

ВИДЫ СЫРЬЯ И ЕГО ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ПОДГОТОВКА

Сырье, перерабатываемое химической промышленностью, встречается в природе в различном состоянии – твердом, жидком и газообразном. К твердому сырью относятся различные руды, твердое топливо, растения; к жидкому – нефть, вода, соляные рассолы; к газообразному – воздух, нефтяные и природные газы.

По происхождению сырье подразделяется на три вида – минеральное, растительное и животное.

1. Минеральное сырье

К минеральному сырью относятся различные минералы, входящие в состав земной коры до глубины 16 км. В минералогии описано примерно 2500 минералов различного химического состава, физических свойств и кристаллической структуры.

Условно минеральное сырье подразделяют на рудное, нерудное и горючее.

Рудное сырье – это горные породы, из которых получают металлы: черные (Fe, Cr, Mn); цветные, в том числе тяжелые (Cu, Ni, Pb, Zn, Si) и легкие (K, Na, Al, Mg), редкие (W, Mo, V, Co, Be, Zr); благородные (Pt, Pd, Ir, Os, Ru, Au, Ag); рассеянные элементы Sc, Hf, Br, Rb, In, Th, Se, Te, Ta, Re, Ra и др.), которые не образуют самостоятельных минералов и месторождений и добываются вместе с другими металлами, например, рений из молибденовых руд, гафний из минералов циркония, радий из урановых руд.

Нерудное сырье – горные породы, которые применяются в качестве строительных материалов (песок, гравий, глина и др.); для производства неметаллов, например фосфора, удобрений и других промышленных продуктов (фосфориты, фторапатиты и пр.).

К горючему ископаемому сырью относят торф, каменные угли, нефть, горючие сланцы, газы.

Некоторые химические элементы встречаются в самородном состоянии, например, сера, золото, платина, графит, медь; многие в виде сернистых соединений (FeS_2 , HgS , As_2S_3 , Ag_3AsS_3 и др.), окислов (SiO_2 , Fe_2O_3 , FeO , Cr_2O_3 , MnO_2), галоидных соединений (NaCl , $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CaF_2 и др.), солей – CaCO_3 , NaAlSiO_4 (нефелин), $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]_3 \cdot \text{CaX}_2$ (апатит) и др.

Еще не все открытые химические элементы добываются и используются промышленностью. Особенно затруднительна добыча рассеянных элементов, для извлечения которых необходимо переработать огромное количество руды. Однако в связи с расширением области применения редких элементов (атомная энергетика, радиоэлектроника, ракетная техника) совершенствуется технология их добычи и увеличивается число используемых элементов.

Для обеспечения химической промышленности сырьем в нашей стране успешно ведутся геологические поиски и горнотехническая разведка полезных ископаемых. В настоящее время по многим видам разведанного сырья Советский Союз занимает первое место в мире.

2. Добыча и первичная переработка сырья

Извлечение полезных ископаемых из недр земли осуществляется в промышленных горных разработках, где в зависимости от глубины залегания добычу ведут открытым или закрытым способом. К первому типу разработок относятся карьеры для добычи известняка, гипса, песчаника; ломки, в которых добывается строительный камень, гранит и пр.

Ко второму типу разработок принадлежат рудники для добычи медных, железных, фосфатных и других руд; каменноугольные и соляные копи и шахты, золотые и платиновые прииски, нефтяные промыслы и пр.

В связи с трудностью ведения подземных работ там, где это возможно, стремятся разрабатывать руды и угли открытым способом. Добытое сырье часто не отвечает требованиям государственного стандарта (ГОСТ) и нуждается в предварительной подготовке: размол, сортировке или классификации, брикетировании, спекании (агломерации), обогащении, обезвоживании, пылеотделении и пр.

Предварительная подготовка сырья чаще всего производится на месте добычи, после чего его доставляют перерабатывающему предприятию. Для дробления и размолы сырья используются дробилки различных конструкций (щековые, молотковые, валковые, шаровые, стержневые мельницы и др.). Сортировка или классификация выполняется либо сухим, либо мокрым способом.

Сухой способ заключается в просеивании (грохочении) сырья через сита (грохоты) с отверстиями различных размеров. Сита бывают прямоугольными неподвижными, качающимися, барабанными, разделенными на несколько секций с отверстиями различной величины. Для грохочения средних и мелких классов угля и обезвоживания продуктов обогащения широко применяются полувибрационные наклонные грохоты с круговыми качаниями в вертикальной плоскости и вибрационные грохоты.

Метод воздушной сепарации основан на различных скоростях падения твердых частиц различного размера и веса в воздушном потоке.

Мокрый (гидравлический) способ классификации сырья основан на различных скоростях падения частиц в потоке воды, в зависимости от их размера и удельного веса.

Обычно методом гидравлической классификации обрабатывают материал, состоящий из зерен размерами от 1 до 3 мм. Во многих случаях, например для термических процессов в металлургии, нужно не измельчать, а укрупнять частицы сырья. К способам укрупнения частиц относится брикетирование – прессование порошка, часто со связующим – смолой и др., а также агломерирование – спекание частиц при высокой температуре.

3. Методы обогащения сырья

Обогащением называют процессы, связанные с повышением содержания в сырье полезных составных частей или элементов. Чем больше в сырье таких элементов, тем экономичнее его перевозка и переработка.

Таблица 3

Свойства сырья, используемые при обогащении	Метод обогащения
Цвет и блеск минералов	Ручная рудоразборка
Величина зерен	Грохочение, просеивание
Форма минеральных зерен	Обогащение по форме
Скорость движения зерен по наклонной плоскости	Обогащение по трению
Удельный вес и крупность зерен	Обогащение промывкой в желобах, на концентрационных столах
Скорость падения зерен в воде	Мокрый метод обогащения
Скорость падения в воздухе	Воздушное обогащение
Всплывание материалов в тяжелых жидкостях и суспензиях	Разделение материалов в тяжелых жидкостях и суспензиях
Электропроводность минеральных зерен	Сухое и мокрое электростатическое обогащение
Магнитная проницаемость минералов	Сухое и мокрое электромагнитное обогащение
Смачиваемость поверхностей граней минералов жидкостями	Флотационный метод обогащения

Способы обогащения сырья можно подразделить на механические, основанные на различии в физических свойствах сырья, и химические, основанные на различной растворимости составных частей сырья в одном или разных растворителях или на различной способности их окисляться, разлагаться и пр. Механические способы обогащения и физические свойства сырья, на которых они основаны, приведены в табл. 3.

Из мокрых способов обогащения угля наибольшее распространение получил метод отсадки в отсадочных машинах.

На рис. 1 схематически изображена отсадочная машина, которая состоит из двух отделений – поршневого и рабочего. При движении поршня вверх и вниз в рабочем отделении создается переменная восходящая и нисходящая струя воды. Вода, протекая через отверстия сита, по которому движется материал, делит последний на более легкие и тяжелые частицы. Тяжелые частицы располагаются на сите машины, а легкие находятся в верхних слоях материала и уносятся вместе с водой через борт машины. Медленно передвигаясь по ситам, тяжелые частицы, падают перед бортом машины в специальный бункер для породы. При обогащении мелких классов углей на сите отсадочной машины укладывают «постель» – слой тяжелого материала, например полевого шпата или речной гальки, чтобы предупредить проскакивание материала через сито. Пульсация воды может создаваться не поршнем, а сжатым воздухом; такие машины называются беспоршневыми, или пневматическими.

Методы обогащения сырья в тяжелых средах или суспензиях довольно широко применяются при обогащении каменных углей. Для приготовления суспензий в качестве утяжелителя используются тонкие минеральные порошки, например магнетит и кварц. Удельный вес тяжелых суспензий должен быть

близок к удельному весу породы; тогда концентраты будут всплывать, а порода останется в тяжелой жидкости и осядет в ней. При использовании тяжелых сред разного удельного веса получают различные фракции угля. После отделения углей от жидкости последние регенерируются. Обогащение этими способами осуществляется в аппаратах различных конструкций: сепараторах, центрифугах и др.

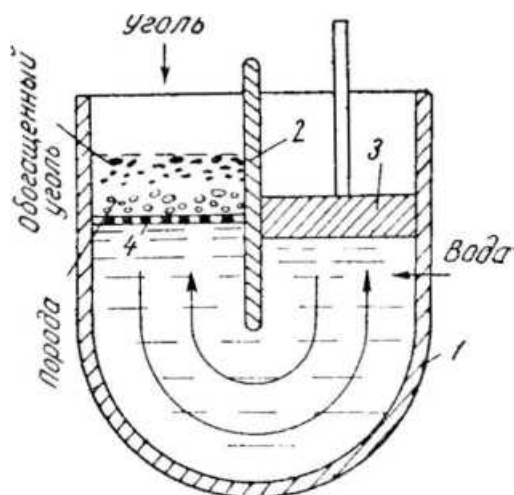


Рис. 1. Схема отсадочной машины:

1 – корпус; 2 – перегородка; 3 – поршень; 4 – решето.

Электростатическое и электромагнитное обогащение производится с помощью соответствующих сепараторов. Электромагнитное обогащение применяется для железных руд, хромистого железняка $FeO \cdot Cr_2O_3$, пиролюзита MnO_2 и пр. Электростатический метод обогащения, основанный на различной электропроводности материалов, – для отделения серного и медного колчедана, свинцового блеска, руд, содержащих самородное золото, серебро от известняка, гипса, песка, силикатов.

Флотационный метод обогащения

Из всех перечисленных методов обогащения наиболее распространенным является флотационный (всплывной) метод, основанный на различной смачиваемости водой содержащихся в руде минералов. Обогащение производится следующим образом. Приготавливается суспензия из тонкоизмельченной руды и воды во флотационной машине (рис. 2), и через эту взвесь пропускается воздух в виде мелких пузырьков. Плохо смачиваемые водой зерна прилипают к пузырькам воздуха и, поднимаясь вместе с ним вверх, образуют на поверхности пену, которую легко удалить из аппарата. Хорошо смачиваемые частицы оседают на дно аппарата. Таким образом сырье разделяют на фракцию, более богатую полезной составляющей сырья, – концентрат и обедненную этой составляющей – отходы. Иногда применяют многократную флотацию.

Природной плохой смачиваемостью водой отличаются самородная сера, графит, блестящий каменный уголь, озокерит и др. Большинство же минералов обладает хорошей смачиваемостью водой. В таких случаях флотация возможна только при введении в суспензию реагентов, снижающих смачиваемость зерен

минералов (поверхностно-активные вещества: олеиновая кислота, нефтенные кислоты, ксантогенаты и др.). Эти реагенты называются собирателями. Действий их регулируется добавкой других реагентов- регуляторов (известь, сода, серная кислота). Образованию устойчивой пены способствует добавка пенообразователей (эфирные масла, керосин, каменноугольная и древесная смола и др.).

