окиснення  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  йде з виділенням теплоти. Температура газової суміші в міру просування в контактній масі підвищується. Тому розрахунок ведуть на невеликих ділянках за зміною ступеня перетворення, приймаючи на кожній ділянці температуру постійною.

Температуру газу на першій ділянці приймають рівною температурі вхідного газу, а на наступних вона дорівнює температурі наприкінці попередньої ділянки і визначається за рівнянням:

$$t_k = t_{\text{п}} + \lambda \cdot \Delta x, \quad (12.135)$$

де  $t_{\text{п}}$  і  $t_k$  – початкова і кінцева температури в шарі,  $^{\circ}\text{C}$ ;

$\Delta x$  – зміна ступеня перетворення,  $\Delta x = x_k - x_{\text{п}}$ , частки одиниці;

$\lambda$  – максимальне збільшення температури газу внаслідок зміни ступеня перетворення від 0 до 1 в адіабатних умовах,  $^{\circ}\text{C}$ .

Коефіцієнт  $\lambda$  може бути розрахований за формулою:

$$\lambda = \frac{42,3 \cdot a}{c}, \quad (12.136)$$

де  $a$  – початкова концентрація сульфїтного ангїдриду, % (об.);

$c$  – середня теплоємність газової суміші, кДж/(м<sup>3</sup> · К).

Значення  $\lambda$  для газових сумішей з різним вмістом SO<sub>2</sub> представлені в табл. 12.12.

Таблиця 12.12 – Значення  $\lambda$  для газових сумішей з різним вмістом SO<sub>2</sub>

SO <sub>2</sub> , % (об.)	$\lambda$ , °C	SO <sub>2</sub> , % (об.)	$\lambda$ , °C
2	60	9	252
3	89	10	271
4	117	11	303
5	145	12	328
6	173	14	378
7	200	17	440
7,5	213	20	506
8	226	62,5	1150

Час контакту на практиці розраховують таким чином: кожний шар контактної маси розбивають на декілька ділянок (4 – 8) і приймають для кожної з них  $\frac{d\tau}{dx} \approx \frac{\Delta\tau}{\Delta x}$ . Тоді час контакту на ділянці можна визначити за формулою:

$$\Delta\tau = \frac{1 - 0,2 \cdot x}{P \cdot k \cdot (1 - x)} \cdot \frac{a \cdot \Delta x}{\beta - \left[ \frac{x}{318,3 \cdot K_p \cdot (1 - x)} \right]^2}. \quad (12.137)$$

Значення змінних величин, які входять до рівняння, розраховують для середньої температури на вході та виході з ділянки.

Загальний час контакту в шарі є сума складових для окремих ділянок:

$$\tau = \sum \Delta\tau. \quad (12.138)$$

Зі збільшенням кількості ділянок, на які розбивають шар, точність розрахунку підвищується. Рекомендується перший шар розбивати на 7 – 8 ділянок, другий – на 3 – 4, а останні – на 2 – 3 ділянки.

Діаметр контактного апарата розраховують, приймаючи швидкість газового потоку в повному перетині апарата рівною 0,25 – 0,30 м/с (за нормальних умов).

Спочатку знаходять площу перетину апарата за формулою:

$$S = \frac{V_r}{W_r}. \quad (12.139)$$

де  $V_r$  – секундний об'єм газу, м<sup>3</sup>/с;

$W_r$  – швидкість газу в апараті, м /с.

Потім визначають діаметр апарату за рівнянням:

$$D = \sqrt{\frac{S}{0,785}}. \quad (12.140)$$

Знаючи площу перетину і об'єм каталізатора в кожному шарі, знаходять висоту шару каталізатора на кожній полиці.

Гідравлічний опір шару контактної маси можна розрахувати за формулою:

$$\Delta P = 6620 \cdot W^{1,7} \cdot \rho^{0,7} \cdot h, \quad (12.141)$$

де  $W$  – фіктивна швидкість газу в контактному апараті, м/с;

$\rho$  – густина газу, кг/м<sup>3</sup>;

$h$  – висота шару контактної маси, м.

Загальний гідравлічний опір апарата розраховують як сумарне за шарами плюс 1000 – 1500 Па (на опір ґрат і теплообмінних елементів).

**Приклад 12.17.** Чи можна за 550 °С і атмосферного тиску досягти ступеня окиснення 0,9, якщо газ містить 7 % SO<sub>2</sub> і 11 % (об.) O<sub>2</sub>?

**Розв'язок.** Підставимо в рівняння (6.6) значення  $x_p = 0,9$ ,  $a = 7$ ,  $b = 11$ :

$$x_p = \frac{K_p}{K_p + \sqrt{\frac{100 - 0,5 \cdot 7 \cdot 0,9}{101323(11 - 0,5 \cdot 7 \cdot 0,9)}}} = 0,9. \quad (12.142)$$

Вирішуючи це рівняння відносно  $K_p$ , одержимо  $K_p = 0,099$ . У дійсності, за 550 °С значення  $K_p$  дорівнює 0,064. Отже, за заданих умов досягти окиснення на 90 % неможливо.

Про це ж свідчать літературні дані [2]: температурі 550 °С відповідає рівноважний ступінь перетворення близько 87 %.

**Приклад 12.18.** Продуктивність контактного апарата 1080 т/добу за моногідратом. Газ, що надходить в апарат, містить 7,5 % (об.) SO<sub>2</sub>. Приймаючи коефіцієнт використання SO<sub>2</sub> рівним 98 %, визначити об'єм газу (за звичайних умов), що надходить у контактний апарат за 1 годину.

**Розв'язок.** Визначаємо об'єм газу, що надходить у контактний апарат:

$$V_{\Gamma} = \frac{1080 \cdot 1000 \cdot 22,4}{24 \cdot 98 \cdot 0,98 \cdot 0,075} = 139500 \text{ м}^3/\text{год}. \quad (12.143)$$

**Приклад 12.19.** Розрахувати об'ємну швидкість газу в контактному апараті, якщо об'єм каталізатора в ньому 15 м<sup>3</sup>, а витрата газу 9000 м<sup>3</sup>/год.

**Розв'язок.** Розраховуємо об'ємну швидкість газу в контактному апараті:

$$W = \frac{9000}{15} = 600 \text{ м}^3/(\text{м}^3 \cdot \text{год}). \quad (12.144)$$

**Приклад 12.20.** Визначити рівноважний ступінь перетворення SO<sub>2</sub> на SO<sub>3</sub> у першому шарі каталізатора за наступних умов: температура газу на вході в шар дорівнює 415 °С, на виході з шару 575 °С; вихідний газ містить 11,85 % SO<sub>2</sub> і 8,9 % (об.) O<sub>2</sub>; тиск прийняти рівним 101,3 кПа.



**Розв'язок.** Для визначення рівноважного ступеня перетворення скористаємося формулою (6.6). За 575 °С константа рівноваги  $K_p = 0,043$  (табл. 12.10). За 575 °С і газу, що містить 7 % (об.)  $SO_2$ , тобто менш концентрованого, чим заданий, рівноважний ступінь перетворення за довідниковими даними (табл. 13.13) дорівнює 0,806. Підставивши спочатку це значення в праву частину рівняння (6.6), знайдемо, що права і ліва частини рівняння не рівні між собою. Зменшуючи значення  $x_p$  (до 0,77), що підставляється в праву частину рівняння, домагаємося тотожності в рівнянні й одержуємо:

$$x_p = \frac{0,043}{0,043 + \sqrt{\frac{100 - 0,5 \cdot 11,85 \cdot 0,77}{101300 \cdot (8,9 - 0,5 \cdot 11,85 \cdot 0,77)}}} = 0,76. \quad (12.145)$$

**Приклад 12.21.** У перший шар контактного апарата надходить газова суміш за температури 440 °С і вмісту  $SO_2$  7,5 % (об.). За рахунок теплоти реакції температура газу підвищується до 590 °С. Визначити ступінь перетворення  $SO_2$  у шарі ( $x_1$ ).

**Розв'язок.** Згідно з даними табл. 12.12, під час повного окиснення  $SO_2$  в адіабатних умовах температура газу збільшиться на 213 °С. Визначаємо ступінь перетворення  $SO_2$  в шарі:

$$x_1 = \frac{590 - 440}{213} = 0,70. \quad (12.146)$$

**Приклад 12.22.** У контактний апарат надходить 133000 м<sup>3</sup>/год газу. Після першого шару газ охолоджують за рахунок введення частини газу за температури 220 °С. Температура газу на вході в другий шар повинна бути 480 °С; газ, що залишає перший шар, має температуру 590 °С.

Визначити об'єми газових потоків, що надходять у перший шар ( $V_1$ ) і після першого шару ( $V_2$ )

**Розв'язок.** Складаємо рівняння теплового балансу на вході газу в другий шар:

$$590 \cdot V_1 \cdot 1,33 + 220 \cdot V_2 \cdot 1,33 = 480 \cdot 133000 \cdot 1,33, \quad (12.147)$$

де 1,33 – теплоємність газу, кДж / (м<sup>3</sup> · К).

Підставив в це рівняння значення  $V_1 = 133000 - V_2$  і вирішив його відносно  $V_2$ , отримаємо:

$$V_2 = 39450 \text{ м}^3/\text{год}; \quad (12.148)$$

$$V_1 = 133000 - 39450 = 93550 \text{ м}^3/\text{год}. \quad (12.149)$$

**Приклад 12.23.** Вважаючи, що в першому шарі каталізатора ступінь перетворення газу 0,705, визначити за даними попереднього прикладу загальний ступінь окиснення газу на вході в другий шар ( $x_2$ ):

**Розв'язок.** Визначаємо ступінь перетворення на вході в другий шар за формулою:

$$x_2 = \frac{V_1 \cdot x_1}{V} = \frac{93550 \cdot 0,705}{133000} = 0,496. \quad (12.150)$$

**Приклад 12.24.** Використовуючи дані прикладів 12.21 – 12.23 та приймаючи ступінь перетворення, що досягається в другому шарі, 0,83, а температуру газу на вході в третій шар 460 °С, визначити необхідну поверхню теплообміну між другим та третім шарами і температуру газового потоку  $V_1$  на вході в теплообмінник.

**Розв'язок.** Визначаємо температуру газу на виході з другого шару за формулою (12.135):

$$480 + 213 \cdot (0,83 - 0,496) = 551 \text{ °С}. \quad (12.151)$$

Розраховуємо теплове навантаження теплообмінника:

$$Q = 133000 \cdot 1,33 \cdot (551 - 460) = 16096900 \text{ кДж/год}. \quad (12.152)$$

Частина газу, що йде в перший шар ( $V_1$ ), нагрівається на  $\frac{16096900}{93550 \cdot 1,33} = 129$

°С, тобто температура газового потоку на вході в теплообмінник повинна бути  $440 - 129 = 311 \text{ °С}$ .

Визначаємо середню різницю температур:

$$\begin{array}{ccc} 551 & \rightarrow & 460 \\ 440 & \leftarrow & 311 \end{array} \quad \Delta t_{\text{сеп}} = \frac{\Delta t_{\text{г}} + \Delta t_{\text{м}}}{2} = \frac{149 + 111}{2} = 130 \text{ °С}. \quad (12.153)$$

$\Delta t_{\text{м}} = 111 \qquad \Delta t_{\text{г}} = 149$

Розраховуємо необхідну поверхню теплообміну за формулою:

$$F = \frac{Q}{K \cdot \Delta t_{\text{сеп}}} = \frac{16096900}{40 \cdot 130} = 3095 \text{ кДж/год}, \quad (12.154)$$

де  $K$  – коефіцієнт теплопередачі для системи газ – газ, найчастіше його приймають рівним  $30 - 50 \text{ кДж}/(\text{м}^2 \cdot \text{год} \cdot \text{К})$ .

**Приклад 12.25.** На контактування надходить газ, який містить 7,5 %  $\text{SO}_2$  і 13,5 % (об.)  $\text{O}_2$ . Визначити оптимальну температуру процесу за ступеня перетворення 0,7.

**Розв'язок.** Розраховуємо оптимальну температуру процесу за формулою (12.133):

$$T_{\text{опт}} = \frac{4905}{\lg \frac{0,70}{(1-0,70) \cdot \sqrt{\frac{13,5 - 0,5 \cdot 7,5 \cdot 0,70}{100 - 0,5 \cdot 7,5 \cdot 0,70}}} + 4,937} = 848 \text{ К} \quad (12.155)$$

**Приклад 12.26.** На перший шар контактного апарата надходить газ, що містить 7,5 %  $\text{SO}_2$  і 10,5 % (об.)  $\text{O}_2$ , за температури 440 °С. Вважаючи, що на першій ділянці шару перетворення відбувається на 0,14, визначити необхідний час контакту для цих умов.

**Розв'язок.** Визначаємо температуру газу на виході з першої ділянки за рівнянням (12.135):

$$t_{\text{к}} = t_{\text{п}} + \lambda \cdot \Delta x = 440 + 213 \cdot 0,14 = 470 \text{ °С}. \quad (12.156)$$

Константа швидкості реакції за температури 470 °С дорівнює  $k = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1} \cdot \text{Па}^{-1}$  (табл. 12.11); значення константи рівноваги  $K_p = 0,28 \text{ Па}^{-0,5}$  (табл. 6.1).