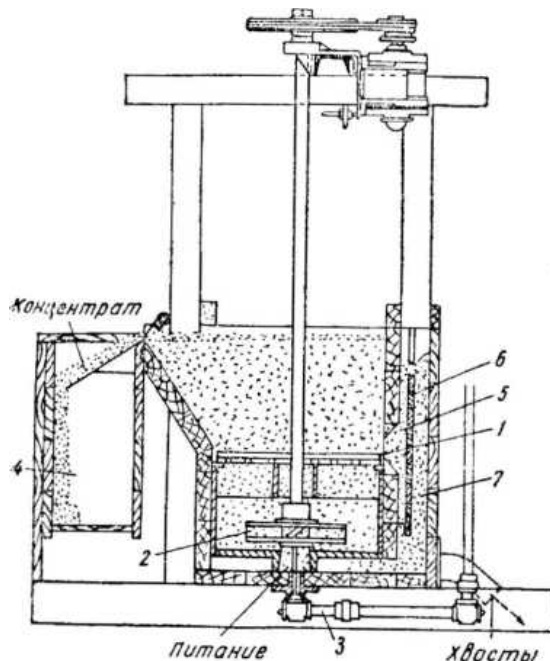


Рис. 2. Схематический разрез ячейки флотационной машины с механическим перемешиванием:

1 – колосниковая решетка; 2 – винтовая мешалка; 3 – труба для подачи воздуха; 4 – камера для выгрузки концентрата; 5 – окно; 6 – порог; 7 – промежуточная камера.

Флотацию называют простой, если в концентрат переходит смесь веществ, близких по смачиваемости, а в отходы -- вся пустая порода, и избирательной, или селективной, если в концентрат переходят отдельные минералы, например, свинцовый блеск PbS – отдельно от цинковой обманки ZnS . Для осуществления селективной флотации в суспензию вводят различные химические реагенты из числа названных выше.

При флотации разделение минералов не зависит от их удельного веса. Часто более тяжелые материалы всплывают, а более легкие оседают.

4. Растительное и животное сырье

К растительному сырью относятся: древесина, картофель, сахарная свекла, подсолнух, лен, конопля и пр., к животному – в основном жиры, кожа и кости.

Многие виды растительного и животного сырья перед поступлением на завод сортируют, очищают от ботвы (свекла), скорлупы (орех, подсолнух), измельчают, обеспыливают и т. д.

Чтобы избежать порчи животного и растительного сырья при хранении,

его сушат, стерилизуют, солят, хранят в холодильниках и т. д.

Другие виды сырья

Многие отрасли химической промышленности в качестве сырья применяют отходы или продукты других производств. Так, например, отходы производства окиси цинка служат сырьем для производства литопона; сера, извлеченная из коксового газа, используется в производстве серной кислоты.

Для производства органических красителей, взрывчатых веществ, пластмасс применяются бензол, толуол, фенол, серная и азотная кислоты, а также ряд других органических и неорганических соединений.

В отличие от природного сырья, продукты одного производства, служащие сырьем для другого, часто называют полупродуктами.

С развитием техники понятие о сырье, отходах, полупродуктах и продуктах меняется, так как в производство вовлекаются новые виды сырья и отходов, и многие из продуктов, имеющие самостоятельное значение, могут стать сырьем для других производств.

5. Вода

К жидкому природному сырью относится вода. Электрохимическим путем из нее получают водород и кислород. Кроме того, вода используется как вспомогательное средство во всех отраслях химической промышленности – для растворения, промывания, передачи тепла и холода, получения пара и т. д.

Природная вода никогда не бывает совершенно чистой. Поверхностная вода – вода рек и озер, морей, а также подземная вода всегда содержит растворенные соли, газы и иногда – продукты разложения растительных и животных остатков.

Общее содержание солей в воде определяется величиной сухого остатка при упаривании ее. Количество растворенных в воде солей кальция и магния, обуславливающих образование накипи в котлах и различных аппаратах, характеризует жесткость воды.

Весьма важно знать степень кислотности или щелочности воды, определяемую величиной рН. Если $\text{pH} < 6,5$, воду называют кислой, если $\text{pH} > 7,5$ – щелочной, при $\text{pH} = 6,5-7,5$ вода является нейтральной.

При применении воды для технических целей особенно важным качеством является степень жесткости воды и величина рН. Жесткость воды в настоящее время выражают в миллиграмм-эквивалентах. 1 мг·экв соответствует 20,04 мг Са или 12,6 мг Mg на литр воды. Очень жесткая вода содержит 10 мг·экв Са, средняя вода – 3,6 мг·экв Са, очень мягкая вода – от 0 – до – 1,5 мг·экв Са.

Очень жесткую воду подвергают очистке. Причем, если раньше это делали для того, чтобы избежать образования накипи в паровых котлах и других теплоиспользующих аппаратах, то в настоящее время приходится очищать воду и регулировать ее состав для многих химических производств, например, для электрохимических, солевых, органических, для процесса

флотации и др., так как рН воды и содержание в ней органических и минеральных примесей могут влиять на протекание химических реакций.

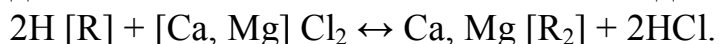
Методы очистки воды

Полная очистка воды заключается в ряде последовательных операций: 1) устранение механических примесей отстаиванием и фильтрацией; 2) удаление коллоидных примесей методом коагуляции; 3) устранение жесткости; 4) обессоливание; 5) удаление газов (деаэрация); 6) удаление ядовитых и вредных примесей; 7) дезинфекция.

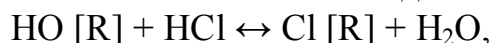
Самой важной и распространенной операцией из них является устранение жесткости воды, или умягчение.

В настоящее время в силу своей простоты и эффективности получил распространение физико-химический способ очистки воды. Это ионообменный метод, основанный на способности некоторых труднорастворимых веществ обменивать свой анион или катион на другие ионы, находящиеся в воде. Такие вещества называются пермутитами и представляют собой как природные минералы (цеолит, глауконит и др.), так и синтетически полученные органические вещества (сульфоуголь и ионообменные смолы). Если ионит обменивает свой анион, его называют анионитом, если катион – катионитом.

Для ионообменных смол характерно присутствие карбоксильных и сульфогрупп; водород их обменивается с катионами солей воды по реакции



В качестве анионитов применяются синтетические смолы, содержащие группу ОН, которая обменивается на анион солей воды:



где R – составная часть ионита.

Для очистки воды ионообменным способом используются простые аппараты-фильтры, в которых на слой песка или гравия, расположенного на колосниковой решетке, помещается слой ионита в виде зерен размером 0,5–1,5 мм.

Вода, подлежащая очистке, пропускается через этот слой сверху вниз и освобождается от жесткости. Степень очистки воды в промышленных условиях может достигать 94–98 %.

Большие заслуги в области изучения ионного обмена принадлежат К. К. Гедройцу, Е. Н. Гапону и др.

Оборотная вода и очистка сточных вод

Оборотной водой называют воду, многократно используемую на производстве, чаще всего в тех случаях, когда недостает свежей воды. Вода, применяемая для охлаждения, перед возвращением в цикл охлаждается в градирнях или брызгальных бассейнах.

Градирни представляют собой высокие башни, на верх которых через специальные разбрызгивающие устройства подается теплая вода. Стекая по системе реек, вода частично испаряется и за этот счет охлаждается, чему

способствует также движущийся навстречу воздух. Брызгальные бассейны представляют собой резервуары, над которыми через специальные трубы с соплами фонтанами разбрызгивается охлаждаемая вода. Принцип охлаждения здесь тот же, что и в градирнях. Если оборотная вода в процессе загрязняется, ее подвергают очистке.

Сточные воды различных промышленных предприятий всегда загрязнены различными вредными примесями, – кислотами, щелочами, солями металлов и различными органическими соединениями. Спуск сточных вод в реки и водоемы разрешается только при допустимых нормах содержания токсических веществ во избежание отравления всего живого – рыб и растений. Очистка сточных вод от вредных примесей представляет собой весьма важную и сложную задачу. К наиболее токсическим веществам относятся органические, например фенол, и отходы целлюлозных заводов – сульфитцеллюлозные щелока. Для очистки от фенолов применяются методы экстрагирования их растворителями, например бензолом, или отгонка паром. Проблема очистки сточных вод от сульфитцеллюлозных щелоков еще не совсем разрешена. Самым эффективным методом очистки сточных вод от органических примесей является биохимическое окисление их, которое осуществляется на полях орошения с помощью соответствующих бактерий. Сточные воды, содержащие ионы металлов, – меди, никеля, цинка и др., – очищают с помощью катионитов.

ПРОИЗВОДСТВО СОДОВЫХ ПРОДУКТОВ

К содовым продуктам относятся кальцинированная сода Na_2CO_3 , каустическая вода NaOH , очищенный бикарбонат (пищевая сода) NaHCO_3 и кристаллическая сода $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Содовые продукты нашли широкое и разнообразное применение в производстве стекла, мыла, в текстильной промышленности, промышленности синтетических материалов, особенно вискозного шелка, в нефтяной, писчебумажной, лакокрасочной, металлургической, пищевой промышленности, в медицине и др.; сода широко используется в быту.

По данным ЦСУ СССР в 1967 г. в Советском Союзе произведено 3169 тыс. т кальцинированной соды и 1525 тыс. т каустической соды, что соответственно составляет 107 и 109 % к выпуску в 1966 г.

Согласно ГОСТ № 10689–63 и 2263–59, содовые продукты выпускаются такого качества: в кальцинированной соде должно быть не менее 95 % Na_2CO_3 , в твердом каустике не менее 92 % NaOH , а в пищевой соде не менее 98 % NaHCO_3 .

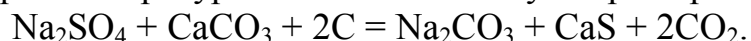
Так как наибольшее значение для народного хозяйства имеет кальцинированная сода, мы ознакомимся сначала с производством этого продукта.

1. Сырье и методы его переработки

Сырьем для производства кальцинированной соды является поваренная соль. Ее добывают в виде твердой, так называемой каменной соли, или в виде рассола. Меньшее значение имеет природная сода, которая содержится в некоторых озерах (например, Петуховские озера в Западной Сибири), сульфат натрия и другие природные соли.

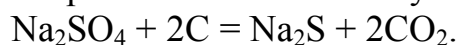
Источники натриевого сульфата в мире огромны. Наибольшие запасы содержатся в заливе Каспийского моря Кара-Богаз-Гол. Эти запасы составляют сотни миллионов тонн и могут служить сырьем для производства соды.

Классический способ получения соды из сульфата был изобретен еще в конце XVIII века Лебланом. По этому способу производили соду до конца XIX века. Он заключался в том, что смесь сульфата, известняка и угля прокаливалась при температуре около 1000°C . Суммарная реакция следующая:

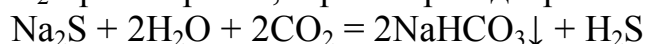


Содовый плав выщелачивался водой; содовый раствор (щелок) отделялся от нерастворимого CaS . При упаривании щелока выпадал осадок $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, который прокаливанием (кальцинацией) превращали в Na_2CO_3 .

На опытном заводе в районе залива Кара-Богаз-Гол получали соду по такому варианту: сульфат натрия восстанавливали углем в печах:



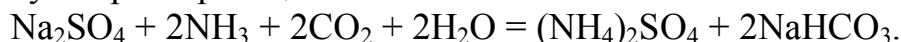
Полученный сульфид Na_2S растворялся, и раствор подвергался карбонизации



Выпавший бикарбонат натрия отфильтровывали и прокаливанием переводили в соду

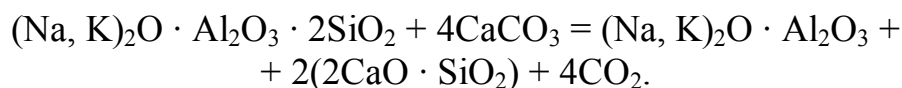


Из других возможностей получения щелочей из Na_2SO_4 следует указать на опыты по электролизу раствора Na_2SO_4 , в результате которого образуются NaOH и Na_2SO_4 , а также по применению аммиачного цикла переработки в соответствии с суммарной реакцией

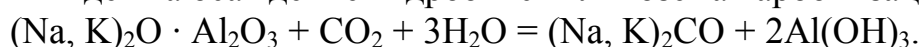


При этом одновременно с бикарбонатом натрия образуется сульфат аммония, используемый как удобрение, а при прокаливании выпавшего в осадок бикарбоната NaHCO_3 получается кальцинированная сода.

В настоящее время начали получать соду и поташ K_2CO_3 при переработке нефелинов (или нефелиновых отходов глиноземных заводов), а также сиенитов, содержащих Al_2O_3 , SiO_2 , Na_2O , K_2O и др. Эти руды имеются у нас в огромных количествах. Нефелин, получаемый в виде отхода при обогащении путем флотации анатитонефелиновых руд Кольского полуострова, содержит около 40 % SiO_2 , 30 % Al_2O_3 и около 15 % Na_2O и K_2O . Процесс переработки его заключается в том, что спеканием с известняком получают спек, состоящий в основном из растворимых алюминатов щелочей и нерастворимого силиката кальция:



Спек выщелачивают для перевода алюминатов в раствор (остается нефелиновый шлам, из которого получают цемент). Раствор алюминатов после обескремнивания идет на осаждение гидроокиси глинозема карбонизацией:



$\text{Al}(\text{OH})_3$ отфильтровывается, промывается и прокаливается для получения Al_2O_3 :



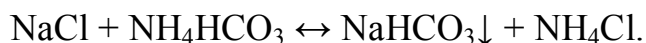
Из фильтрата (маточника), содержащего около 15 % Na_2CO_3 и около 3–4 % K_2CO_3 и K_2SO_4 , выделяют эти соли. Для этого фильтрат подвергают упариванию и кристаллизации, выделяя из него карбонат натрия в виде $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и карбонат калия в виде $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. После обезвоживания получают кальцинированную соду и поташ. Особенно примечательно то, что комплексная переработка нефелинового сырья позволяет получать Al_2O_3 , идущий на производство металлического алюминия, портланд-цемента, соды и поташа. Потребность народного хозяйства в глиноземе и цементе огромна, и получаемые при этом сода и поташ смогут покрыть дефицит щелочей в стране. Из 4,3 т нефелинового сырья и 7,5 т известняка можно получить 1 т углекислых щелочей, 1 т Al_2O_3 и 7,5 т цемента.

В СССР строится Ачинский комбинат, который указанным способом будет производить соду, глинозем и цемент в больших количествах. Основная масса соды в настоящее время производится аммиачным методом, разработанным в середине XIX века.

2. Аммиачный способ

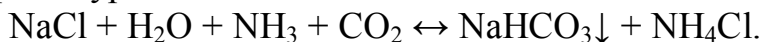
Еще в 1811 г. во Франции был взят первый патент на получение соды по

реакции



Первый содовый завод по аммиачному способу построен в Бельгии в 1868 г., в России – в Березниках и Лисичанске (Донсода) в 1890 году.

Аммиачный способ заключается в карбонизации аммиачного раствора хлористого натрия в воде; эта основная реакция всего процесса выражается следующим суммарным уравнением:



Упрощенная схема процесса, описываемого этим уравнением, такова. Аммиак реагирует с водой и углекислым газом, образуя бикарбонат аммония:

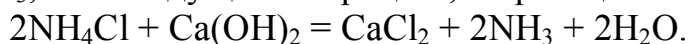


В результате реакции обмена при взаимодействии с поваренной солью образуется бикарбонат натрия, растворимый менее других солей и выпадающий поэтому в осадок:

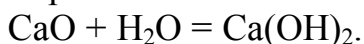


Эта реакция обратима, поэтому не весь NaCl вступает в реакцию. Кроме того, бикарбонат натрия не полностью выпадает в осадок, и поэтому не весь NaCl идет на получение соды.

Образующийся NH_4Cl обрабатывают известковым молоком для выделения из него NH_3 , вновь идущего в процесс, по реакции



Необходимая для дистилляции суспензия гидрата окиси кальция в воде (известковое молоко) образуется при гашении извести избытком воды:

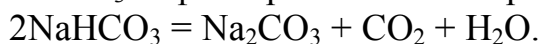


Негашеная известь CaO получается прокаливанием известняка (или мела) в печах по реакции

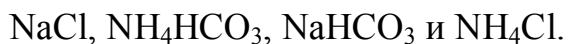


Углекислый газ используется для карбонизации аммиачно-солевого раствора.

Бикарбонат натрия NaHCO_3 отфильтровывается и прокаливается:



Образуется кальцинированная сода, а CO_2 также используется для карбонизации аммиачно-солевого раствора. Основную реакцию изучал П. П. Федотьев, который в 1905 г. опубликовал свои исследования по растворам, насыщенным солями:



Этим исследователем построена пространственная диаграмма равновесия, используя которую можно определить оптимальные условия процесса карбонизации и возможную степень утилизации сырья (NaCl).

По П. П. Федотьеву, оптимум имеет место при 32°C , когда U_{Na} – коэффициент использования натрия равен 84 %; на практике этот коэффициент при карбонизации близок к 70 %, а с учетом всех прочих потерь составляет 65–68 %. Основываясь на результатах ряда опытов, подтвердивших и уточнивших данные П. П. Федотьева для различных условий, можно прийти к выводу, что на практике следует придерживаться возможно большей концентрации NaCl в растворе и CO_2 в газе и проводить процесс карбонизации при сравнительно низкой температуре – около 30°C .

Процесс, схематически изображенный на рис. 63, включает следующие операции: получение рассола, его очистка и подача на абсорбцию; аммонизация очищенного рассола (абсорбция NH_3) и его охлаждение, карбонизация охлажденного аммонизированного рассола двуокисью углерода, отделение выпавшего бикарбоната натрия на вакуум-филт্রে и его промывка, прокаливание (кальцинация) сырого бикарбоната, дистилляция маточной жидкости для регенерации NH_3 и получение CO_2 при обжиге известняка (мела) и прокаливании бикарбоната в содовой печи, а также получение известкового молока.

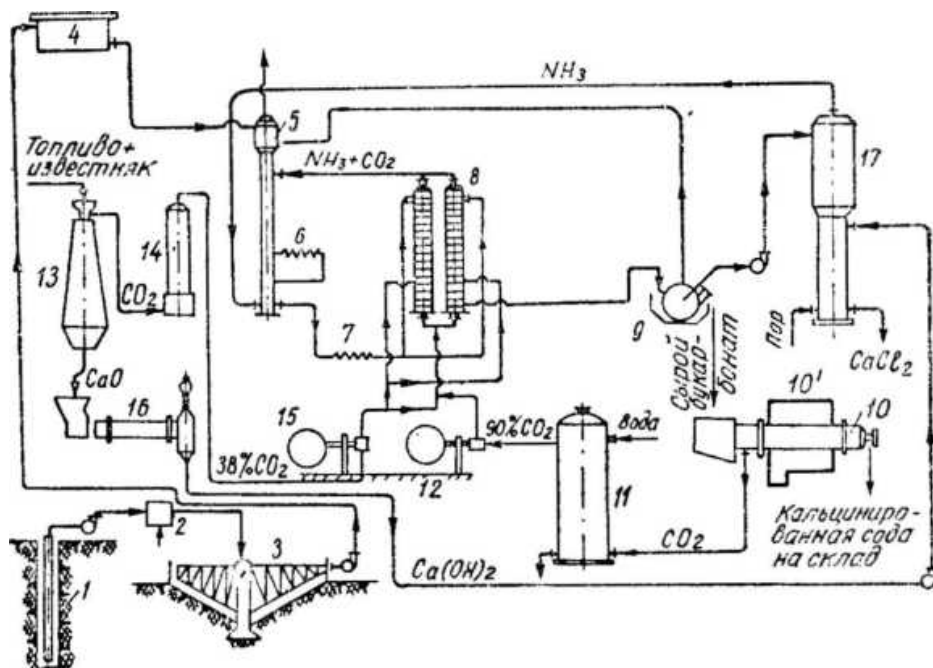


Рис. 63. Схема производства кальцинированной соды:

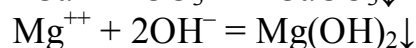
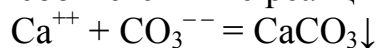
1 – скважина; 2 – смеситель рассола с известковым молоком и содой; 3 – отстойник для выпавших в смесителе 2 соединений магния и кальция; 4 – напорный бак очищенного рассола; 5 – абсорбер, 6 – 7 – водяные холодильники для аммонизированного рассола; 8 – карбонизационные колонны; 9 – вакуум-фильтр; 10 – содовая печь для прокаливания бикарбоната; 10' – топка; 11 – промыватель газа, уходящего из 10; 12, 15 – компрессоры газов печей; 13 – известковообжигательная печь; 14 – скруббер для промывки газа; 16 – барабан для гашения извести и получения известкового молока; 17 – дистилляционная установка для регенерации аммиака.