Визначимо  $\beta$  за рівнянням (6.9):

$$\beta = \frac{b - 0,5 \cdot a \cdot x}{1 - 0,5 \cdot a \cdot x} = \frac{0,105 - 0,5 \cdot 0,075 \cdot 0,14}{1 - 0,5 \cdot 0,075 \cdot 0,14} = 0,1. \quad (12.157)$$

Розраховуємо необхідний час контакту за формулою (12.137):

$$\Delta\tau = \frac{1 - 0,2 \cdot 0,14}{101300 \cdot 1,33 \cdot 10^{-5} (1 - 0,14)} \cdot \frac{0,075 \cdot (0,14 - 0)}{0,1 - \left[ \frac{0,14}{318,3 \cdot 0,28 \cdot (1 - 0,14)} \right]^2} = 0,087 \text{ с}. \quad (12.158)$$

**Приклад 12.27.** Скласти матеріальний баланс контактного відділення, якщо ступень перетворення 0,98, а склад та кількість компонентів (на 1 т колчедану) газу, що надходить в апарат наведені в табл. 12.13.

Таблиця 12.13 – Склад вхідного газу

Компонент	% (об.)	кг	м <sup>3</sup>
Сірки (IV) оксид SO <sub>2</sub>	7,1	749,4	262,2
Кисень O <sub>2</sub>	11,0	579,6	406
Азот N <sub>2</sub>	81,9	3782	3024

**Розв'язок.**

В контактному апараті протікає реакція окиснення:



Розрахунок матеріального балансу ведемо за схемою, наведеною на рис. 12.4.

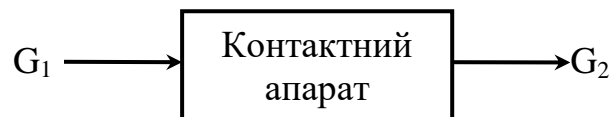


Рис. 12. 4 – Схема матеріальних потоків контактної апарату

Визначимо склад кожного потоку. Перший потік – це газ, що входить апарат:

$$G_1 = G_{\text{SO}_2}^p + G_{\text{SO}_2}^{\text{H/p}} + G_{\text{O}_2}^p + G_{\text{O}_2}^{\text{H/p}} + G_{\text{N}_2}, \quad (12.160)$$

де  $G_{\text{SO}_2}^p$  – маса сірки (IV) оксиду, що реагує за реакцією (12.159);

$G_{\text{SO}_2}^{\text{H/p}}$  – маса сірки (IV) оксиду, що не реагує;

$G_{\text{O}_2}^p$  – маса кисню, що реагує за реакцією (12.159);

$G_{\text{O}_2}^{\text{H/p}}$  – маса кисню, що не реагує;

$G_{\text{N}_2}$  – маса азоту в газі.

Другий потік – це газ, що виходить з печі:

$$G_2 = G_{SO_3} + G_{SO_2}^{H/P} + G_{O_2}^{H/P} + G_{N_2}, \quad (12.161)$$

де  $G_{SO_3}$  – маса сірки (VI) оксиду, що утворюється за реакцією (12.159).

Розраховуємо масу сірки (IV) оксиду, що реагує за реакцією (12.159) за формулою:

$$G_{SO_2}^P = G_{SO_2} \cdot x = 749,4 \cdot 0,98 = 734,4 \text{ кг або } 256,95 \text{ м}^3. \quad (12.162)$$

Розраховуємо масу сірки (IV) оксиду, що не реагує за формулою:

$$G_{SO_2}^{H/P} = G_{SO_2} - G_{SO_2}^P = 749,4 - 734,4 = 15 \text{ кг або } 5,25 \text{ м}^3. \quad (12.163)$$

Визначаємо масу кисню, що реагує за формулою:

$$G_{O_2}^P = \frac{G_{SO_2}^P \cdot 0,5 \cdot M_{O_2}}{M_{SO_2}} = \frac{734,4 \cdot 0,5 \cdot 32}{64} = 183,6 \text{ кг або } 128,8 \text{ м}^3. \quad (12.164)$$

Розраховуємо масу кисню, що не реагує за формулою:

$$G_{O_2}^{H/P} = G_{O_2} - G_{O_2}^P = 579,6 - 183,6 = 396 \text{ кг або } 277,2 \text{ м}^3. \quad (12.165)$$

Розраховуємо масу сірки (VI) оксиду, що утворюється за реакцією (12.159) за формулою:

$$G_{SO_3} = \frac{G_{SO_2}^P \cdot M_{SO_3}}{M_{SO_2}} = \frac{734,4 \cdot 80}{64} = 918 \text{ кг або } 257 \text{ м}^3. \quad (12.166)$$

Визначаємо масу першого потоку за формулою (12.160):

$$G_1 = 734,4 + 15 + 183,6 + 396 + 3782 = 5111 \text{ кг}. \quad (12.167)$$

Визначаємо масу другого потоку за формулою (12.161):

$$G_2 = 918 + 15 + 396 + 3782 = 5111 \text{ кг}. \quad (12.168)$$

Провіряємо збіжність розрахунку матеріального балансу:

$$G_1 = G_2; \quad 5111 = 5111. \quad (12.169)$$

Результати розрахунків заносимо в звітну таблицю матеріального балансу (табл. 12.14).

Таблиця 12.14 – Матеріальний баланс контактного відділення

Прихід					Витрата				
Найменування потоку	Маса		Об'єм		Найменування потоку	Маса		Об'єм	
	кг	%	м <sup>3</sup>	%		кг	%	м <sup>3</sup>	%
1. Сульфатний ангідрит, в т.ч.	5111	100	3692,2	100	2. Сульфатний ангідрит, в т.ч.	5111	100	3563,45	100
SO <sub>2</sub>	749,4	15	262,2	7,1	SO <sub>3</sub>	918	18	257	7,2
O <sub>2</sub>	579,6	11	406	11,0	SO <sub>2</sub>	15	0,3	5,25	0,2
N <sub>2</sub>	3782	74	3024	81,9	O <sub>2</sub>	396	7,7	277,2	7,8
					N <sub>2</sub>	3782	74	3024	84,8
<b>Всього:</b>	<b>5111</b>		<b>3692,2</b>		<b>Всього:</b>	<b>5111</b>		<b>3563,45</b>	

Наведені приклади уявляють собою окремі елементи загальних розрахунків з окислення SO<sub>2</sub> в SO<sub>3</sub>. Вони дають змогу виконати матеріальні і

теплові баланси процесу, розрахувати конструктивні та режимні параметри контактного апарата.

#### **Послідовність розрахунку контактного апарата:**

1. Визначають рівноважний ступінь перетворення за різних температур у межах 400 – 600 °С з урахуванням складу газу, що надходить у контактний апарат.

2. Складають графік у координатах  $t - x$  [2, 4], на який наносять рівноважну криву і оптимальну криву контактування за табличними даними або за даними розрахунків за формулою (12.133).

3. Визначають координати процесу. Для цього задаються температурою газу на вході в перший шар контактної маси, рівною 440 °С. Потім за рівнянням (12.135) наносять адіабату на графік у координатах  $t - x$ . Процес окиснення  $SO_2$  на першому шарі проводять до кінцевої температури, для якої ступінь перетворення на  $\sim 2\%$  нижче рівноважного. Для спрощення побудови робочої лінії можна користуватися літературними даними [2 – 5]. Графік дає змогу визначити кількість шарів контактної маси в апараті для досягнення заданого загального ступеня перетворення.

4. Складають матеріальний і тепловий баланси процесу і перевіряють правильність прийнятих вихідних величин. Якщо не збігаються температури газу, одержані графічним шляхом та з теплового балансу, змінюють початкові умови, добиваючись тотожності результатів.

5. Визначають об'єм каталізатора в кожному шарі. Для цього використовують один з методів розрахунку часу контактування.

6. Визначають діаметр апарата і висоту кожного шару каталізатора, задаючись швидкістю газу в апараті.

7. Розраховують необхідну поверхню теплообміну між шарами.

8. Розраховують загальний гідравлічний опір контактного апарата.

Під час виконання розрахунків, а також для контролю їхньої правильності можна користуватися даними довідників або підручників та методичних вказівок [1 – 8].

### **12.4 Абсорбція сульфатного ангідриду**

Сульфатний ангідрид абсорбують у двох апаратах – олеумному і моногідратному абсорберах: у першому поглинається до 70 % сульфатного ангідриду, а остаточно він уловлюється в моногідратному абсорбері. Таким шляхом удається досягти дуже повної абсорбції й одночасно одержати як продукт олеум. За рахунок циркуляції кислот між моногідратним і олеумним абсорберами вся продукція з контактної системи виводиться у виді олеуму. Воду, необхідну для утворення продукту, додають у збірник моногідратного абсорбера; частіше всього її вводять в моногідратний абсорбер у складі сушильної кислоти.

Дуже важливо дотримуватись температурного режиму процесу, бо за певної температури поглинання  $SO_3$  припиняється. Наприклад, для

забезпечення випуску продукції у виді 20 % олеуму (20 % SO<sub>3</sub> (вільного) у сульфатній кислоті) в процесі перероблення газу, що містить 7 % (об.) SO<sub>3</sub>, необхідно, щоб температура в абсорбері була не вище 70 °С.

Розрахунок процесу абсорбції SO<sub>3</sub> концентрованою сульфатною кислотою ведуть за рівнянням:

$$G = k \cdot F \cdot \Delta P_{\text{сер}}, \quad (12.170)$$

де:  $G$  – кількість SO<sub>3</sub>, що абсорбується, кг/год;

$k$  – коефіцієнт швидкості абсорбції, кг/(м<sup>2</sup> · год · Па);

$F$  – поверхня насадки абсорбційної башти, м<sup>2</sup>;

$\Delta P_{\text{сер}}$  – середня рушійна сила абсорбції (середня різниця між парціальним тиском SO<sub>3</sub> у газі і рівноважним тиском SO<sub>3</sub> над кислотою), Па.

Коефіцієнт швидкості абсорбції розраховують за формулою:

$$k = k_0 \cdot W^{0,8}, \quad (12.171)$$

де  $W$  – фіктивна швидкість газу в абсорбері, м/с;

$k_0$  – коефіцієнт, що залежить від концентрації і температури кислоти і віднесений до швидкості газу 1 м/с [4].

**Приклад 12.28.** Визначити граничну кількість вологи, яка може бути принесена з грубними газами в сушильні башти, щоб уся продукція сульфатнокислотного заводу могла бути випущена у виді 20 % олеуму.

**Розв'язок.** 20 % олеум містить 85,3 % SO<sub>3</sub> загального і 14,7 % H<sub>2</sub>O. Отже, співвідношення між H<sub>2</sub>O і SO<sub>3</sub> в олеумі дорівнює: 14,7 : 85,3 = 0,172 : 1.

Тому на кожен кілограм поглиненого SO<sub>3</sub> у систему (у сушильні башти) повинно надходити з грубним газом не більше 0,172 кг водяної пари.

**Приклад 12.29.** Скласти матеріальний баланс (на 1000 кг колчедану) сушильно-абсорбційного відділення.

Продукція випускається у виді олеуму з концентрацією SO<sub>3</sub> (вільного) 20 %; олеумний абсорбер зрошується олеумом, що містить 20 % SO<sub>3</sub> (вільного); за один цикл він закріплюється на 1 %. В олеумний абсорбер подається з газом 919 кг SO<sub>3</sub> на 1000 кг колчедану; із сульфатною кислотою з сушильного відділення вноситься 119,3 кг H<sub>2</sub>O на 1000 кг колчедану.

Моногідратній абсорбер зрошується 98 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, що за один цикл закріплюється на 0,5 %.

На сушильну башту подається 94 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> у кількості 22400 кг на 1000 кг колчедану; виходить з неї кислота, що містить 93,5 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (рис.12.5).

**Розв'язок.** Склад 20 % олеуму: 85,3 % SO<sub>3</sub> і 14,7 % H<sub>2</sub>O. Визначаємо кількість води, яку необхідно ввести в процес:

$$\frac{919 \cdot 0,147}{0,853} = 158 \text{ кг.} \quad (12.172)$$

Визначаємо кількість води, яку необхідно додати з урахуванням води, що приходить с сушильного відділення:

$$158 - 119,3 = 38,7 \text{ кг.} \quad (12.173)$$

98 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , що надходить у моногідратний абсорбер, містить 80 %  $\text{SO}_3$  і 20 %  $\text{H}_2\text{O}$ . Для перетворення 158 кг  $\text{H}_2\text{O}$  в 98 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  необхідно:

$$\frac{158 \cdot 0,8}{0,2} = 632 \text{ кг } \text{SO}_3. \quad (12.174)$$

Ці 632 кг  $\text{SO}_3$  у вигляді 98 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  передаються в збірник олеуму.