Приготовление рассола

Рассол откачивается из буровых скважин или его готовят нагнетанием воды через скважины в залежи соли. Обычно рассол содержит 300–320 г/л NaCl и около 5–8 г/л примесей, главным образом солей кальция и магния.

Рассол подвергают сначала очистке для удаления ионов Ca^{++} и Mg^{++} , так как их соединения загрязняют соду и мешают производству, образуя осадки в аппаратах. Очистка производится содово-известковым способом, который применяется также для умягчения котловой воды в энергетических установках. К рассолу добавляют растворы Na_2CO_3 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$; количество этих растворов определяется расчетом в соответствии с данными анализа рассола. Ионы

кальция и магния осаждаются в соответствии с реакциями



Степень очистки по Ca составляет 99–99,8 %, а по Mg 98–99 %.

Аммонизация рассола

Очищенный рассол направляют на абсорбцию аммиака, чтобы получить раствор, содержащий 260–290 г/л NaCl и около 90 г/л NH₃. Насыщение аммиаком производится в несколько стадий при прохождении рассола через ряд абсорберов, в которых он встречается с газами, содержащими NH₃ и CO₂.

Сначала рассол в серии промывателей (промыватель газа абсорбции, промыватель газа колонн и промыватель воздуха фильтров) извлекает аммиак из газов, удаляемых на выхлоп из указанных аппаратов. Затем рассол, содержащий в растворе некоторое количество NH₃ и CO₂, поступает на основную абсорбцию. Этот процесс происходит в двух абсорберах, где поглощается свыше 80 % аммиака из газов, полученных при дистилляции; начальный состав этих газов 65 % NH₃ и 12 % CO₂ при 55° С.

Необходимость проведения абсорбции в двух аппаратах связана с экзотермичностью процессов абсорбции. Поэтому, чтобы обеспечить растворение возможно большего количества аммиака в процессе, следует охлаждать либо газ, либо рассол, нагревавшиеся при абсорбции.

На рис. 64 представлена схема абсорбции современного содового завода. В большой колонне расположены промыватель воздуха фильтров 2, холодильник газа дистилляции 3, первый абсорбер 4, второй абсорбер 5 и резервуар-постамент 6.

Очищенный рассол из напорного бака 1 идет двумя потоками в аппаратуру. Большая часть (80 %) проходит промыватель воздуха фильтров 2, (куда снизу поступают содержащие NH₃ газы из вакуум-фильтра) и второй промыватель газа колонн 9. Второй поток (20%) проходит промыватель газа абсорбции 7. Оба потока из 9 и 7. растворившие NH₃ и CO₂, поступают в первый абсорбер 4. Отсюда раствор, охладившись в оросительном холодильнике 8, идет во второй абсорбер 5 и затем через второй холодильник 10 – в сборник аммонизированного рассола 11.

Газ из отделения дистилляции (NH₃ и CO₂) проходит (сверху вниз) холодильник газа дистилляции 3, сепаратор 13, абсорберы 5 и 4 и промыватель газа абсорбции 7, после чего в нем еще остается CO₂. Поэтому его через вакуум-насос 12 и сепаратор направляют в промыватель газа содовых печей (сушилок).

Газы, вышедшие из промывателей воздуха фильтров 2 и газа колонн 9, выбрасываются в атмосферу.

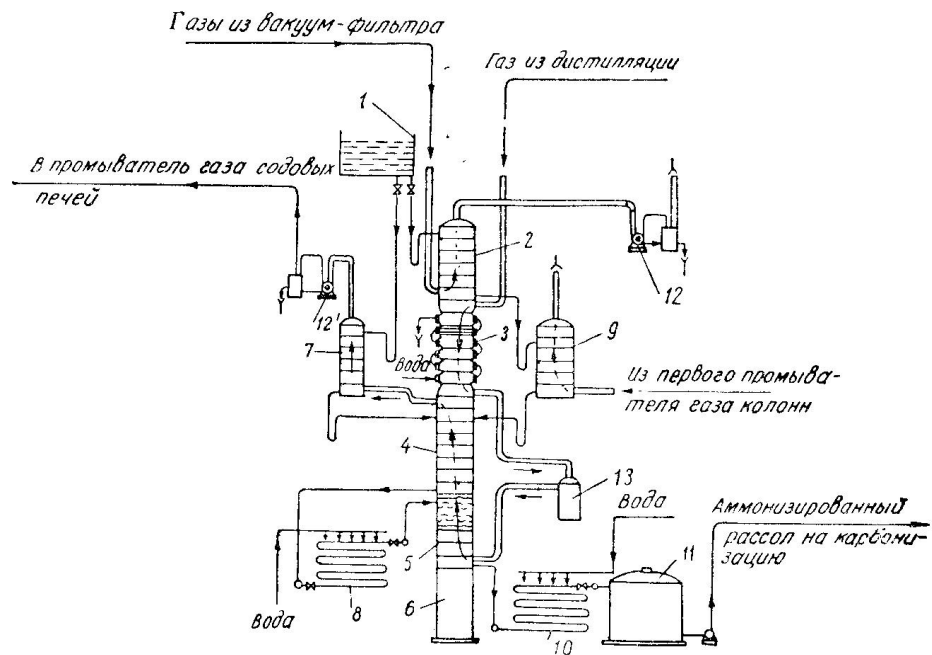


Рис. 64. Схема абсорбции аммиака рассолом.

В оросительном холодильнике 10 рассол охлаждается до 28–30° и из сборника 11 поступает на карбонизацию. Почти все аппараты абсорбции представляют собой чугунные тарельчатые колонны, в них газы движутся снизу вверх, а жидкости сверху вниз. На рис. 65 показан чертеж Первого и второго абсорбера. Каждый состоит из семи царг (бочек), между которыми установлены барботажные тарелки с колпачками (в первом—пять, во втором — три тарелки). На рис. 66 показан разрез холодильника газа дистилляции, который заполнен холодильными элементами; в нем газ, охлаждаясь водой, протекающей по трубам, идет сверху вниз.

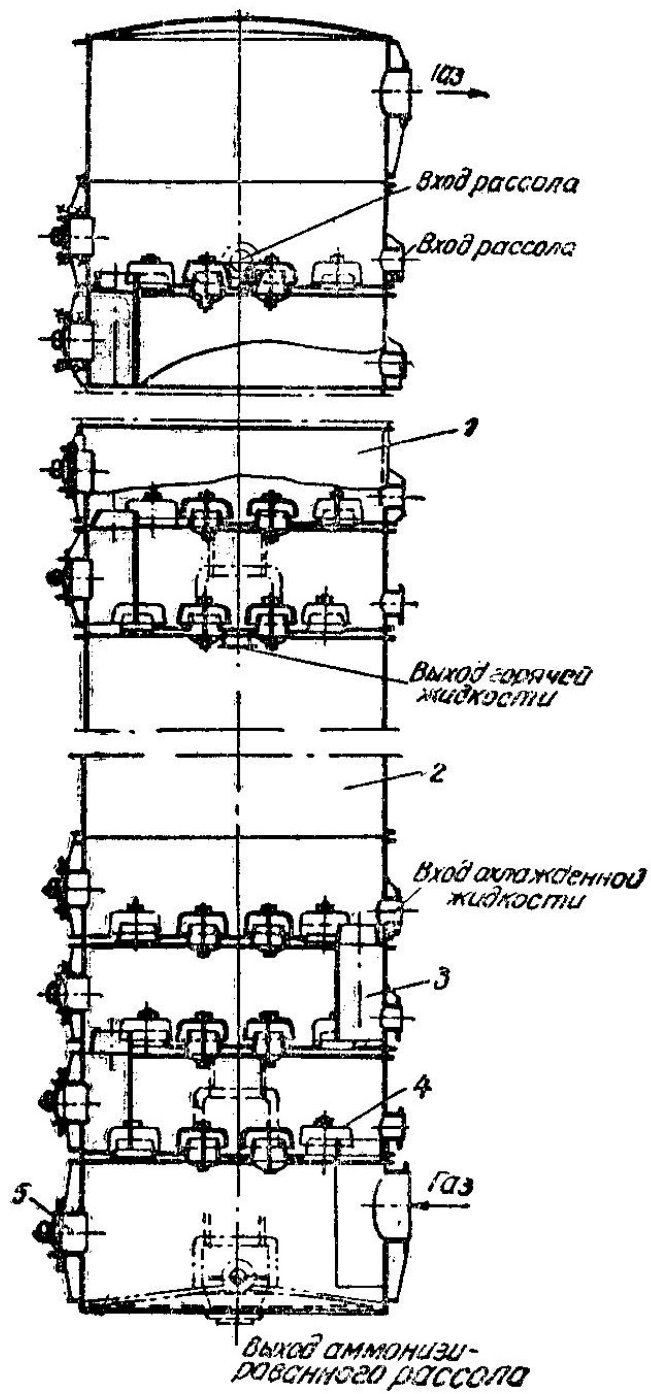


Рис. 65. Первый и второй абсорберы:
 1 – первый абсорбер; 2 – второй абсорбер; 3– перелив, 4 – колпачок; 5–
 лаз.

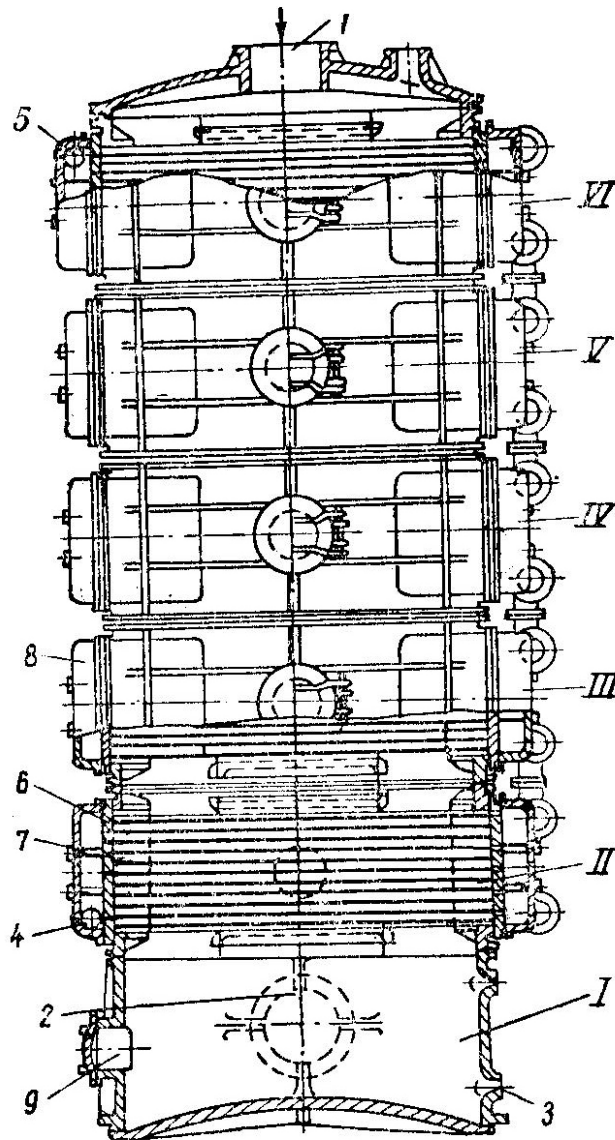


Рис. 66. Холодильник газа дистилляции:

I – пустая бочка (царга); II–VI – холодильные бочки (царги);

1 – штуцер для ввода газа; 2 – штуцер для вывода газа; 3 – штуцер для вывода конденсата; 4 – ввод воды в холодильники; 5 – вывод воды из холодильников; 6 – трубная решетка холодильника; 7 – чугунная холодильная трубка; 8 – крышка холодильной бочки; 9 – лаз.

На рис. 67 показано движение потоков на тарелке с колпачком.

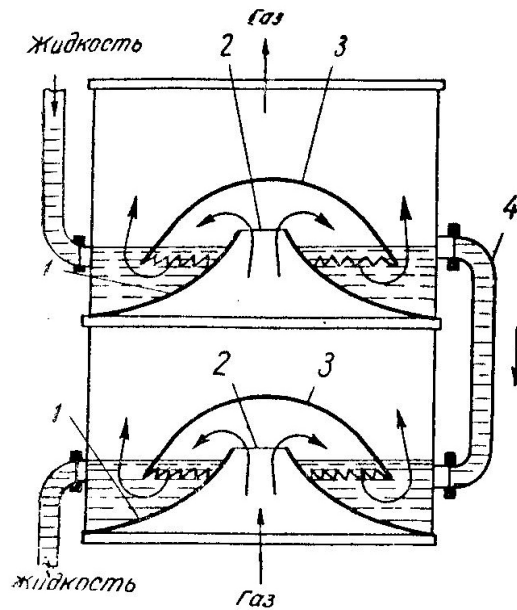


Рис. 67. Схема поглотительного устройства:
 1 – фасонное днище; 2 – отверстие для прохода газа; 3 – колпачок (колокол); 4 – переливная труба.

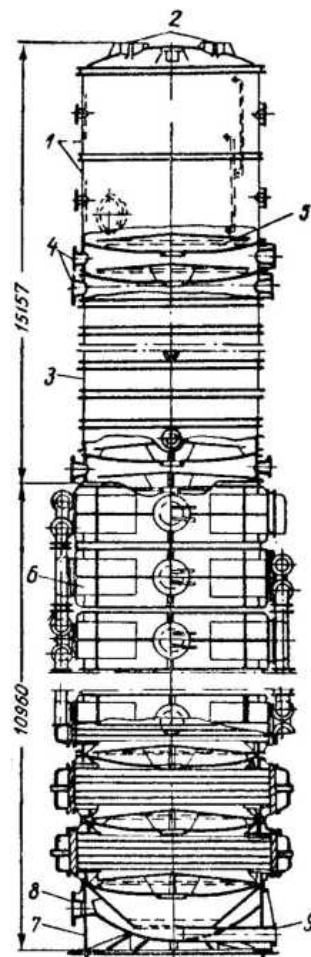


Рис. 68. Карбонизационная колонна:
 1 – сепарационные бочки; 2 – штуцера для выхода газа в промыватель газа колонн; 3 – абсорбционная бочка; 4 – штуцера для входа аммонизированного рассола; 5 – барботажная тарелка; 6 – холодильная бочка; 7 – бочка-база; 8 – штуцер для входа газа; 9 – штуцер для выхода суспензии на фильтр.

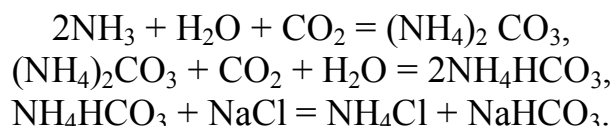
Карбонизация

Аммонизированный рассол насыщается CO_2 под давлением около 2,5 атм в карбонизационной колонне. На рис. 68 дан разрез большой карбонизационной колонны $D = 2,68$ м, $H = 26,1$ м, производительностью 260 т соды в сутки.

Колонна состоит из ряда чугунных царг (бочек). В нижней части колонны установлено десять холодильных бочек, в которые вмонтированы водяные холодильники. Между каждыми двумя холодильниками вставляется барботажная тарелка. Барботажные тарелки помещены также в верхней половине колонны, всего их в колонне 36.

В верхней части колонны имеются две пустые бочки для улавливания брызг. Суспензия бикарбоната вытекает из нижней бочки. Газ подается в колонну снизу через два штуцера. В нижнюю бочку входит газ из отделения содовых печей, смешанный с газом известковых печей, – смесь (I ввод газа) содержит около 60 % CO_2 ; немного выше подается газ известковых печей (II ввод газа), содержащий около 35 % CO_2 .

Реакции, происходящие при движении аммонизированного рассола сверху вниз и газа снизу вверх, могут быть представлены как монокарбонизация, бикарбонизация и двойной обмен следующими уравнениями:



Когда концентрация NaHCO_3 в растворе сравнивается с его растворимостью, начнется выделение в осадок кристаллов NaHCO_3 . Процессы, происходящие в карбонизационной колонне, являются экзотермическими. Поэтому для полного протекания указанных реакций выделяющуюся теплоту отводят в холодильниках колонны.

Так как ход последующего фильтрования зависит от размеров кристаллов, чтобы облегчить процесс фильтрования и промывку осадка бикарбоната, стремятся получить не очень мелкие его кристаллы.

Первую фазу образования кристаллов – зарождение центров кристаллизации – ведут при температуре около 62°C , так как при более низкой температуре образуется большое количество центров, могущих дать слишком мелкие кристаллы. Зарождение кристаллов происходит в средней части колонны. Поэтому отсюда отводят тепло, чтобы смесь не нагревалась выше этой «критической» температуры. Чтобы обеспечить вторую фазу – рост кристаллов, следует сильнее охладить раствор, чтобы вытекающая из колонны жидкость имела температуру $28\text{--}30^\circ\text{C}$. Большая часть кристаллов выводится из колонн на фильтр, но часть оседает в ней, так что после нескольких суток колонна засоряется ими. Прежде ее останавливали и подвергали «пропарке» горячей водой и паром. В настоящее время процесс ведут, не прекращая работу колонны. Это осуществляется следующим образом.

Аммонизированный рассол пускают сначала в «засорившуюся» колонну. В последнюю подают CO_2 в таком количестве, чтобы бикарбонат еще не осаждался (около 50 % всего CO_2 , нужного для полной карбонизации). При

этом застрявшие кристаллы бикарбоната переходят в раствор и колонна очищается от осадка. Процесс в промывной колонне называется форкарбонизацией. После промывки колонну вновь используют как осадительную, а на промывку ставят ту, которая работала как осадительная. Переключая таким образом колонны, мы очищаем их от осадка.

Раствор, частично насыщенный CO_2 , при форкарбонизации перетекает в осадительную колонну.

При работе колонны часть аммиака уносится потоком CO_2 , который подается для абсорбции NH_3 в промыватель газа колонн. Суспензия бикарбоната уходит из низа колонны на вакуум-фильтры, где сырой бикарбонат отфильтровывается и промывается. Стекающий фильтрат проходит сепаратор для отделения газа (воздуха фильтров); промытый бикарбонат направляется в содовую печь для кальцинации, а маточная жидкость – на регенерацию аммиака (дистилляция).

Кальцинация

Содовая печь-сушилка для кальцинации сырого бикарбоната (рис. 69) – представляет собой вращающийся горизонтальный барабан, через один конец которого входит сырой бикарбонат с влажностью 15–18 %. Здесь он сушится и разлагается по реакции

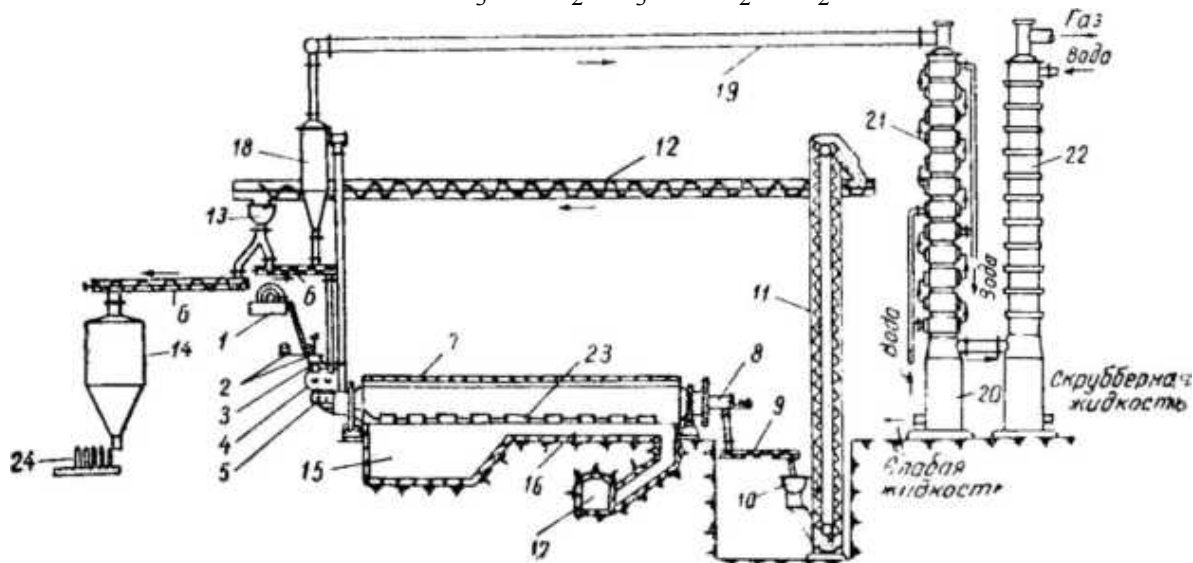
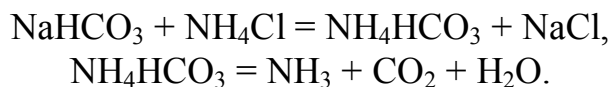


Рис. 69. Схема содовой печи:

1 – вакуум-фильтр сырого бикарбоната; 2 – транспортер бикарбоната; 3 – приемник с мешалкой; 4 – питатель; 5 – смеситель сырого бикарбоната и ретурной соды; 6 – шнековые транспортеры; 7 – барабан печи; 8 – выгрузной шнек кальцинированной соды; 9, 10, 12, 13 – шнеки; 11 – элеватор; 14 – бункер кальцинированной соды; 15 – топка; 16 – газоход; 17 – боров топочных газов; 18 – циклон; 19 – коллектор газа содовых печей; 20 – сборник слабой жидкости; 21 – холодильник газа содовых печей; 22 – промыватель газа содовых печей (скруббер); 23 – цепь для разбивания комьев; 24 – конвейер для подачи мешков кальцинированной соды на склад.