Визначаємо кількість  $\text{SO}_3$ , що поглинається в олеумному абсорбері:

$$919 - 632 = 287 \text{ кг або } \frac{287 \cdot 100}{919} = 31,2 \%. \quad (12.175)$$

Визначимо кількість 20 % олеуму, що надходить на зрошення олеумного абсорбера. З абсорбера витікає олеум (21 %  $\text{SO}_3$  вільного), який містить 85,5 %  $\text{SO}_3$  і 14,5 %  $\text{H}_2\text{O}$ . Позначивши кількість 20 % олеуму, що надходить в абсорбер, через  $x$ , знаходимо:

$$\frac{0,853 \cdot x + 287}{x + 287} = 0,855; \quad x = 20800 \text{ кг або } 11,12 \text{ м}^3. \quad (12.176)$$

У цій кількості 20 % олеуму міститься:

$$0,853 \cdot 20800 = 17740 \text{ кг } \text{SO}_3;$$

$$0,147 \cdot 20800 = 3060 \text{ кг } \text{H}_2\text{O}.$$

Отримані дані заносимо в табл. 12.15.

Таблиця 12.15 – Матеріальний баланс олеумного абсорберу

Прихід			Витрата		
Найменування потоку	маса		Найменування потоку	маса	
	кг	%		кг	%
1. Олеум в абсорбер, в т.ч.	20800	100	3. Олеум з абсорбера, в т.ч.	21087	100
$\text{SO}_3$	17740	85,3	$\text{SO}_3$	18027	85,5
$\text{H}_2\text{O}$	3060	14,7	$\text{H}_2\text{O}$	3060	14,5
2. $\text{SO}_3$	287	100			
<b>Всього</b>	<b>21087</b>		<b>Всього</b>	<b>21087</b>	

Аналогічним чином визначаємо кількість 98 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , що подається на зрошення моногідратного абсорбера. Впливає з нього 98,5 % кислота, яка містить 80,4 %  $\text{SO}_3$  і 19,6 %  $\text{H}_2\text{O}$ . Позначивши кількість 98 % кислоти через  $y$ , знаходимо:

$$\frac{0,8 \cdot y + 632}{y + 632} = 0,804; \quad y = 31000 \text{ кг або } 17,3 \text{ м}^3. \quad (12.177)$$

У цій кількості 98 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  міститься:

$$0,8 \cdot 31000 = 24800 \text{ кг } \text{SO}_3;$$

$$0,2 \cdot 31000 = 6200 \text{ кг } \text{H}_2\text{O}.$$

У 98,5 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , що впливає з моногідратного абсорберу, міститься:

$24800 + 632 = 25432$  кг SO<sub>3</sub>;

6200 кг H<sub>2</sub>O.

Отримані дані заносимо в табл. 12.16.

Таблиця 12.16 – Матеріальний баланс моногідратного абсорберу

Прихід			Витрата		
Найменування потоку	маса		Найменування потоку	маса	
	кг	%		кг	%
1. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> в абсорбер, в т.ч.	31000	100	3. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> з абсорбера, в т.ч.	31632	100
SO <sub>3</sub>	24800	80	SO <sub>3</sub>	25432	80,4
H <sub>2</sub> O	6200	20	H <sub>2</sub> O	6200	19,6
2. SO <sub>3</sub>	632	100			
<b>Всього</b>	<b>31632</b>		<b>Всього</b>	<b>31632</b>	

Для складання загальної таблиці матеріального балансу сушильно-абсорбційного циклу необхідно врахувати вміст SO<sub>3</sub> і H<sub>2</sub>O в сушильній кислоті. 94 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, що подається на сушильні башти, містить: 76,73 % SO<sub>3</sub> і 23,27 % H<sub>2</sub>O. Кількість цієї кислоти 22400 кг; в ній міститься:

$0,7673 \cdot 22400 = 17170$  кг SO<sub>3</sub>;

$0,2327 \cdot 22400 = 5230$  кг H<sub>2</sub>O.

У 93,5 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, що виходить із сушильної башти, міститься:

17170 кг SO<sub>3</sub>;

$5230 + 119,3 = 5349,3$  кг H<sub>2</sub>O.

Отримані дані заносимо в табл. 12.17.

Таблиця 12.17 – Матеріальний баланс сушильної башти

Прихід			Витрата		
Найменування потоку	маса		Найменування потоку	маса	
	кг	%		кг	%
1. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> в башту, в т.ч.	22400	100	3. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> з башти, в т.ч.	22519,3	100
SO <sub>3</sub>	17170	76,73	SO <sub>3</sub>	17170	80,4
H <sub>2</sub> O	5230	23,27	H <sub>2</sub> O	5349,3	19,6
2. H <sub>2</sub> O	119,3	100			
<b>Всього</b>	<b>22519,3</b>		<b>Всього</b>	<b>22519,3</b>	

Складаємо матеріальний баланс збірника кислоти моногідратного абсорберу (табл. 12.18).



Таблиця 12.18 – Матеріальний баланс збірника моногідратного абсорберу

Прихід			Витрата		
Найменування потоку	маса		Найменування потоку	маса	
	кг	%		кг	%
1. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> з моногідр. абсорберу, в т.ч.	31632	100	4. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> з збірника, в т.ч.	54190	100
SO <sub>3</sub>	25432	80,4	SO <sub>3</sub>	42602	78,6
H <sub>2</sub> O	6200	19,6	H <sub>2</sub> O	11588	21,4
2. H <sub>2</sub> O	38,7	100			
3. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> з сушильної башти, в т.ч.	22519,3	100			
SO <sub>3</sub>	17170	80,4			
H <sub>2</sub> O	5349,3	19,6			
<b>Всього</b>	<b>54190</b>		<b>Всього</b>	<b>54190</b>	

Складаємо матеріальний баланс збірника олеумного абсорберу (табл. 12.19).

Таблиця 12.19 – Матеріальний баланс збірника олеумного абсорберу

Прихід			Витрата		
Найменування потоку	маса		Найменування потоку	маса	
	кг	%		кг	%
1. Олеум з олеумного абсорберу, в т.ч.	21087	100	3. Олеум в олеумний абсорбер, в т.ч.	20800	100
SO <sub>3</sub>	18027	85,5	SO <sub>3</sub>	17740	85,3
H <sub>2</sub> O	3060	14,5	H <sub>2</sub> O	3060	14,7
2. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> з збірника моногідратного абсорберу, в т.ч.	790	100	4. Продукція у вигляді 20 % олеуму, в т.ч.	1077	100
SO <sub>3</sub>	632	80	SO <sub>3</sub>	919	80
H <sub>2</sub> O	158	20	H <sub>2</sub> O	158	20
<b>Всього</b>	<b>21877</b>		<b>Всього</b>	<b>21877</b>	

В табл. 12.20 приведений матеріальний баланс всього сушильно-абсорбційного відділення.

На рис. 12.5 наведені всі матеріальні потоки сушильно-абсорбційного відділення.

Таблиця 12.20 – Матеріальний баланс сушильно-абсорбційного відділення

Прихід			Витрата		
Найменування потоку	маса		Найменування потоку	маса	
	кг	%		кг	%
1. SO <sub>3</sub> , в т.ч.	919	100	3. Продукція у вигляді 20 % олеуму, в т.ч.	1077	100
в олеумний абсорбер	287	68,77	SO <sub>3</sub>	919	80
в моногідр. абсорбер	632	31,23	H <sub>2</sub> O	158	20
2. H <sub>2</sub> O, в т.ч.	158	100			
в сушильну башту	119,3	75,5			
в збірник моногідр. абсорберу	38,7	24,5			
<b>Всього</b>	<b>1077</b>		<b>Всього</b>	<b>1077</b>	

На рис. 12.5 наведені всі матеріальні потоки сушильно-абсорбційного відділення.

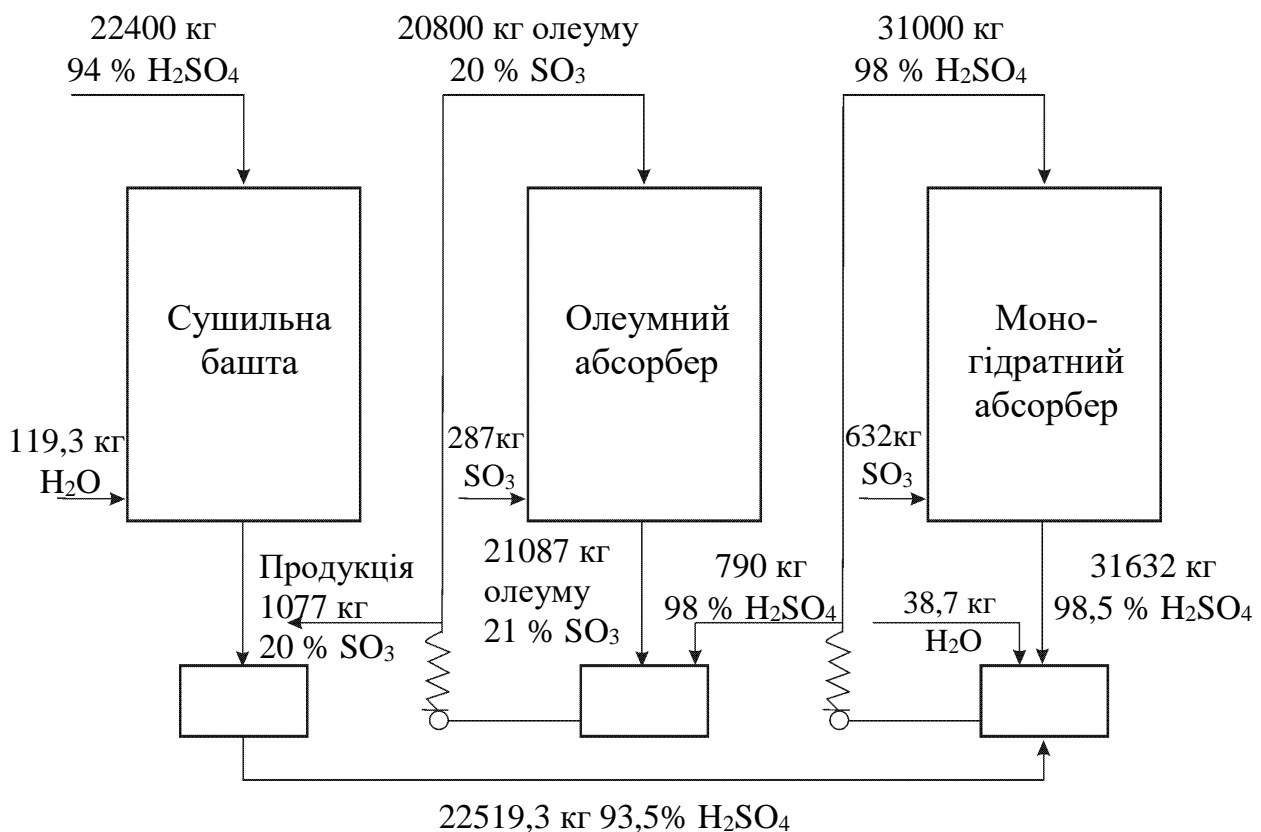


Рис. 12.5 – Схема матеріальних потоків сушильно-абсорбційного відділення

**Приклад 12.30.** За даними матеріального балансу (табл. 12.21) скласти тепловий баланс олеумного абсорбера.

Таблиця 12.21 – Матеріальний баланс олеумного абсорберу

Прихід			Витрата		
Найменування потоку	маса		Найменування потоку	маса	
	т/год	%		т/год	%
1. Олеум в абсорбер, в т.ч.	262	100	3. Олеум з абсорбера, в т.ч.	265,23	100
SO <sub>3</sub>	223,8	85,42	SO <sub>3</sub>	227,03	85,6
H <sub>2</sub> O	38,2	14,68	H <sub>2</sub> O	38,2	14,4
2. SO <sub>3</sub>	10,35	100	4. SO <sub>3</sub>	7,12	100
<b>Всього</b>	<b>272,35</b>		<b>Всього</b>	<b>272,35</b>	

Додаткові дані для складання теплового балансу олеумного абсорбера наступні: температура газу на вході 80 °С його теплоємність 1,42 кДж/(м<sup>3</sup> · К), на виході 50 °С; температура кислоти, що зрошує абсорбер 40 °С. Вхідний газ містить 7 % (об.) SO<sub>3</sub>. Теплоємність 20 % олеуму 1,38 кДж/(кг · К).