В печи происходит также разложение неотмытых аммонийных солей по реакциям



NaCl, которая образуется по первой реакции, остается в соде и ухудшает качество продукта, так как процент Na_2CO_3 уменьшается (ретроградация соды). Чтобы избежать образования комьев в печи, нужно уменьшить содержание влаги в сыром бикарбонате до 8–10 %. Этого можно достичь, применяя вместо вакуум-фильтров центрифуги. На большинстве заводов для уменьшения концентрации влаги к сырому бикарбонату добавляют кальцинированную соду, получаемую из печи (ретурная сода) в количестве, примерно равном весу сырого бикарбоната. Для разбивания комьев в печь помещают закрепленную на одном конце тяжелую цепь.

В последнее время применяют подачу сырого бикарбоната в печь без ретурной соды, распыляя метательным аппаратом сырой бикарбонат таким образом, чтобы он успел частично высохнуть в печи «на лету»; печь делает 5 об/мин и обогревается топочными газами. Температура отходящих из печи газов – около 250° С.

Выпускаемая сода должна содержать 95–98 % Na_2CO_3 , NaCl от 0,5 до 1 %, нерастворимых веществ не более 0,3 %. Потеря в весе при прокаливании составляет от 2,5 до 3,5 %, в зависимости от сорта выпускаемой соды.

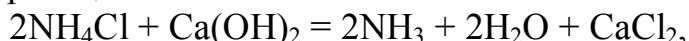
Переработка газа содовых печей. Выделяющиеся из содовой печи газы CO_2 и NH_3 и пары воды, выходя из передней части сушилки, содержат до 70 кг содовой пыли и до 40 кг CO_2 на тонну соды. На рис. 69 дана схема переработки печного газа. Для отделения содовой пыли газ проходит циклон 18, а затем холодильник 21 и скруббер 22, где происходит конденсация паров воды и удаление аммиака в виде так называемой «слабой жидкости»; она собирается в сборник, а затем подвергают дистилляции для регенерации NH_3 . Из скруббера сушилок газ с температурой около 30° С, содержащий около 90 % CO_2 , подается в компрессор. После смешения с газом известковых печей полученный газ с содержанием 60 % CO_2 поступает в карбонизационные колонны.

Дистилляция

Маточная жидкость направляется на дистилляцию (регенерация аммиака). В ней содержится 1) растворенный аммиак в виде NH_4OH ; 2) полусвязанный аммиак $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_4HCO_3 ; если в цикл вводят NH_3 из коксовых установок, то в нем может быть также $(\text{NH}_4)_2\text{S}$; 3) связанный аммиак, главным образом в виде NH_4Cl . Так как соединения «полусвязанного» аммиака диссоциируют при нагревании, например



а соединения связанного аммиака разлагаются только при нагревании с гашеной известью по реакции



то отгонку аммиака проводят в две стадии: в первой жидкость подвергают

только тепловой обработке, а во второй – тепловой обработке после добавления к ней известкового молока.

Нагревание маточной (фильтровой) жидкости и охлаждение газа осуществляют в теплообменниках. На рис. 70 представлена схема дистиляционной колонны.

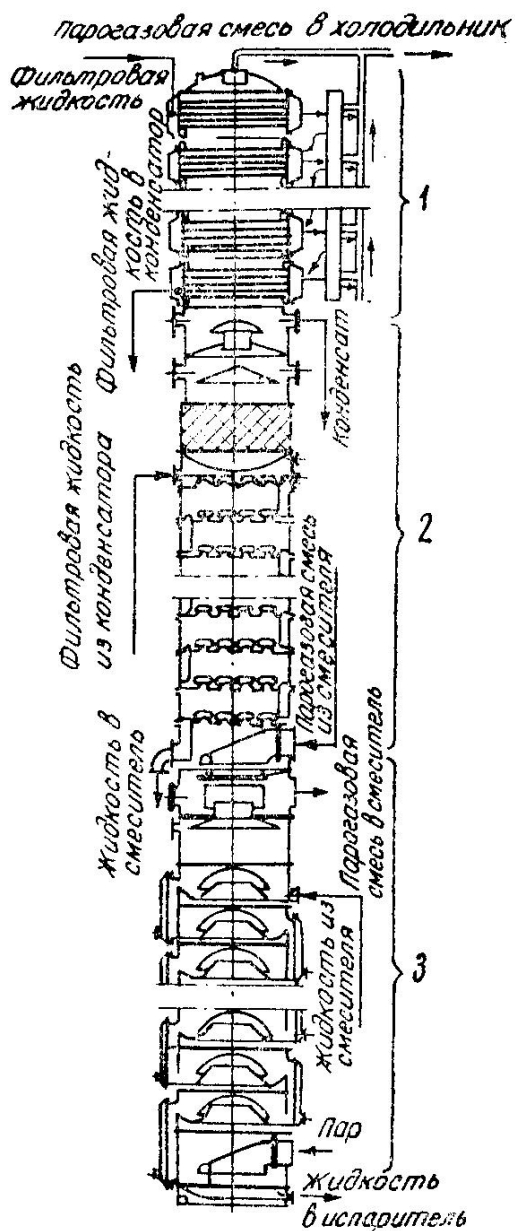


Рис. 70. Дистиляционная колонна.

Фильтровая жидкость поступает па верх конденсатора дистиляции 1, где она нагревается газом, идущим снизу. Часть аммонийных солей диссоциирует здесь, затем жидкость проходит теплообменник дистиляции 2, где в основном заканчивается диссоциация разлагаемых при нагревании аммонийных солей и, наконец, перетекает в основной аппарат дистиляции – дистиллер 3, предварительно смешавшись с известковым молоком в смесителе (на рис. не показан).

Из смесителя суспензия непрерывно входит в дистиллер, где осуществляется отгонка аммиака острым паром. Дистиллер снабжен мешалкой.

Сверху уходит аммиак и смеси с CO_2 и водяным паром в аппараты 2 и 1, а снизу – раствор CaCl_2 и NaCl со взвешенным избытком извести, углекислого кальция и примесями; этот отход, пройдя расширитель, где выделяется некоторое количество пара, удаляется с завода на поля отбросов («белое море»).

Все три основных аппарата дистилляции смонтированы в одной колонне, состоящей из отдельных бочек, в которые встроены колпачковые устройства (дистиллер) и насадка из колец (теплообменник дистилляции) или трубчатки (конденсатор дистилляции).

Основная масса аммиака возвращается в цикл. Потери его не велики и составляют (на лучших по технологическим показателям заводах) около 3 кг NH_3 на тонну соды (12 кг 25 %-ной аммиачной воды). Аммиачная вода вводится в сборник фильтровой жидкости.

3. Производство извести и углекислого газа

Сырьем для получения извести является известняк или мел. Они содержат 80–90 % CaCO_3 и более, а также ряд примесей. Известняк отличается обычно меньшим содержанием влаги и большей механической прочностью, чем мел. Нежелательными примесями являются глина, окись железа, кремнезем и вода. Они вредны тем, что их обогрев и побочные реакции повышают расход топлива. Кроме того, при высокой температуре разложения известняка в печах (1200°C) образуются легкоплавкие силикаты кальция и железа из примесей и золы топлива; образовавшись в горячей зоне печи, силикаты оплавливают поверхность опускающейся шихты. По мере опускания расплавленные силикаты затвердевают и цементируют куски шихты, образуя иногда в печи глыбу («козел»), нарушающую ход обжига и вызывающую остановку печи. Обжиг идет по реакции $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2 - 177,9 \text{ кДж}$.

Необходимое тепло получается в результате горения топлива – обычно кокса или угля.

Процесс обжига CaCO_3 осуществляется в системе, содержащей три фазы $\varphi(\text{CaCO}_3, \text{CaO}$ и $\text{CO}_2)$ при двух независимых компонентах $\eta(\text{CaCO}_3$ и CO_2 , например); следовательно, по правилу фаз число степеней свободы S этой системы равно единице:

$$S = \eta + 2 - \varphi = 2 + 2 - 3 = 1.$$

Система моновариантная. Таким образом, каждой температуре соответствует определенная упругость углекислого газа. Графическое изображение зависимости упругости CO_2 от температуры дано на рис. 71, откуда видно, что при температуре около 900°C упругость CO_2 достигает одной атмосферы. Для ускорения процесса в зоне диссоциации поддерживают температуру 1200°C .

При минимальном, теоретически необходимом расходе углерода максимальная концентрация CO_2 в газе составляет 46,3 %, но на практике из-за перерасхода топлива и избытка воздуха содержание CO_2 в печном газе не превышает 35–38 %.

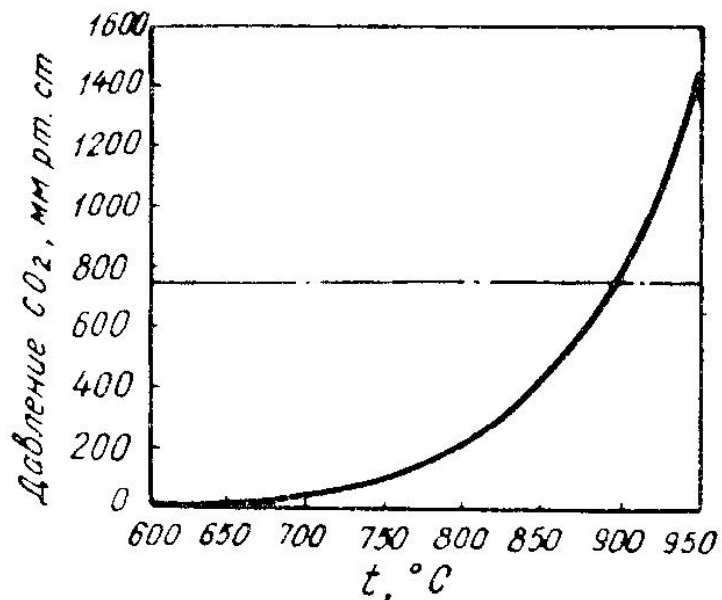


Рис. 71. Зависимость давления CO_2 при разложении углекислого кальция от температуры.