**Розв'язок.** Знайдемо загальний годинний об'єм газу, що надходить в абсорбційне відділення за формулою:

$$V_{Г(ВХ)} = \frac{G_{SO_3(Г,ВХ)} \cdot 22,4}{C_{SO_3(Г,ВХ)} \cdot M_{SO_3}} = \frac{10350 \cdot 22,4}{0,07 \cdot 80} = 41400 \text{ м}^3/\text{год.} \quad (12.178)$$

Розраховуємо прихід теплоти в олеумний абсорбер з вхідним газом за формулою:

$$Q_{Г(ВХ)} = V_{Г(ВХ)} \cdot c_{Г(ВХ)} \cdot t = 41400 \cdot 1,42 \cdot 80 = 4703000 \text{ кДж/год.} \quad (12.179)$$

Розраховуємо прихід теплоти в олеумний абсорбер з 20 % олеумом за формулою:

$$Q_{ол(ВХ)} = G_{ол(ВХ)} \cdot c_{ол} \cdot t = 26200 \cdot 1,38 \cdot 40 = 14462400 \text{ кДж/год.} \quad (12.180)$$

Визначаємо кількість теплоти що виділяється під час абсорбції SO<sub>3</sub> олеумом. В олеумному абсорбері поглинається 3230 кг SO<sub>3</sub>. Приймаємо орієнтовно, що поглинання відбувається за 60 °С. За табличними даними знаходимо, що в процесі розчинення рідкого сульфатного ангідриду в 20 % олеумі виділяється тепла (q<sub>абс</sub>) 23,25 кДж/моль SO<sub>3</sub>. Теплота конденсації (q<sub>конд</sub>) газоподібного SO<sub>3</sub> дорівнює 481,85 кДж/кг SO<sub>3</sub> [2]. Кількість теплоти, що виділяється в процесі абсорбції розраховуємо за формулою:

$$Q_{абс} = \frac{G_{SO_3(абс)} \cdot q_{абс}}{M_{SO_3}} + G_{SO_3(абс)} \cdot q_{конд}; \quad (12.181)$$

$$Q_{абс} = \frac{3230 \cdot 23250}{80} + 3230 \cdot 481,85 = 2495100 \text{ кДж/год.} \quad (12.182)$$

Розраховуємо загальну кількість теплоти, що приходить в абсорбер за формулою:

$$Q_{ВХ} = Q_{Г(ВХ)} + Q_{ол(ВХ)} + Q_{абс}; \quad (12.183)$$

$$Q_{\text{вх}} = 4703000 + 14462400 + 2495100 = 21660500 \text{ кДж/год.} \quad (12.184)$$

Розраховуємо кількість газу, що виходить з абсорберу за формулою:

$$V_{\text{Г(вих)}} = V_{\text{Г(вх)}} - \frac{G_{\text{SO}_3(\text{абс})} \cdot 22,4}{M_{\text{SO}_3}} = 41400 - \frac{3230 \cdot 22,4}{80} = 40495,6 \text{ м}^3/\text{год.} \quad (12.185)$$

Розраховуємо кількість теплоти, що виходить з олеумного абсорберу з газом за формулою:

$$Q_{\text{Г(вих)}} = V_{\text{Г(вих)}} \cdot c_{\text{Г}} \cdot t = 40495,6 \cdot 1,42 \cdot 50 = 2875200 \text{ кДж/год.} \quad (12.186)$$

Визначаємо тепловтрати в навколишній простір (за практичними даними 2 % від приходу теплоти) за формулою:

$$Q_{\text{втрат}} = Q_{\text{вх}} \cdot 0,02 = 21660500 \cdot 0,02 = 433200 \text{ кДж/год.} \quad (12.187)$$

Визначаємо теплоту, яка виноситься олеумом, як різницю між приходом теплоти і перерахованими вище статтями її витрати:

$$Q_{\text{ол(вих)}} = Q_{\text{вх}} - Q_{\text{Г(вих)}} - Q_{\text{втрат}}; \quad (12.188)$$

$$Q_{\text{ол(вих)}} = 21660500 - 2875200 - 433200 = 18352000 \text{ кДж/год.} \quad (12.189)$$

Заносимо отримані дані в табл. 12.21.

Таблиця 12.21 – Тепловий баланс олеумного абсорберу

Прихід			Витрата		
Найменування потоку	теплота		Найменування потоку	теплота	
	кДж/год	%		кДж/год	%
1. З газом	4703000	21,7	4. З газом	2875300	13,3
2. З олеумом	14462400	66,8	5. З олеумом	18352000	84,7
3. Теплота абсор.	2495100	11,5	6. Тепловитрати	433200	2,0
<b>Всього</b>	<b>21660500</b>	<b>100</b>	<b>Всього</b>	<b>21660500</b>	<b>100</b>

**Приклад 12.31.** В олеумний абсорбер надходить 30800 м<sup>3</sup>/год газу, який містить 7,5 % SO<sub>3</sub> (об.). Визначити розміри абсорберу за наступних умов його роботи: ступінь абсорбції SO<sub>3</sub> 40 %, температура олеуму, що зрошує абсорбер, 45 °С, що витікає з абсорберу – 55 °С; питома поверхня насадки 87,5 м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>, густина зрошування 10 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup> · год).

Абсорбер зрошують олеумом, що містить 19,5 % SO<sub>3</sub>, витікає з нього олеум з концентрацією SO<sub>3</sub> 21 %.

**Розв'язок.** Розраховуємо масу SO<sub>3</sub> в газі, що потрапляє в олеумний абсорбер за формулою:

$$G_{\text{SO}_3(\text{вх})} = \frac{V_{\text{Г(вх)}} \cdot C_{\text{SO}_3(\text{вх})} \cdot M_{\text{SO}_3}}{22,4} = \frac{30800 \cdot 0,075 \cdot 80}{22,4} = 8250 \text{ кг/год.} \quad (12.190)$$

Розраховуємо масу SO<sub>3</sub>, що поглинається в абсорбері за формулою:

$$G_{\text{SO}_3(\text{абс})} = G_{\text{SO}_3(\text{вх})} \cdot \alpha_{\text{абс}} = 8250 \cdot 0,4 = 3300 \text{ кг/год.} \quad (12.191)$$

Визначимо кількість олеуму G<sub>олеум(вх)</sub>, що надходить на зрошення з рівняння:

$$G_{\text{олеум(вх)}} \cdot C_{\text{SO}_3(\text{ол.вх})} + G_{\text{SO}_3(\text{абс})} = (G_{\text{олеум(вх)}} + G_{\text{SO}_3(\text{абс})}) \cdot C_{\text{SO}_3(\text{ол.вих})}; \quad (12.192)$$

$$G_{\text{олеум(вх)}} \cdot 0,195 + 3300 = (G_{\text{олеум(вх)}} + 3300) \cdot 0,21; \quad (12.193)$$

$$G_{\text{олеум(вх)}} = 180500 \text{ кг/год.} \quad (12.194)$$

$$V_{\text{олеум(вх)}} = 95 \text{ м}^3/\text{год.} \quad (12.195)$$

Розраховуємо площу перетину абсорберу за формулою:

$$S = \frac{V_{\text{олеум(вх)}}}{\rho_{\text{зрош}}} = \frac{95}{10} = 9,5 \text{ м}^2. \quad (12.196)$$

Розраховуємо діаметр абсорберу за формулою:

$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot S}{\pi}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 9,5}{3,14}} = 3,5 \text{ м.} \quad (12.197)$$

Перевіримо, чи задовольняє цей діаметр абсорберу швидкості газу, яка повинна бути 0,8 – 1 м/с.

Розраховуємо швидкість газу в абсорбері за формулою:

$$W = \frac{V_{\text{Г(вх)}}}{3600 \cdot S} = \frac{30800}{3600 \cdot 9,5} = 0,91 \text{ м/с.} \quad (12.198)$$

Визначаємо коефіцієнт швидкості абсорбції за формулою (12.171):

$$k = k_0 \cdot W^{0,8} = 1,95 \cdot 10^{-4} \cdot 0,91^{0,8} = 1,58 \cdot 10^{-4} \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{Па}). \quad (12.199)$$

Розраховуємо рушійну силу процесу:

$$\Delta P = \ln \frac{(7730 - 1390) - (4530 - 680)}{7730 - 1390} = 5070 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{год} \cdot \text{Па}), \quad (12.200)$$

$$\frac{4530 - 680}{7730 - 1390}$$

де: 7730 і 4530 – парціальні тиски  $\text{SO}_3$  в газі на вході в абсорбер та на виході з нього, Па; 1390 і 680 – рівноважні парціальні тиски  $\text{SO}_3$  над 21 % олеумом за 55 °С і 19,5 % за 45 °С, Па.

Визначаємо необхідну поверхню контактування фаз для нормального проходження процесу за формулою:

$$F = \frac{G_{\text{SO}_3(\text{абс})}}{k \cdot \Delta P} = \frac{3300}{1,58 \cdot 10^{-4} \cdot 5070} = 4320 \text{ м}^2. \quad (12.201)$$

На практики враховують коефіцієнт запасу до 30 %:

$$F_{\text{д}} = F \cdot K_{\text{зап}} = 4320 \cdot 1,3 = 5600 \text{ м}^2. \quad (12.202)$$

Розраховуємо об'єм частини абсорбера, де міститься насадка за формулою:

$$V_{\text{насад}} = \frac{F_{\text{д}}}{f_{\text{насад}}} = \frac{5600}{87,5} = 63,5 \text{ м}^3. \quad (12.203)$$

Розраховуємо висоту частини абсорбера, де міститься насадка за формулою:

$$H_{\text{насад}} = \frac{V_{\text{насад}}}{S} = \frac{63,5}{9,5} = 6,7 \text{ м.} \quad (12.204)$$

Аналогічно можна розрахувати баланси та конструктивні характеристики моногідратного абсорберу і сушильної башти у комплексі з їх збірниками кислоти.

## Контрольні запитання та варіанти завдань

1. Визначити поняття "концентрація", привести розмірності величини.

2. Вертикальний циліндричний збірник діаметром 2 м (3; 3,5; 4; 4,5 або 5 метрів) заповнений на 2 м по висоті кислотою з концентрацією 60 (70, 80 або 90) %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Визначити кількість моногідрату в збірнику, якщо густина кислоти за 20 °С змінюється лінійно від 1,3951 кг/м<sup>3</sup> за 50 % кислоти до 1,8305 кг/м<sup>3</sup> за 100 %. (Вибрати один з 24 варіантів.).

3. За 1 годину в змішувач подають 3000 (3100 або 3200) кг  $\text{SO}_3$  рідкого і 300 (350 або 400) кг  $\text{H}_2\text{O}$ . Скільки теплоти слід відводити, щоб температура олеуму, який витікає, була 20 (40) °С? (Вибрати 1 варіант з 18.).

4. У змішувачі за 1 годину 20 т 75 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  розбавляють водою до 40 (50, 60 або 70) %. Визначити теплову напругу холодильних елементів, якщо температуру кислоти, що витікає, підтримують на рівні 20 (30) °С. (Вибрати 1 з 8 варіантів.).

5. У грубному відділенні сульфатнокислотного заводу встановлено 2 печі КШ (киплячого шару), продуктивність кожної з них 200 (300 або 450) тон колчедану за добу. На випалювання подають колчедан, який містить 42 (43 або 44) % сірки (в розрахунку на сухий колчедан). Недогарок містить в собі 0,5 (1,0) % S. Визначити кількість недогарка, який вивантажують із грубого відділення за 1 годину. (Вибрати 1 з 18 варіантів.).

6. Скласти матеріальний баланс випалювання колчедану, який містить 42 (43 або 44) % S і 3 (4 або 5) % вологи. Концентрація  $\text{SO}_2$  у сухому випалювальному газі 13,5 (14 або 14,5) %, а  $\text{SO}_3$  – 0,1 % (об.), вміст сірки у огарку 1 %. Розрахунки вести за одним з 27 варіантів на 1000 кг вологого колчедану.

7. Скласти тепловий баланс випалювання колчедану на основі попереднього розрахунку матеріального балансу (за одним з 27 варіантів), якщо температура колчедану і повітря 20 °С, недогарка 750 °С, випалювального газу 850 °С.

8. Скласти загальний матеріальний баланс контактного відділення за наступних умов (за одним з 20 варіантів.). Кількість газу (на 1 тону колчедану) 5000 кг (3610 м<sup>3</sup>) або 5500 кг (3971 м<sup>3</sup>); ступінь перетворення 97 (98) %. Склад газу, що надходить на перероблення приведений в табл. 12.22.

Таблиця 12.22 – Склад газу, що надходить на перероблення

Компонент	Вміст компонентів у газі, % (об.)			
$\text{SO}_2$	6,0	7,0	7,5	9,0
$\text{O}_2$	12,7	11,3	10,5	9,0
$\text{N}_2$	81,3	81,7	82,0	82,0

9. Розрахувати контактний апарат, який має 4 шари каталізатора (табл. 12.23), працює з продуктивністю 10 т  $\text{H}_2\text{SO}_4$ /год. Об'єм газу, що надходить в апарат 30000 (40000) м<sup>3</sup>/год, його склад приведений в табл. 12.22.

Таблиця 12.23 – Температура та ступінь перетворення

Шар контактної маси	1	2	3	4
Температура газу на вході, °С	440	453	435	429
Ступінь перетворення, %	70	90	94	97
	72	92	97	98

10. За даними прикладу 12.29 скласти матеріальні баланси моногідратного абсорбера та сушильної башти (на 1000 кг колчедану).

11. Скласти теплової баланс моногідратного абсорбера сушильно-абсорбційного відділення виробництва сульфатної кислоти контактним методом за даним прикладу 12.29 та таких умов. Температура кислоти, що зрошує абсорбери 40 °С; температура газу на вході та на виході з моногідратного абсорбера 45 (50, 55) °С; в абсорбер надходить 343 (347,9 або 352,8) т/год 98 % сульфатної кислоти; у вхідному газі міститься 7 (7,1 або 7,2) т/год SO<sub>3</sub>; з апарату виходить 350 (355 або 360) т/год 98,5 % сульфатної кислоти.

12. За даними попереднього прикладу скласти теплової баланс сушильної башти сушильно-абсорбційного відділення виробництва сульфатної кислоти контактним методом.