Печи могут отапливаться твердым, жидким или газообразным топливом. Печь, в которой происходит обжиг известняка (мела) с применением твердого топлива, изображена на рис. 72. Шахта печи покоится на металлических колоннах. На поде печи укреплено разгрузочное устройство для извести, имеющее форму спиралевидной ступенчатой круговой вращающейся плиты и называемое «улитой». В верхней части шахты расположено загрузочное устройство. Число оборотов «улиты» достигает 1 об/ч. Улита, подобно винту, ввертывается в лежащий на ней слой, который выдавливается вниз и уходит из печи. Шахта печи имеет цилиндрическую форму. Наружная обмуровка состоит из обычного красного кирпича с шамотной футеровкой. Между наружной обмуровкой и футеровкой оставляют зазор, который заполняют теплоизоляционной прослойкой. Зазор позволяет шамотному кирпичу расширяться при нагревании. На кирпичной обмуровке печи устанавливается загрузочное устройство.

На современных содовых заводах распространены печи диаметром 4,5 м с высотой шахты 18 л и общей высотой печи (до обслуживаемой верхней площадки) 30–31 м. Строятся и более мощные печи диаметром 6,2 м.

Чем выше печь, тем дольше находится в ней материал, что позволяет применять известняк в виде более крупных кусков (крупностью до 150 мм). Кроме того, благодаря лучшему использованию тепла, в более высоких печах удается понизить расход топлива на обжиг шихты. Топливо подается в количестве около 75 кг условного (700 ккал на 1 т известняка); степень обжига известняка доходит до 92–95 %.

Газы уходят сверху с температурой около 150° С, а известь выгружается снизу с температурой около 80° С. Производительность печи составляет 100–150 т известняка в сутки, в зависимости от диаметра печи, считая на 85 %-ное сырье.

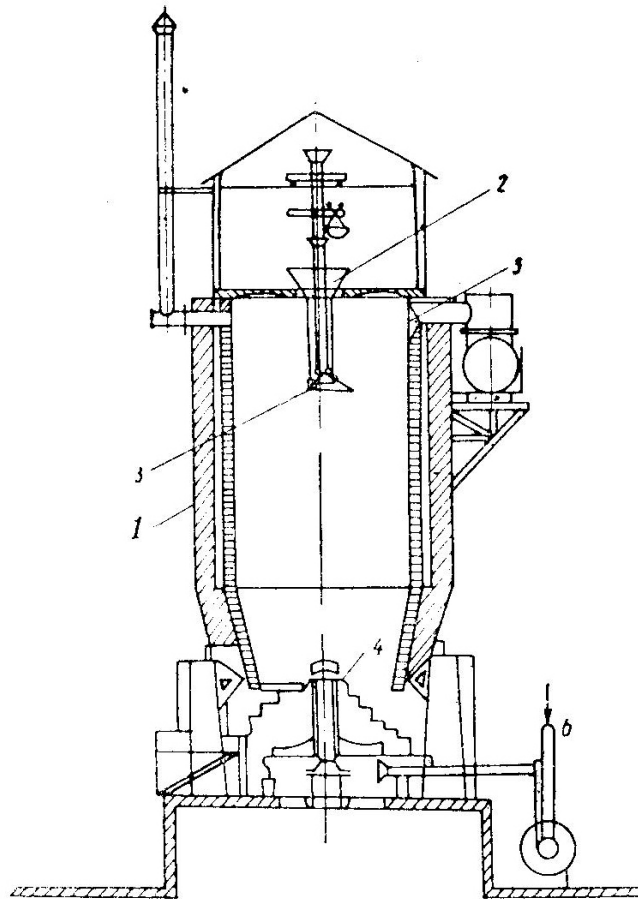
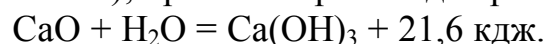


Рис. 72. Схема известково-обжигательной печи:

1 – шахта печи; 2 – загрузочная воронка; 3 – распределительный конус; 4 – разгрузочное устройство («кулита»); 5 – труба для отвода газа; 6 – труба для подачи воздуха.

Получаемая в таких печах известь обычно загрязнена золой топлива. Только при использовании жидкого или еще лучше газообразного топлива (природный или генераторный газ) можно получить чистую известь. Однако, применяя твердое зольное топливо, можно получать чистую известь в шахтных печах с выносными топками, в которых топочные газы проходят шахту и нагревают известняк; зола топлива при этом остается вне печи. В этих печах расход топлива выше, чем в печах со смешанной шихтой и составляет 12–13 % веса карбонатного сырья. Обжиг мела и известняка в виде мелочи производится в горизонтальных вращающихся печах. В последнее время стали применять печи с обжигом в «кипящем» слое.

Печной газ очищают от пыли и других примесей (SO_2) и охлаждают до 30–40° С, промывая водой в скрубберах, и подают в компрессоры, откуда он направляется в карбонизационные колонны. Выгружаемая из печи негашеная известь содержит около 85 % CaO и примеси ($CaCO_3$, SiO_2 и др.); она поступает на гашение водой для получения известкового молока в горизонтальный вращающийся барабан (гаситель); при этом происходит реакция



Для очистки от взвешенных примесей известковое молоко пропускают через сита, на которых задерживаются куски необожженного известняка (недопал), куски пережженного известняка (перепал), песок, зола и др. В 1 л

известкового молока для отгонки NH_3 содержится около 350 г CaO .

Расходные коэффициенты на 1 т кальцинированной соды в среднем составляют: очищенного рассола (310 г/л NaCl) 5 м³; аммиачной воды (25 % NH_3) 15–17 кг, известняка или мела (100% CaCO_3), 1,3–1,4 т; воды 80–120 м³; мазута 7000 ккал 110–125 кг; пара 1,35–1,45 мккал, электроэнергии 75–100 кВт · ч.

Следует обратить внимание на отрицательные стороны процесса. Расход сырья и энергии в производстве соды аммиачным способом велик; при этом следует учесть, что сырье используется меньше чем на 50 %, так как весь хлор уходит в отбросы в виде CaCl_2 , а натрий используется на 65–68 %. Поэтому исследуются иные способы производства соды из Na_2SO_4 , например, а также способы получения новых продуктов.

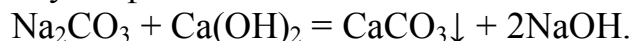
Для удешевления продукта и повышения производительности труда производится предварительная очистка рассола, форкарбоизация, центрифугирование сырого бикарбоната, исключение из процесса ретурной соды и др.

В настоящее время все содовые заводы обильно оснащены автоматами контроля и регулирования, что привело к снижению расходных коэффициентов по сырью, пару и энергии и повышению производительности труда.

4. Производство каустической соды

Едкий натр получают тремя способами: известковым, ферритным и электролитическим. Эти способы отличаются друг от друга первой стадией производства – методами получения щелоков (растворов) едкого натра. Обработка таких растворов для получения из них твердого едкого натра или концентрированного каустика во всех способах осуществляется одинаково – выпариванием.

Известковый способ является наиболее распространенным. Основная реакция процесса происходит между раствором соды в воде и известковым молоком по уравнению каустификации



При этом получается раствор едкого натра и осадок углекислого кальция, который обычно не утилизируется. Константа реакции может быть представлена выражением

$$K = \frac{[\text{NaOH}]^2 [\text{CaCO}_3]}{[\text{Ca}(\text{OH})_2] [\text{Na}_2\text{CO}_3]}.$$

Поскольку CaCO_3 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ находятся в твердой фазе, их концентрации в растворе можно считать постоянными. Введя эти концентрации в выражение для константы, н, заменив

$$K = \frac{[\text{Ca}(\text{OH})_2]}{[\text{CaCO}_3]} \text{ на } K_1, \text{ получим}$$

$$K = \frac{[\text{NaOH}]^2}{[\text{Na}_2\text{CO}_3]}.$$

Но NaOH и Na_2CO_3 диссоциированы на ионы, и поэтому константу реакции можно выразить так:

$$K' = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{CO}_3^{--}]}$$

Из этого выражения видно, что уменьшение концентрации соды (CO_3^{--}), повышает константу равновесия. Поэтому, чтобы достичь большого выхода едкого натра, применяют неконцентрированные растворы соды, содержащие 12–15 % Na_2CO_3 . Получение раствора NaOH по этому способу сводится к следующим операциям: приготовление содового раствора и суспензии известкового молока, каустификации содового раствора, отделение и промывка осадков CaCO_3 , получение «слабого» щелока NaOH , концентрирование слабого щелока выпариванием.

Для наиболее полного использования соды и извести каустификацию проводят в несколько ступеней в каустификаторах, где смесь при помешивании подогревается до $80\text{--}90^\circ\text{C}$. Достижимая степень каустификации 92–95 %. Образующийся осадок CaCO_3 промывают в непрерывно действующих многоярусных отстойниках так, чтобы потери NaOH были минимальными; для этого все промывные воды возвращают в процесс. Промытый осадок удаляется и не используется в производстве, хотя из него можно регенерировать CaO и CO_2 .

Содовый раствор для каустификации часто готовят не растворением кальцинированной соды, а разложением (мокрая декарбонизация) сырого бикарбоната, полученного при карбонизации в процессе получения соды. Декарбонизация производится в тарельчатых колоннах (декарбонаторах) при $120\text{--}150^\circ\text{C}$.