## 13. ДОДАТКИ

### 13.1 Властивості сульфатної кислоти

Вміст, %		Густина за 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	Теплоємність за 20 °С, кДж/(кг · °С)	Температура, °С	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	SO <sub>3</sub> (заг)			кристалізації	кипіння
1	0,816	1004,9	4,15	- 0,3	100,2
2	1,633	1011,6	4,11	- 0,6	100,4
3	2,45	1018,3	4,06	- 1,4	100,6
4	3,265	1025,0	4,02	- 1,5	100,8
5	4,08	1031,7	3,98	- 2,0	101,0
6	4,90	1038,5	3,94	- 2,6	101,2
7	5,71	1045,3	3,90	- 3,1	101,4
8	6,53	1052,2	3,86	- 3,6	101,6
9	7,35	1059,1	3,83	- 4,2	102,8
10	8,16	1066,1	3,79	- 4,7	102,0
11	8,98	1073,1	3,75	- 5,3	102,2
12	9,80	1080,2	3,71	- 6,0	102,4
13	10,61	1087,4	3,68	- 6,7	102,7
14	11,43	1094,7	3,64	- 7,6	102,9
15	12,25	1102,0	3,60	- 8,5	103,1
16	13,06	1109,4	3,57	- 9,4	103,4
17	13,88	1116,8	3,53	- 10,3	103,6
18	14,69	1124,3	3,50	- 11,4	103,8
19	15,51	1131,8	3,46	- 12,5	104,1
20	16,33	1139,4	3,43	- 13,8	104,4
21	17,14	1147,1	3,40	- 15,2	104,6
22	17,96	1154,8	3,36	- 16,8	104,9
23	18,78	1,1626	-	- 18,4	105,2
24	19,59	1,1704	-	- 20,2	105,5
25	20,41	1,1783	3,26	- 22,0	105,9
26	21,22	1,1862	-	- 24,2	106,3
27	22,04	1,1942	-	- 26,5	106,6
28	22,86	1,2023	-	- 29,0	107,0
29	23,67	1,2104	-	- 31,9	107,4
30	24,49	1,2185	3,10	- 35,0	107,9
31	25,31	1,2267	-	- 38,0	108,3
32	26,12	1,2349	-	- 41,0	108,8
33	26,94	1,2432	-	- 46,8	109,0
34	27,75	1,2525	-	- 52,1	109,9
35	28,57	1,2599	2,95	- 57,7	110,5
36	29,39	1,2684	-	- 63,5	111,1



38	31,02	1,2855	–	– 72,2	112,4
39	31,84	1,2941	–	– 67,8	113,1
40	32,65	1,3028	2,81	– 63,6	113,9
41	33,47	1,3116	–	– 59,2	114,7
42	34,28	1,3205	–	– 55,6	115,6
43	35,10	1,3294	–	– 52,2	116,5
44	35,92	1,3384	–	– 49,6	117,4
45	36,73	1,3476	2,67	– 46,7	118,4
46	37,55	1,3569	–	– 44,1	119,5
47	38,37	1,3663	–	– 41,6	120,6
48	39,18	1,3758	–	– 39,3	121,8
49	40,00	1,3854	–	– 37,3	123,1
50	40,82	1,3951	2,53	– 35,5	124,4
51	41,63	1,4049	–	– 33,9	125,8
52	42,45	1,4148	–	– 32,3	127,2
53	43,26	1,4248	–	– 31,0	128,7
54	44,08	1,4350	–	– 30,0	130,4
55	44,90	1,4453	2,40	– 29,3	132,0
56	44,71	1,4557	–	– 28,8	133,8
57	46,53	1,4662	–	– 28,3	135,7
58	47,35	1,4768	–	– 28,4	137,6
59	48,16	1,4875	–	– 28,7	139,6
60	48,98	1,4983	2,28	– 29,3	141,8
61	49,79	1,5091	–	– 30,1	144,0
62	50,61	1,5200	–	– 31,4	146,4
63	51,43	1,5310	–	– 33,0	148,8
64	52,24	1,5421	–	– 35,3	151,4
65	53,06	1,5533	2,16	– 36,7	154,1
66	53,88	1,5646	–	– 37,1	156,8
67	54,69	1,5760	–	– 37,9	159,7
68	55,51	1,5874	–	– 39,1	162,8
69	56,53	1,5989	–	– 41,0	165,9
70	57,14	1,6105	2,05	– 42,0	169,2
71	57,96	1,6221	–	– 40,6	176,2
72	58,78	1,6338	–	– 39,9	176,2
73	59,59	1,6456	–	– 39,5	179,9
74	60,41	1,6574	–	– 36,2	183,8
75	61,22	1,6692	1,94	– 29,5	187,8
76	62,04	1,6810	–	– 22,2	191,2
77	62,86	1,6927	–	– 15,5	196,2
78	63,67	1,7043	–	– 9,5	200,7
80	65,30	1,7272	1,82	– 0,1	210,2
81	66,12	1,7383	–	3,3	215,2

82	66,94	1,7491	–	5,9	220,4
83	67,75	1,7594	–	7,5	225,7
84	68,57	1,7693	–	8,5	231,3
85	69,39	1,7786	1,72	8,0	237,1
86	70,20	1,7872	–	6,0	243,0
87	71,02	1,7951	–	4,6	249,2
88	71,84	1,8022	–	2,1	255,5
89	72,65	1,8087	–	– 1,4	262,1
90	73,47	1,8144	1,62	– 5,5	268,9
91	74,28	1,8195	1,60	– 11,5	275,8
92	75,10	1,8240	1,58	– 17,5	283,2
93	75,92	1,8279	1,56	– 27,0	290,6
94	76,73	1,8312	1,54	– 31,9	298,4
95	77,55	1,8337	1,52	– 22,6	306,3
96	78,36	1,8355	1,50	– 12,6	314,5
97	79,18	1,8363	1,48	– 7,0	323,0
98	80,00	1,8365	1,46	– 0,7	332,4
99	80,81	1,8342	1,44	4,5	318,0
100	81,63	1,8305	1,42	10,37	296,2

### 13.2 Властивості олеуму

Вміст, %			Густина за 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	Теплоємність за 20 °С, кДж/(кг · °С)	Температура, °С	
SO <sub>3</sub> (ВІЛЬН.)	SO <sub>3</sub> (заг.)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			кристалізації	кипіння
0	81,63	100	1830,5	1,42	10,37	296,2
1	81,81	100,225	1833,5	–	9,6	287,3
2	82,00	100,45	1836,6	1,42	8,7	278,7
3	82,18	100,68	1839,7	–	7,7	270,3
4	82,36	100,90	1842,9	1,42	6,6	262,6
5	82,52	101,12	1846,1	–	5,4	255,1
6	82,73	101,36	1849,3	1,42	4,1	247,8
7	82,92	101,58	1852,5	–	2,8	240,8
8	83,10	101,80	1855,8	1,42	1,5	234,0
9	83,29	102,03	1859,1	–	0	227,3
10	83,47	102,25	1862,4	1,42	– 1,6	220,9
11	83,67	102,48	1865,8	–	– 2,9	214,7
12	83,83	102,70	1869,1	1,42	– 4,5	208,6
13	84,02	102,92	1872,5	–	6,0	202,8
14	84,20	103,15	1875,9	–	– 7,5	197,1
15	84,39	103,38	1879,3	1,42	– 9,3	191,6
16	84,57	103,60	1882,7	–	– 9,0	186,3

17	84,75	103,82	1886,4	–	– 5,8	181,1
18	84,94	104,05	1889,9	–	– 2,8	176,1
19	85,12	104,28	1893,3	–	– 0,1	171,3
20	85,30	104,50	1896,8	1,42	2,5	166,6
21	85,49	104,72	1900,2	–	5,0	162,1
22	85,67	104,95	1903,7	–	7,4	157,7
23	85,85	105,18	1907,1	–	9,8	153,5
24	86,04	105,40	1910,5	–	11,9	149,4
25	86,22	105,62	1913,9	1,43	13,7	145,5
26	86,41	105,85	1917,3	–	15,5	141,7
27	86,58	106,08	1920,6	–	17,1	138,0
28	86,77	106,30	1924,0	–	18,7	134,4
29	86,95	106,52	1927,3	–	20,3	131,0
30	87,14	106,75	1930,7	1,44	21,8	127,7
31	87,33	106,98	1933,8	–	23,3	124,5
32	87,51	107,20	1937,0	1,44	24,7	121,5
33	87,69	107,42	1940,3	–	26,1	118,5
34	87,87	107,65	1943,4	1,45	27,5	115,6
35	88,06	107,88	1946,4	–	28,7	112,9
36	88,24	108,10	1949,4	1,46	30,0	110,2
38	88,61	108,55	1955,3	1,47	32,1	105,2
39	88,80	108,78	1958,1	–	33,1	102,9
40	88,98	109,00	1961,1	1,48	33,7	100,0
41	89,16	109,22	1963,7	–	34,3	98,4
42	89,34	109,45	1966,5	1,49	34,6	96,3
43	89,53	109,68	1969,1	–	34,9	94,4
44	89,71	109,90	1971,7	–	35,0	92,4
45	89,90	110,12	1974,2	1,52	35,0	90,5
46	90,09	110,35	1976,6	1,53	34,9	88,7
47	90,27	110,58	1978,9	–	34,5	87,0
48	90,45	110,80	1981,2	1,55	33,8	85,3
49	90,63	111,02	1983,4	–	32,8	83,7
50	90,82	111,25	1985,5	1,57	31,7	82,2
51	91,01	111,48	1987,5	–	30,3	80,7
52	91,19	111,70	1989,4	–	28,8	79,3
53	91,37	111,92	1991,2	–	26,9	78,0
54	91,54	112,15	1993,0	–	24,8	76,7
55	91,74	112,38	1994,6	1,65	22,6	75,4
56	91,92	112,60	1996,1	–	19,9	74,2
57	92,10	112,82	1997,5	–	17,2	73,0
58	92,98	113,05	1998,9	–	14,1	71,9
59	92,47	113,28	1999,9	–	10,8	70,8
60	92,65	113,50	2001,2	1,75	7,6	69,8

61	92,83	113,72	2002,0	–	3,9	68,8
62	93,02	113,95	2003,0	–	1,2	67,2
63	93,21	114,18	2002,9	–	0,35	66,9
64	93,39	114,40	2002,9	–	–0,7	66,0
65	93,57	114,62	2002,8	1,86	–0,35	65,2
66	93,75	114,85	2002,8	–	1,45	64,4
67	93,94	115,08	2002,7	–	2,3	63,6
68	94,12	115,30	2002,7	–	3,7	62,8
69	94,30	115,52	2002,6	–	4,9	62,0
70	94,49	115,75	2002,5	2,00	6,1	61,3
71	94,67	115,98	2002,4	–	7,0	60,5
72	94,85	116,20	2002,3	–	8,2	59,9
73	95,03	116,42	2002,2	–	9,5	59,3
74	95,22	116,65	2001,9	–	10,8	58,6
75	95,41	116,88	2001,3	2,15	12,0	58,0
76	95,60	117,10	2000,4	–	13,2	57,4
78	95,96	117,55	1997,9	–	15,3	56,2
79	96,14	117,78	1996,4	–	16,15	55,6
80	96,32	118,00	1994,7	2,31	16,9	55,0
81	96,51	118,22	1993,0	–	17,5	54,5
82	96,69	118,45	1990,9	–	18,1	53,9
83	96,88	118,68	1988,8	–	18,5	53,4
84	97,06	118,90	1986,4	–	18,8	52,8
85	97,24	119,12	1983,6	2,46	19,1	52,3
86	97,43	119,35	1980,8	–	19,3	51,8
87	97,61	119,58	1977,8	–	19,4	51,3
88	97,80	119,80	1974,5	–	19,4	50,7
89	97,98	120,02	1971,2	–	19,4	50,2
90	98,16	120,25	1967,8	2,60	19,3	49,7
91	98,35	120,48	1963,8	–	19,2	49,2
92	98,53	120,70	1959,9	–	19,0	48,7
93	98,72	120,92	1955,7	–	18,8	48,2
94	98,90	121,15	1951,2	–	18,6	47,7
95	99,08	121,38	1946,7	2,68	18,4	47,2
96	99,27	121,60	1941,9	–	18,1	46,7
97	99,45	121,82	1936,9	–	17,8	46,2
98	99,64	122,05	1931,5	–	17,5	45,7
99	99,82	122,28	1926,0	–	17,2	45,2
100	100,0	122,50	1920,3	2,70	16,8	44,7

**Примітка.** В багатьох випадках кількість олеуму перераховують на 100 % сульфатну кислоту. В процесі таких перерахувань масу олеуму необхідно помножити на коефіцієнт, який одержують діленням чисел, розміщених у третій графі таблиці на 100.

**Приклад.** Для олеуму, що містить 20 % SO<sub>3</sub> (вільн.), коефіцієнт перерахування дорівнює  $\frac{104,5}{100} = 1,045$ . Отже, 120 т такого олеуму відповідають  $120 \cdot 1,045 = 125,4$  т 100 % сульфатної кислоти.

### 13.3 Загальний тиск насиченої пари над сульфатною кислотою

C <sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> , %	Загальний тиск насиченої пари (кПа) за температури (°C )									
	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200
0	2,328	7,089	19,8	47,2	100,0	–	–	–	–	–
10	2,208	7,035	19,0	44,4	95,8	–	–	–	–	–
20	2,048	6,464	17,7	41,8	90,1	–	–	–	–	–
30	1,756	5,546	15,4	36,3	78,4	–	–	–	–	–
40	1,323	4,229	11,6	28,1	74,6	–	–	–	–	–
50	0,825	2,700	7,714	19,0	43,4	89,3	–	–	–	–
60	0,381	1,310	3,90	10,0	23,6	50,1	100,0	–	–	–
70	0,096	0,366	1,213	3,458	8,911	20,3	44,2	88,4	–	–
80	0,011	0,051	0,200	0,634	7,849	7,730	11,4	25,1	50,3	97,8
90	0,067	0,0036	0,016	0,059	0,198	0,557	1,490	3,680	7,850	16,0
98,3	$2,66 \cdot 10^{-5}$	$13 \cdot 10^{-5}$	$67 \cdot 10^{-5}$	$2,66 \cdot 10^{-3}$	$9,3 \cdot 10^{-3}$	$29,3 \cdot 10^{-3}$	$86,5 \cdot 10^{-3}$	0,215	0,472	1,032

### 13.4 Загальний тиск насиченої пари над олеумом

C <sub>SO<sub>3</sub></sub> (вільн.), %	Загальний тиск насиченої пари (кПа) за температури (°C )									
	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200
5	–	–	0,234	0,705	2,26	4,26	9,44	19,3	36,6	66,6
10	–	0,133	0,492	1,460	3,990	9,580	22,5	43,6	84,6	–
15	–	0,266	0,984	2,920	7,980	19,7	44,0	92,0	–	–
20	0,000106	0,439	1,596	5,190	14,2	35,5	80,6	–	–	–
25	0,0002	0,771	2,926	9,440	25,4	63,4	–	–	–	–
30	0,000266	1,21	4,79	15,3	41,5	–	–	–	–	–
35	0,000479	2,0	7,85	25,4	–	–	–	–	–	–
65	0,0113	39,2	–	–	–	–	–	–	–	–
100	0,0336	79,8	–	–	–	–	–	–	–	–

### 13.5 Температурні поправки до густини сульфатної кислоти й олеуму

Густина за 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	Поправка за зміни температури на 1 °С	Густина за 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	Поправка за зміни температури на 1 °С
1010,0	0,2	1560,0	0,9
1040,0	0,3	1700,0	1,0
1070,0	0,4	1770,0	1,1
1110,0	0,5	1840,0	1,0
1150,0	0,6	1870,0	1,1
1220,0	0,7	1930,0	1,2
1420,0	0,8		

**Примітка.** Поправку потрібно додати, якщо густина обмірювана за температурі вище 20 °С, або відняти, якщо температура кислоти була нижче 20 °С.

**Приклад 13.1.** Для визначення густини 92,5 % сульфатної кислоти за 40 °С з додатка 13.1 знаходимо її густину за 20 °С. Вона дорівнює 1826 кг/м<sup>3</sup>.

З додатка 13.5 знаходимо поправку на 1 °С, що складає 1,0. Для різниці температур  $40 - 20 = 20$  °С загальна поправка складе  $20 \cdot 1,0 = 20$ . Отже, густина 92,5 % сірчаної кислоти при 40 °С буде  $1826 - 20 = 1806$  кг/м<sup>3</sup>.

### 13.6 Тиск насиченої пари H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> над розчинами сульфатної кислоти

t, °С	Тиск пари ( $P \cdot 10^2$ , Па) за концентрації кислоти (%)						
	75	80	85	90	93	95	98
0	–	–	0,0146	0,0332	0,081	0,133	0,28
20	–	–	0,0745	0,279	0,67	1,1	2,1
40	–	–	0,838	1,86	4,12	6,5	13
60	–	–	4,39	9,04	21	33	64
80	–	–	19	39	88	113	266
100	1,1	5,7	71	150	320	490	920
120	7,9	32	226	440	980	1540	2840
140	46	160	650	1280	2730	4140	7860
160	220	620	1700	3250	7020	11000	19800
180	990	2260	4100	7700	15700	26900	46200
200	–	–	9200	17000	36800	56500	100000
220	–	–	19300	35200	75800	116000	204000
240	–	–	38200	69000	146000	225000	398000

**Примітка.** Для обчислення вмісту H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (в г/м<sup>3</sup> за нормальних умов) в насиченій парі сульфатної кислоти треба величини, що приведені у таблиці, помножити на  $4,32 \cdot 10^{-2}$ , а для обчислення вмісту в % (об.) треба ці величини розділити на  $10^3$

### 13.7 Питома електропровідність розчинів сульфатної кислоти й олеуму

$C_{H_2SO_4}, \%$	$\kappa, \text{См} \cdot \text{см}^{-1}$	$C_{H_2SO_4}, \%$	$\kappa, \text{См} \cdot \text{см}^{-1}$	$C_{SO_3}$ (ВІЛЬН), %	$\kappa, \text{См} \cdot \text{см}^{-1}$
5	0,2085	83	0,0989	1	0,0200
10	0,3915	84	0,0979	2	0,0221
15	0,5432	85	0,0980	3	0,0240
20	0,6527	86	0,0992	4	0,0255
25	0,7171	87	0,1010	5	0,0269
30	0,7388	88	0,1033	6	0,0276
35	0,7243	89	0,1055	7	0,0280
40	0,6800	90	0,1076	8	0,0284
45	0,6164	91	0,1093	9	0,0288
50	0,5405	92	0,1102	10	0,0272
55	0,4576	93	0,1096	15	0,0285
60	0,3726	94	0,1071	20	0,0210
65	0,2905	95	0,1025	25	0,0138
70	0,2157	96	0,0941	30	0,0113
75	0,1522	97	0,0815	36	0,0082
78	0,1238	98	0,0687	40	0,0039
80	0,1105	99	0,0389	45	0,0018
81	0,1055	100	0,0135	50	0,0008
82	0,1015			60	0,00015

### 13.8 Тепловий ефект змішання рідкого $SO_3$ з водою

Концентрація, %	Кількість тепла, що виділяється (кДж/моль $SO_3$ ) за температури (°C)					
	15	20	40	60	80	100
Сульфатна кислота						
80	124	125	129	133	136	141
85	116	117	121	125	129	133
90	109	110	114	118	121	126
95	99	100	105	108	112	116
98	92,5	93,4	97,6	101	105	109
99,3	89,6	90,4	94,6	98,4	102	106
100	87,9	88,8	92,9	96,7	100	105
$SO_3$ (ВІЛЬН.)						
3,2	85,5	86,4	90,0	94,4	98,0	103,8
10	80,2	81,0	84,7	88,5	92,6	96,5
20	72,0	73,0	76,3	80,5	84,0	88,6
30	63,8	63,8	68,3	71,6	75,5	77,5

40	55,5	56,2	59,5	63,0	65,7	69,2
50	44,9	50,0	53,3	56,2	–	–
80	20,1	20,5	22,2	–	–	–

**Примітка.** Для перерахування даних таблиці у кДж/кг SO<sub>3</sub> їх потрібно помножити на коефіцієнт 12,5.

**Приклад 13.2.** Визначити кількість тепла Q<sub>1</sub> і Q<sub>2</sub>, що виділяється під час змішання 10 кг SO<sub>3</sub> і 1,97 кг та 4,42 кг води за 20 °С.

Розраховуємо концентрацію кислоти, що утвориться:

$$C_1 = \frac{G_{SO_3}}{G_{SO_3} + G_{H_2O}} \cdot 100 = \frac{10}{10 + 1,97} = 83,47 \% \text{ SO}_3 \text{ чи } 10 \% \text{ SO}_3 \text{ (надл.)}. \quad (13.1)$$

$$C_2 = \frac{G_{SO_3}}{G_{SO_3} + G_{H_2O}} \cdot 100 = \frac{10}{10 + 4,42} = 63,39 \% \text{ SO}_3 \text{ чи } 85 \% \text{ H}_2\text{SO}_4. \quad (13.2)$$

З додатку 13.8 тепловий ефект змішання 1 молю складає відповідно 81,0 і 117 кДж/моль. Перераховуємо ці величини на кДж/кг SO<sub>3</sub>:

$$q_1 = 81 \cdot 12,5 = 1012,5 \text{ кДж/кг}. \quad (13.3)$$

$$q_2 = 1460 \cdot 12,5 = 1462,5 \text{ кДж/кг}. \quad (13.4)$$

Розраховуємо кількість тепла з урахуванням маси SO<sub>3</sub>:

$$Q_1 = 1012,5 \cdot 10 = 10125 \text{ кДж}. \quad (13.5)$$

$$Q_2 = 1462,5 \cdot 10 = 14625 \text{ кДж}. \quad (13.6)$$

**Приклад 13.3.** Визначити кількість тепла, що виділяється під час розведення 100 % сульфатної кислоти до концентрації 80 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> за 40 °С.

З додатку 13.8 для 100 % і 80 % кислоти тепловий ефект змішання складає відповідно 92,9 і 129 кДж/моль H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Теплоту розведення кислоти від 100 до 80 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> можна визначити як різницю між цими кількостями тепла:

$$Q = 129 - 92,9 = 36,1 \text{ кДж/моль H}_2\text{SO}_4. \quad (13.7)$$

$$Q = 36,1 \cdot 12,5 = 451,25 \text{ кДж/кг SO}_3. \quad (13.8)$$

За концентрації C<sub>1</sub> = 81,6 % SO<sub>3</sub> та C<sub>2</sub> = 65,3 % SO<sub>3</sub> визначаємо кількість води в сульфатній кислоті за формулою (12.5):

$$M_1 = \frac{100 - 81,63}{81,63} = 0,225. \quad (13.9)$$

$$M_2 = \frac{100 - 65,3}{65,3} = 0,531. \quad (13.10)$$

Розраховуємо тепловий ефект розведення сульфатної кислоти за формулою (12.4):

$$H_1 = 1147 \text{ кДж/кг}. \quad (13.11)$$

$$H_2 = 1570 \text{ кДж/кг}. \quad (13.12)$$

Теплоту розведення визначаємо за формулою (12.6):



$$Q = H_2 - H_1 = 1570 - 1147 = 423 \text{ кДж/кг.} \quad (13.13)$$

**Приклад 13.4.** Визначити кількість тепла, що виділяється під час змішання 10 кг 93 % сульфатної кислоти ( $C_1 = 75,92 \text{ \% SO}_3$ ) і 7,9 кг 20 % олеуму ( $C_2 = 85,3 \text{ \% SO}_3$ ) за 60 °С.

Розраховуємо кількість  $\text{SO}_3$  у сульфатній кислоті і олеумі:

$$m_1 = 0,7592 \cdot 10 = 7,592 \text{ кг.} \quad (13.14)$$

$$m_2 = 0,853 \cdot 10 = 8,53 \text{ кг.} \quad (13.15)$$

Розраховуємо концентрацію кислоти після змішання за формулою:

$$C_3 = \frac{m_1 + m_2}{m_{\text{H}_2\text{SO}_4} + m_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 100 = \frac{7,592 + 8,53}{10 + 7,9} \cdot 100 = 80 \text{ \% SO}_3, 98 \text{ \% H}_2\text{SO}_4. \quad (13.16)$$

З додатку 13.8 теплові ефекти мають значення:

$$q_1 = 113,9 \cdot 12,5 = 1423 \text{ кДж/кг.} \quad (13.17)$$

$$q_2 = 80,5 \cdot 12,5 = 1006 \text{ кДж/кг.} \quad (13.18)$$

$$q_3 = 1019 \cdot 12,5 = 1260 \text{ кДж/кг.} \quad (13.19)$$

Розраховуємо теплоту змішання за формулою (12.3):

$$Q = 1260 \cdot (7,592 + 6,739) - 1423 \cdot 7,592 - 1006 \cdot 6,739 = 474 \text{ кДж.} \quad (13.20)$$

### 13.9 Диференційна теплота розчинення у сульфатній кислоті й олеумі

Наведені у додатках 13.1 – 13.3 дані відповідають умовам, якщо кількість розчинника велика і його концентрація у результаті розчинення  $\text{SO}_3$  чи води змінюється незначно.

#### 13.9.1 Теплота розчинення рідкого $\text{SO}_3$ у сульфатній кислоті й олеумі

$C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ , що утвориться, %	Теплота розчинення (кДж/моль) за температури (°С)					
	15	20	40	60	80	100
80 $\text{H}_2\text{SO}_4$	87,9	87,9	92,5	96,3	100	104
85	77,0	77,9	82,1	85,8	89,6	95,9
90	67,0	67,8	72,0	75,3	79,5	83,8
95	56,1	56,9	61,1	64,9	68,7	72,9
98	48,6	49,4	53,6	57,4	61,1	62,8
99,3	44,0	44,8	49,0	52,8	56,5	60,7
100	22,0	22,8	27,0	30,8	34,5	38,7
3,2 $\text{SO}_3$ (вільн.)	21,1	22,0	25,4	28,6	32,3	35,8
10	19,0	19,9	23,2	26,5	29,8	33,1
20	16,5	17,3	20,3	23,2	26,2	29,2
30	13,8	14,5	16,7	18,9	21,2	23,4
40	11,1	11,5	13,0	14,7	16,3	17,9
50	6,00	6,24	7,16	8,12	–	–
80	1,84	1,88	2,05	–	–	–

**Примітка.** Для перерахування даних із кДж/моль  $\text{SO}_3$  у кДж/кг  $\text{SO}_3$  їх потрібно помножити на коефіцієнт 12,5.

### 13.9.2 Теплота розчинення води у сульфатній кислоті за 15 °С

Концентрація кислоти, що утвориться, % $\text{H}_2\text{SO}_4$	Кількість тепла, що виділяється, кДж/моль $\text{H}_2\text{O}$	Концентрація кислоти, що утвориться, % $\text{H}_2\text{SO}_4$	Кількість тепла, що виділяється, кДж/моль $\text{H}_2\text{O}$
80	15,3	98	39,8
85	20,0	99,3	44,0
90	25,9	100	65,9
95	33,5		

**Приклад 13.5.** Визначити кількість тепла, що виділяється в процесі розчинення 10 кг  $\text{SO}_3$  у великій кількості 98 % сульфатної кислоти за 60 °С (наприклад, у моногідратному абсорбері, де концентрація кислоти в результаті розчинення  $\text{SO}_3$  змінюється незначно).

За додатку 13.9.1 диференційна теплота розчинення складає 57,4 кДж/моль  $\text{SO}_3$ . Перераховуємо цю величину на кДж/кг  $\text{SO}_3$ :

$$q = 57,4 \cdot 12,5 = 717,5 \text{ кДж/кг } \text{SO}_3. \quad (13.21)$$

Розраховуємо кількість тепла, що виділяється за формулою:

$$Q = m \cdot q = 10 \cdot 717,5 = 7175 \text{ кДж}. \quad (13.22)$$

### 13.9.3 Теплота розчинення води в олеумі

$C_{\text{SO}_3(\text{вільн})}$ , %	Теплота розчинення (кДж/моль $\text{H}_2\text{O}$ ) за температури (°С)					
	15	20	40	60	80	100
3,2	67,0	67,0	67,4	67,8	68,2	68,7
10	69,5	69,5	69,9	70,3	70,8	71,1
20	72,4	72,4	73,3	74,5	75,4	76,2
30	76,2	76,6	78,7	80,4	82,3	84,2
40	80,4	81,2	84,2	87,1	90,0	92,9
50	92,1	92,4	97,6	102	–	–
80	108	111	118	–	–	–

**Примітка.** Для перерахування даних з кДж/моль  $\text{H}_2\text{O}$  у кДж/кг  $\text{H}_2\text{O}$  їх потрібно помножити на коефіцієнт 55,6.

**Приклад 13.6.** Визначити кількість тепла, що виділяється в процесі розчинення 10 кг води в великій кількості 20 % олеуму за 40 °С.

З додатку 13.9.3 диференційна теплота розчинення води складає 73,3 кДж/моль  $\text{H}_2\text{O}$ .

Перераховуємо цю величину на кДж/кг Н<sub>2</sub>О:

$$q = 73,3 \cdot 55,6 = 4075 \text{ кДж/кг Н}_2\text{О}. \quad (13.23)$$

Розраховуємо кількість тепла, що виділяється за формулою:

$$Q = m \cdot q = 10 \cdot 4075 = 40750 \text{ кДж}. \quad (13.24)$$

### 13.10 Розчинність сірки (IV) у розчинах сульфатної кислоти й олеуму (за тиском SO<sub>2</sub> у газі 10<sup>5</sup> Па)

#### 13.10.1 Розчинність сірки (IV) у розчинах сульфатної кислоти

C <sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> , %	Розчинність SO <sub>2</sub> (г/100 г кислоти) за температури (°C)								
	0	10	15	20	30	40	50	80	100
10	20,0	13,8	11,35	9,52	6,86	5,0	3,88	1,81	1,23
20	18,6	12,6	10,20	8,43	6,12	4,5	3,46	1,62	1,10
30	17,3	11,2	9,05	7,35	5,37	4,0	3,04	1,42	0,98
40	15,8	10,0	7,90	6,26	4,63	3,5	2,62	1,23	0,85
50	14,5	8,7	6,75	5,18	3,89	2,9	2,20	1,04	0,73
55	13,6	8,2	6,18	4,63	3,52	2,7	1,99	0,94	0,67
60	12,9	7,5	5,60	4,09	3,15	2,4	1,78	0,85	0,61
65	12,2	7,0	5,03	3,55	2,78	2,1	1,57	0,75	0,54
70	11,4	6,3	4,45	3,01	2,41	1,8	1,36	0,66	0,48
75	10,8	5,7	3,88	2,46	2,04	1,5	1,15	0,56	0,42
80	10,3	5,1	3,30	1,92	1,66	1,2	0,94	0,46	0,36
85	9,4	4,6	2,73	1,38	1,29	1,0	0,73	0,37	0,30

#### 13.10.2 Розчинність сірки (IV) у розчинах сульфатної кислоти та олеуму

C <sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> , %	C <sub>SO<sub>3</sub>(вільн)</sub> в олеумі, %	Розчинність SO <sub>2</sub> , г/ 100 г кислоти і олеуму за °C			C <sub>SO<sub>3</sub>(вільн)</sub> в олеумі, %	Розчинність SO <sub>2</sub> , г/100 г олеуму за 0 °C
		20	40	60		
90	–	3,04	1,61	0,95	25	6,53
95	–	3,62	1,88	1,06	30	6,56
100	–	3,88	2,21	1,47	40	9,53
95	5	4,64	2,43	1,52	50	12,09
90	10	4,79	2,69	1,58	60	16,92
85	15	5,49	2,97	1,63	70	22,45
80	20	5,96	3,25	1,68	80	(30,0)

**Примітка.** У наближених розрахунках можна прийняти, що розчинність пропорційна тиску SO<sub>2</sub>; тому для знаходження розчинності за тисків, що відрізняються від 0,1 МПа, величини, що приведені в таблиці, необхідно помножити на 10 P<sub>SO<sub>2</sub></sub> (де 10 P<sub>SO<sub>2</sub></sub> – парціальний тиск SO<sub>2</sub>, МПа).

### 13.11 Характеристика насадок

Види насадок	Розміри елементів насадки, мм	Питома поверхня, м <sup>2</sup> /м <sup>3</sup>	Вільний об'єм, м <sup>2</sup> /м <sup>3</sup>	Насипна щільність, кг/м <sup>3</sup>
Правильно покладена насадка				
Керамічні кільця	50 × 50 × 5	110	0,735	650
	80 × 80 × 8	80	0,72	670
	100 × 100 × 10	60	0,72	670
Спіральні кільця	75 × 75	140	0,59	930
	100 × 75	100	0,6	900
	150 × 150	65	0,67	750
Кільця з перегородками	75 × 75	135	0,44	1250
	100 × 100	105	0,58	940
	150 × 150	65	0,52	1070
Пропелерна	100 × 100	82	0,8	465
	1500 × 150	57	0,8	545
Безладно насипана насадка				
Керамічні кільця	10 × 10 × 1,5	440	0,7	700
	15 × 15 × 2	330	0,7	690
	25 × 25 × 3	200	0,74	530
	35 × 35 × 4	140	0,78	530
	50 × 50 × 5	90	0,785	530

### 13.12 Ступінь використання сірки

Перерахування витрати (G) умовного колчедану (сухий, 45 % S) для одержання 1 т Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на ступінь використання сірки (α)

G, т	α, %	G, т	α, %	G, т	α, %
0,7265	100,0	0,820	88,5	0,915	79,5
0,730	99,5	0,825	88,0	0,920	79,0
0,735	98,9	0,830	87,6	0,925	78,5
0,740	98,2	0,835	87,0	0,930	78,0
0,745	97,5	0,840	86,5	0,935	77,6
0,750	96,9	0,845	86,0	0,940	77,2
0,755	96,1	0,850	85,5	0,945	76,9
0,760	95,5	0,855	85,0	0,950	76,5
0,765	94,9	0,860	84,5	0,955	76,1
0,770	94,3	0,865	84,0	0,960	75,7
0,775	93,7	0,870	83,5	0,965	75,4
0,780	93,1	0,875	83,0	0,970	75,0
0,785	92,5	0,880	82,5	0,975	74,5

0,790	92,0	0,885	82,1	0,980	74,1
0,795	91,4	0,890	81,6	0,985	73,8
0,800	90,8	0,895	81,2	0,990	73,4
0,805	90,2	0,900	80,8	0,995	73,0
0,810	89,6	0,905	80,4	1,000	72,7
0,815	89,1	0,910	79,9		

**Примітка.** Проміжні значення витрати колчедану, що не зазначені у таблиці, розраховують за формулою:

$$G = \frac{72,65}{\alpha}, \text{ т.} \quad (13.25)$$

Для перерахування кількості натурального колчедану в умовну величину  $G$  необхідно помножити на коефіцієнт  $k$ . Цей коефіцієнт визначають за формулою:

$$k = \frac{C_S \cdot (100 - C_{H_2O})}{45 \cdot 100}, \quad (13.26)$$

де  $C_S$  – вміст сірки у натуральному колчедані, %;

$C_{H_2O}$  – вологість колчедану, %.

**Приклад 13.7.** Визначити ступінь використання сірки, якщо у натуральному колчедані міститься 41 % сірки і 4 % води та на 1 т 100 % сульфатної кислоти витрачено 0,96 т натурального колчедану.

Визначаємо коефіцієнт перерахування за формулою (13.26):

$$k = \frac{21 \cdot (100 - 4)}{45 \cdot 100} = 0,875. \quad (13.27)$$

Розраховуємо витрату умовного колчедану:

$$G = 0,96 \cdot 0,875 = 0,84 \text{ т.} \quad (13.28)$$

За витрати умовного колчедану  $G = 0,812$  т ступінь використання сірки (за формулою 13.25) становить:

$$\alpha = \frac{72,65}{G} = \frac{72,65}{0,812} = 89,47 \%. \quad (13.29)$$

### 13.13 Константа рівноваги реакції $SO_2 + 0,5 O_2 \leftrightarrow SO_3 + Q$

t, °C	$K_p, \text{ Па}^{-0,5}$	t, °C	$K_p, \text{ Па}^{-0,5}$	t, °C	$K_p, \text{ Па}^{-0,5}$
400	1,392	470	0,283	535	$8,30 \cdot 10^{-2}$
405	1,228	475	0,255	540	$7,62 \cdot 10^{-2}$
410	1,086	480	0,234	545	$7,00 \cdot 10^{-2}$
415	0,961	485	0,209	550	$6,44 \cdot 10^{-2}$
420	0,853	490	0,190	555	0,060
425	0,758	495	0,172	560	0,055
430	0,675	500	0,156	565	$5,04 \cdot 10^{-2}$

435	0,602	505	0,142	570	$4,65 \cdot 10^{-2}$
440	0,538	510	0,130	575	$4,30 \cdot 10^{-2}$
445	0,482	515	0,118	580	$3,98 \cdot 10^{-2}$
450	0,432	520	0,108	585	$3,69 \cdot 10^{-2}$
455	0,387	525	$9,98 \cdot 10^{-2}$	590	$3,42 \cdot 10^{-2}$
460	0,348	530	$9,06 \cdot 10^{-2}$	595	$3,12 \cdot 10^{-2}$
465	0,314			600	$2,95 \cdot 10^{-2}$

### 13.14 Рівноважна ступінь перетворення

(для газу, отриманого під час випалювання колчедану і сірки у повітрі;  
 а – початковий вміст  $\text{SO}_2$  у газі, b – початковий вміст  $\text{O}_2$ , об. частки)

t, °C	Випалювання колчедану			Випалювання сірки		
	a = 0,07, b = 0,11	a = 0,08, b = 0,09	a = 0,01, b = 0,067	a = 0,08, b = 0,13	a = 0,1, b = 0,11	a = 0,12, b = 0,09
400	0,992	0,990	0,984	0,993	0,991	0,988
410	0,990	0,988	0,980	0,991	0,989	0,984
420	0,987	0,984	0,974	0,988	0,986	0,980
430	0,983	0,980	0,968	0,985	0,982	0,975
440	0,979	0,975	0,961	0,981	0,977	0,969
450	0,975	0,969	0,952	0,977	0,972	0,962
460	0,969	0,963	0,942	0,971	0,966	0,954
470	0,962	0,954	0,930	0,965	0,958	0,944
480	0,954	0,945	0,917	0,958	0,949	0,933
490	0,944	0,934	0,902	0,949	0,939	0,920
500	0,934	0,921	0,886	0,939	0,928	0,906
510	0,921	0,907	0,868	0,928	0,915	0,890
520	0,907	0,891	0,848	0,915	0,900	0,873
530	0,891	0,874	0,826	0,900	0,883	0,853
540	0,874	0,854	0,803	0,883	0,865	0,833
550	0,855	0,833	0,779	0,866	0,845	0,810
560	0,834	0,810	0,754	0,846	0,823	0,786
570	0,811	0,785	0,727	0,824	0,800	0,761
580	0,787	0,759	0,699	0,801	0,775	0,735
590	0,761	0,732	0,671	0,776	0,749	0,708
600	0,734	0,704	0,642	0,750	0,722	0,680

610	0,706	0,675	0,613	0,723	0,694	0,651
620	0,676	0,645	0,583	0,695	0,665	0,622

### 13.15 Склад газу на стадіях виробництва $H_2SO_4$ контактним методом (на 1 т $H_2SO_4$ без урахування втрат)

#### 13.15.1 Класичний процес на колчедані за $x = 0,98$

(1 – після печей, 2 – перед сушильною баштою, 3 – перед контактним апаратом,  
4 – після контактного апарату, 5 – після абсорбційного відділення)

Склад	1		2		3		4		5	
	% об.	м <sup>3</sup>	% об.	м <sup>3</sup>	% об.	м <sup>3</sup>	% об.	м <sup>3</sup>	% об.	м <sup>3</sup>
SO <sub>2</sub>	13,76	245	11,0	245	7,50	245	0,16	5	0,16	5
SO <sub>3</sub>	0,10	2					7,64	240		
O <sub>2</sub>	1,95	35	5,70	126	11,10	364	7,76	244	8,41	244
H <sub>2</sub> O	5,08	90	4,70	104	мало		мало			
N <sub>2</sub>	79,11	1409	76,60	1755	81,4	2651	84,44	2651	91,43	2651
Σ	100	1781	100	2230	100	3260	100	3140	100	2900

#### 13.15.2 Класичний процес на колчедані з подвійним контактуванням за $x = 0,995$

(1 – після печей, 2 – перед першою стадією контактування, 3 – після першої  
стадії контактування, 4 – перед другою стадією контактування,  
5 – після другої стадії контактування (поверхня теплообмінників у контактному  
відділенні 25 м<sup>2</sup>/(т · доб), 6 – після абсорбційного відділення)

Склад	1		2		3		4		5		6	
	%	м <sup>3</sup>	%	м <sup>3</sup>	%	м <sup>3</sup>	%	м <sup>3</sup>	%	м <sup>3</sup>	%	м <sup>3</sup>
SO <sub>2</sub>	13,76	245	10	245	1,67	25	1,17	25	0,05	1	0,05	1
SO <sub>3</sub>	0,1	2	–	–	9,40	220	–	–	1,14	24	–	–
O <sub>2</sub>	1,95	35	7,96	195	3,63	85	4,01	85	2,61	73	335	73
H <sub>2</sub> O	5,08	90	мало		мало		–	–	–	–	–	–
N <sub>2</sub>	79,11	1409	82,03	2010	85,3	2010	94,8	2010	96,2	2010	96,6	2010
Σ	100	1781	100	2450	100	2340	100	2120	100	2108	100	2084

#### 13.15.3 Процес на сірці з подвійним контактуванням

за  $x_1 = 0,9$ ;  $x_{\text{заг}} = 0,995$

(1 – перед першою стадією контактування, 2 – після першої стадії контактування, 3 – перед другою стадією контактування, 4 – гази, що відходять (поверхня теплообмінників у контактному відділенні  $11 \text{ м}^2/(\text{т} \cdot \text{доб})$ )

Склад	1		2		3		4	
	% об.	м <sup>3</sup>	% об.	м <sup>3</sup>	% об.	м <sup>3</sup>	% об.	м <sup>3</sup>
SO <sub>2</sub>	10	225	1,1	23	1,2	23	0,05	1
SO <sub>3</sub>	–	–	9,4	202	–	–	–	–
O <sub>2</sub>	11	248	6,8	147	7,6	147	7,11	136
N <sub>2</sub>	79	1777	82,7	1777	91,2	1777	92,84	1777
Σ	100	2250	100	2149	100	1947	100	1914

### 13.16 Властивості газів

#### 13.16.1 Середня об'ємна теплоємність (на 1 м<sup>3</sup> газу, приведенного до нормальних умов)

t, °C	Теплоємність, кДж/(м <sup>3</sup> · °C)						
	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O (пара)	сухе повітря (c <sub>c</sub> )	вологе повітря (c <sub>в</sub> )	CO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>
0	1,290	1,306	1,491	1,300	1,323	1,620	1,733
100	1,300	1,319	1,503	1,306	1,327	1,721	1,813
200	1,300	1,336	1,516	1,310	1,336	1,809	1,918
300	1,306	1,357	1,537	1,319	1,344	1,880	1,955
400	1,319	1,382	1,557	1,331	1,357	1,943	2,018
500	1,331	1,403	1,583	1,344	1,369	2,005	2,068
600	1,344	1,436	1,608	1,357	1,386	2,060	2,114
700	1,357	1,453	1,629	1,372	1,398	2,106	2,152
800	1,369	1,465	1,662	1,386	1,411	2,152	2,181
900	1,382	1,482	1,687	1,398	1,428	2,190	2,215
1000	1,394	1,491	1,712	1,411	1,440	2,227	2,223
1100	1,407	1,503	1,742	1,424	1,453	2,261	2,261
1200	1,415	1,511	1,851	1,436	1,461	2,290	2,278

**Примітка.** Теплоємність вологого повітря  $c_v$  обчислена за вологовмісту  $\alpha = 10$  г/кг сухого повітря і віднесена до 1 м<sup>3</sup> сухого повітря за нормальних умов. За іншого вологовмісту теплоємність вологого повітря обчислюють за формулою:

$$c_v = c_c + 0,0016 \cdot \alpha \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (13.30)$$

де  $c_{\text{H}_2\text{O}}$  – теплоємність водяної пари, кДж/(м<sup>3</sup> · °C).



### 13.16.2 Фізичні константи

Газ	Молекулярна маса	Густина (за н. у.), кг/м <sup>3</sup>	Температура кипіння, °С	Розчинність у воді за 15 °С, л/л	Коефіцієнт дифузії, м <sup>2</sup> /с	
					у повітрі D · 10 <sup>4</sup> за 0 °С і 10 <sup>5</sup> Па	у воді D · 10 <sup>6</sup> за 20 °С
N <sub>2</sub>	28,013	1,251	– 195,8	0,017	0,122	0,0019
N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	76,012	1,447	4 (розкл)	утворює HNO <sub>3</sub>	–	–
NH <sub>3</sub>	17,031	0,771	– 33,35	795	0,198	0,0018
H <sub>2</sub>	2,016	0,090	– 252,8	0,019	–	–
Водяна пара	18,015	0,597 (100 °С)	–	–	0,22	–
Повітря	28,98	1,293	– 192	0,02	–	–
NO <sub>2</sub>	46,006	2,055	21,3 (розкл.)	утворює HNO <sub>3</sub>	–	–
SO <sub>2</sub>	64,064	2,926	– 10	47,28	0,122	–
CO <sub>2</sub>	44,010	1,977	– 78,5	1,0	0,136	0,0018
O <sub>2</sub>	31,999	1,429	– 183	0,034	0,175	0,0021
N <sub>2</sub> O	44,013	1,978	– 88,5	0,778	–	–
NO	30,006	1,340	– 151,8	0,051	–	–
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	92,012	1,512	26 за – 10 °С	утворює HNO <sub>3</sub>	–	–
H <sub>2</sub> S	34,080	1,539	– 60,7	2,91	–	0,0016
SO <sub>3</sub>	80,064	3,572	44,75	утворює H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,094	–

### 13.16.3 Питома теплоємність газів і пари

Газ (пара)	Питома теплоємність (кДж/(кг · °С)) за температури (°С)								
	0	100	200	300	400	500	600	700	800
N <sub>2</sub>	1,038	1,044	1,051	1,050	1,093	1,113	1,139	1,160	1,181
Водяна пара	1,859	1,892	1,964	2,001	2,064	2,131	2,202	2,273	2,345
Повітря	1,002	1,009	1,026	1,047	1,068	1,093	1,114	1,135	1,156
CO <sub>2</sub>	0,816	0,912	0,922	1,055	1,110	1,156	1,193	1,223	1,248
O <sub>2</sub>	0,917	0,934	0,961	0,996	1,026	1,047	1,068	1,084	1,101
SO <sub>2</sub>	0,607	0,662	0,712	0,754	0,783	0,808	0,825	0,837	0,850
H <sub>2</sub> S	0,996	1,034	1,080	1,126	1,184	1,231	1,276	1,326	1,365

### 13.16.4 В'язкість газів і пари

Газ (пара)	В'язкість (Па · с) за температури (°С)								
	0	100	200	300	400	500	600	700	800
N <sub>2</sub>	16,6	20,8	24,6	28,0	31,1	33,9	36,6	39,0	41,3
Водяна пара	8,5	12,3	16,1	19,8	23,2	26,6	29,9	33,1	36,1
Повітря	17,1	21,8	25,9	29,4	32,8	35,7	38,4	41,1	43,7
CO <sub>2</sub>	13,8	18,4	22,6	26,4	29,9	33,2	36,2	38,1	41,8
O <sub>2</sub>	19,2	24,4	29,0	33,1	36,9	40,3	43,5	46,5	49,3
SO <sub>2</sub>	12,1	16,1	20,0	23,8	27,5	31,3	35,0	38,6	42,1
H <sub>2</sub> S	11,7	16,1	20,1	24,1	27,3	30,4	33,5	36,5	39,3

### 13.16.5 Теплопровідність газів і пари

Газ (пара)	Теплопровідність $\lambda \cdot 10^3$ (кДж/(м · год · °С)) за температури (°С)								
	0	100	200	300	400	500	600	700	800
N <sub>2</sub>	18,1	23,6	28,5	33,3	37,6	41,4	44,7	47,6	50,0
Водяна пара	12,0	17,8	24,1	32,2	40,8	50,3	60,4	72,6	85,2
Повітря	18,1	23,8	29,1	34,1	38,6	42,6	46,2	49,3	52,2
CO <sub>2</sub>	10,9	16,9	22,9	29,0	35,0	40,7	46,0	51,0	55,7
O <sub>2</sub>	18,3	24,4	30,2	35,6	40,8	45,2	50,0	54,0	57,6
SO <sub>2</sub>	6,2	9,1	12,3	15,7	19,1	22,8	26,6	30,4	34,3
H <sub>2</sub> S	8,9	12,2	15,3	18,3	20,8	23,1	21,2	27,8	29,8

### 13.17 Тиск насиченої водяної пари

t, °С	Тиск пари, Па	Вміст води у вологодому газі, г/м <sup>3</sup>	t, °С	Тиск пари, Па	Вміст води у вологодому газі, г/м <sup>3</sup>
0	610,4	4,85	31	4481	32,02
1	656,6	5,20	32	4753	33,78
2	705,7	5,56	33	5029	35,62
3	757,8	5,95	34	5319	37,55
4	8,133	6,363	35	5621	39,55
5	8722	6,80	36	5940	41,66
6	934,8	7,26	37	6274	43,87
7	1001	7,75	38	6624	46,16
8	1072	8,27	39	6990	48,56
9	1148	8,82	40	7374	51,06
10	1228	9,42	41	7777	53,68

11	1312	10,01	42	8198	56,41
12	1402	10,66	43	8638	59,24
13	1497	11,40	44	9099	62,21
14	1598	12,07	45	9582	65,30
15	1705	12,83	46	10084	68,42
16	1817	13,63	47	10611	71,86
17	1937	14,48	48	11159	75,34
18	2063	15,37	49	11733	75,51
19	2196	16,30	50	12332	82,84
20	2337	17,25	51	12957	86,67
21	2486	18,327	52	13609	90,76
22	2643	19,42	53	14290	95,00
23	2808	20,56	54	14998	99,4
24	2983	21,77	55	15734	104,0
25	3167	23,03	56	16502	108,7
26	3360	24,36	57	17305	113,7
27	3564	25,75	58	18142	117,9
28	3779	27,21	59	19009	124,1
29	4004	28,84	60	19928	129,7
30	4242	30,34			

**Примітка.** За температури більш 60 °С (Т > 333,1 К) тиск пари приблизно визначають за формулою:

$$\lg P = 10,9652 - \frac{3330,3}{T}. \quad (13.31)$$

Вміст води у вологому газі (г/м<sup>3</sup>) розраховують за формулою:

$$q = \frac{0,803 \cdot P \cdot 273,1}{(760 - P) \cdot (273,1 + t)}. \quad (13.32)$$

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Яворський В. Технологія сірки і сульфатної кислоти: [підруч. для студентів вищих навч. закл.] / Віктор Яворський. – Львів: Національний університет "Львівська політехніка", 2010. – 404 с.
2. Справочник сернокислотчика. / под ред. К.М. Малина. – М.: Химия, 1972. – 715 с.
3. Амелин А. Г. Технология серной кислоты. / Амелин А. Г. – М.: Химия, 1983. – 360 с.
4. Васильев Б.Т. Технология серной кислоты. / Васильев Б.Т., Отвагина М.И. – М.: Химия, 1985. – 384 с.
5. Расчеты по технологии неорганических веществ / [Позин М.Е., Копылев Б.А., Бельченко Г.В. и др.]; под ред. проф. М.Е. Позина. — [2-е изд. перераб.] – Л.: Химия, 1977. – 496 с.
6. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. – Л.: Химия, 1983. – 232 с.
7. Методи розрахунків у технології неорганічних виробництв: підруч. для студентів вищих навч. закл. / [Лобойко О.Я., Товажнянський Л.Л., Слабун І.О. та ін.]. за ред. проф. О.Я. Лобойка і проф. Л.Л.Товажнянського. – Х.: НТУ "ХПІ", 2001. – 512 с.
8. 34. Сульфатна кислота. Навчальний посібник. / В.Я. Кожухар, Л.В. Іванченко, О.В. Шамшурін, І.М. Попова. – Одеса: "Сімекс-прінт", 2012 – 200 с.