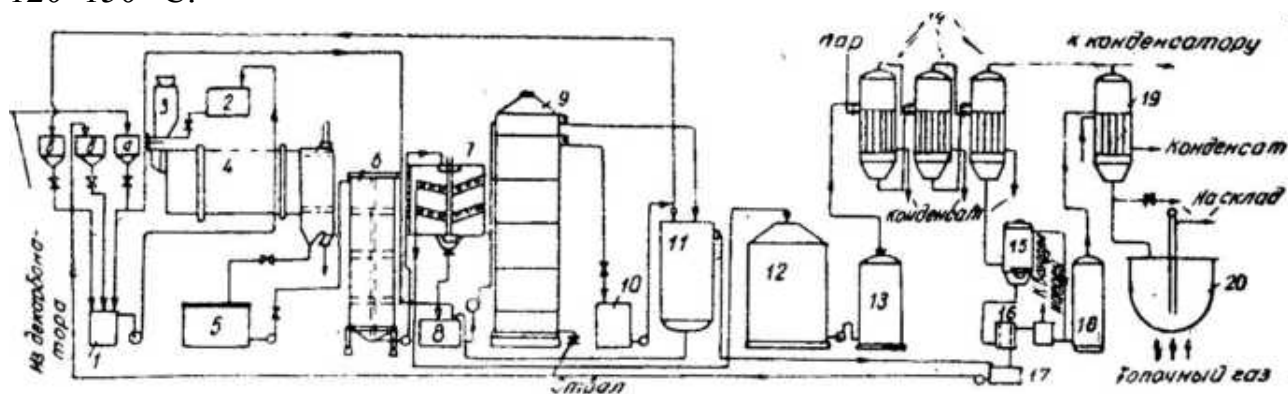


Рис. 73. Схема производства каустической соды известковым способом.

Сверху подают суспензию сырого бикарбоната, а снизу – пар; при этом происходит реакция



Из декарбонатора вытекает раствор соды нужной концентрации. Как видно из схемы производства NaOH (рис. 73), нормальный содовый раствор для каустификации с содержанием 100 г/л Na_2CO_3 готовится в смесителе 1, где в определенном соотношении смешиваются три жидкости: а – раствор соды из декарбонатора; б – промывные воды; в – раствор, полученный из солей выпарки, осаждающихся в выпарных аппаратах. Через напорный бак 2

нормальный содовый раствор подается в гаситель – каустификатор 4, куда поступает известь из бункера 3. Здесь происходит гашение извести с образованием известкового молока и частичная каустификация соды. Примеси извести удаляются в отвал, а полученная суспензия (пульпа) поступает через сборник 5 в первый каустификатор 6, откуда прореагировавшая суспензия для отделения выпавшего осадка CaCO_3 подается в отстойник 7. Осветленная в 7 жидкость направляется в резервуар «слабого» щелока 12 для подачи на выпарку, а осадок поступает на вторую каустификацию в сосуд с мешалкой 8, куда из 11 подаются промывные воды и содовый раствор из а. Выходящая из второго каустификатора 8 суспензия попадает в многоярусный сгуститель 9, откуда промывные воды через сборник 10 и отстойник 11 возвращаются в цикл (через 8, 17, в).

Осадок CaCO_3 идет в отвал. Щелок из резервуара 12 через подогреватель 13 поступает на выпарку – сначала в трехкорпусную вакуум-выпарную систему 14. Здесь щелок упаривается, проходя через три корпуса; при этом выпадают осадки, содержащие соду. Они отделяются в отстойнике 15 и на вакуум-фильтре 16, а затем направляются в растворитель 17, откуда раствор подается в смеситель 1. После отделения выпавших солей щелока через подогреватель 18 направляются в однокорпусный выпарной аппарат 19, откуда раствор концентрацией около 650 г/л NaOH может быть отправлен на склад как готовый продукт (жидкий каустик) или на обезвоживание (плавку) в котлы 20, обогреваемые топочными газами.

Выпаривание растворов, содержащих более 82 % NaOH, под давлением ниже 0,5 ата затруднительно, так как NaOH при этом затвердевает; поэтому обезвоживание проводят под атмосферным давлением, обычно в чугунных (с присадкой 1–2% Ni) котлах, вмурованных в кирпичную кладку печи, где они обогреваются горячими топочными газами. Обезвоженный каустик получается в котле в виде расплава при 500–600° С. Примеси, главным образом гидраты $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$, оседают, а чистый 92–94 %-ный продукт и NaOH откачивается насосом в железные барабаны, в которых он затвердевает.

Остановимся на аппаратах последней стадии – обезвоживания (плавки). Так как при непосредственном обогреве пламенем толстого чугунного котла часто образуются трещины, он редко выдерживает больше 30–35 плавков. Поэтому применяют также другие аппараты и методы нагревания. Вместо котлов (горшков), обогреваемых голым огнем, используют аппараты, обогреваемые горячей водой, перегретым паром, высококипящими органическими теплоносителями (ВОТ), как, например, дифенил, дифенилоксид, минеральные масла. Применяются также вакуум- аппараты, причем теплоноситель проходит через стальные трубки, утопленные в чугунных стенках аппарата. Плавка под вакуумом происходит при 320–330° С, но каустик получается хуже качеством, так как он не отстаивается. Плавку NaOH производят также в аппаратах с электрическими обогревательными элементами.

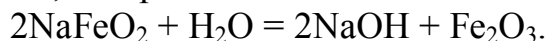
Кроме того, применяют аппараты для ведения непрерывного процесса плавки в виде колонок, обогреваемых топочными газами. Расходные коэффициенты на 1 т 92 %-ного каустика следующие: соды (95%) – 1,4 т;

известии (85% CaO) – 1,6 т, топлива (7000 кал) – 1,7 т; электроэнергии 50–55 кВт · ч, причем 1,2 т топлива расходуется на выпаривание щелоков, а 0,5 т – на плавку в горшках.

Ферритный способ (способ Левига) основан на образовании из соды и окиси железа (железной руды) при 1000° метаферрита натрия:



При разложении феррита водой образуется раствор NaOH и регенерируется окись железа, возвращаемая в цикл:



Основной аппарат – вращающаяся печь (тамбур) имеет уклон в 3–5° и делает два-три оборота в минуту, благодаря чему смесь кальцинированной соды и окиси железа, подаваемая через приподнятый торец, куда вдувается топливо с воздухом. При этом смесь сушится и прокаливается.

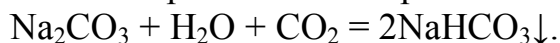
Степень каустификации, т. е. % Na₂CO₃, перешедшего в NaOH, составляет 90–92 %. По выходе из печи феррит охлаждается водой («гасится») и отправляется в серию из восьмидесяти цилиндрических диффузоров, сюда же подается вода для разложения.

Диффузор представляет собой чугунный цилиндр диаметром 1500 мм и высотой 4600 мм с наклонной чугунной решеткой. Его заполняют ферритом сверху при закрытой нижней дверце, служащей для выгрузки окиси. Серия таких аппаратов (10–12) составляет диффузионную батарею, работающую по принципу противотока. Отбираемый из диффузионной батареи щелок содержит до 350–420 г NaOH и около 30 г Na₂CO₃ в литре.

Во время работы в окиси железа накапливаются примеси, и когда количество их доходит до 15–20 %, окись выводят из цикла и заменяют свежей рудой. Ферритный метод получения NaOH в настоящее время применяется редко. Расходные коэффициенты на одну тонну 92 %-ного каустика составляют: соды (95 %) 1,4 т, окиси железа 30–40 кг, топлива (7000 кал) 0,4 т, электроэнергии 70 кВт · ч.

5. Другие продукты содового производства

Бикарбонат натрия (пищевая сода) представляет собой чистый продукт, широко применяемый в фармацевтической и пищевой промышленности. Для его производства готовят раствор кальцинированной соды концентрацией около 240 г/л Na₂CO₃. После очистки раствора отстаиванием его карбонизируют в колоннах очищенным газом известково-обжигательных печей; при этом выпадают чистые кристаллы бикарбоната:



Кристаллы центрифугируют и сушат в барабанных сушилках при 70–80° С.

Из побочных веществ содового производства остановимся на нашатыре, карбонатах аммония и хлористом кальциие.

Для получения нашатыря используют жидкость карбонизационных колонн содового завода после выделения из нее сырого бикарбоната; ее донасыщают газообразными NH₃ и CO₂, а также молотой поваренной солью и выделяют кристаллы NH₄Cl охлаждением до – 10° С. Кристаллы отделяют на

центрифугах, промывают и сушат горячим воздухом при 120–140° С. Продукт, содержащий 97–99 % NH_4Cl , выпускают в виде брикетов или порошка.

Стекающая маточная жидкость после отделения кристаллов нашатыря может возвращаться в цикл содового завода. NH_4Cl применяется при пайке металлов, цинковании, лужении, в текстильной промышленности, гальванотехнике. NH_4Cl может использоваться и как удобрение.

Смесь кристаллов $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{KCl}$ получают, подвергая аммонизации и последующей карбонизации растворы, содержащие KCl и образующиеся на сильвинитовых фабриках после отделения KCl ; $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{KCl}$ могут применяться как азотно-калиевые удобрения (20 % $\text{K}_2\text{O} + 14$ % N_2).

В последнее время NH_4Cl начинает перерабатываться на чистые хлор и хлористый водород, которые находят все большее применение. Этими мероприятиями по превращению NH_4Cl в нужные продукты повышается степень использования сырья – NaCl в аммиачном способе.

Кроме того, уменьшается количество весьма обременительных отходов содового производства, так как меньше получается отбросного хлористого кальция при дистилляции. Нерегенерированное количество аммиака возмещается покупным аммиаком, стоимость которого непрерывно снижается.

Из газов после дистилляции, содержащих NH_3 , CO_2 и пары воды, можно охлаждением выделять кристаллы карбоната и бикарбоната аммония, используемые в хлебопечении, при крашении, для нейтрализации растворов и др.

В отбросной жидкости дистилляции содержатся в значительных количествах в растворенном виде CaCl_2 и NaCl , а также осадки. После удаления осадка раствор подвергают двукратному упариванию так, чтобы удалить сначала выпадающий NaCl . После промывки NaCl , его можно использовать. Затем раствор упаривают до содержания 65–70 % CaCl_2 и сливают в железные барабаны, где он застывает.

CaCl_2 применяют в строительстве при затворении цемента зимой, для обеспыливания дорог, сушки газов, в производстве металлического кальция, хлористого бария и др.

ПРОИЗВОДСТВО СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

1. Применение и сорта серной кислоты

Серная кислота используется при получении большого количества продуктов (рис. 44): около 40 % ее идет на производство удобрений, около 35 % потребляется химической промышленностью, 11 % – нефтяной и 10 % в производстве металлических изделий.

По данным ЦСУ СССР, в 1967 г. произведено 9,7 млн. т серной кислоты, что составляет 104 % количества ее, полученного за тот же период 1966 года. Хотя по производству серной кислоты СССР находится на втором месте после США, планом развития народного хозяйства намечено увеличение производства на 1965–1970 гг. в несколько раз, по сравнению с существующим уровнем. Это будет достигнуто за счет постройки новых сернокислотных заводов во многих районах нашей страны (на Северо-Западе, Урале, Средней Азии и др.), а также повышения производительности действующих заводов и цехов, с тем, чтобы в 1970 г. полностью была удовлетворена потребность в серной кислоте.

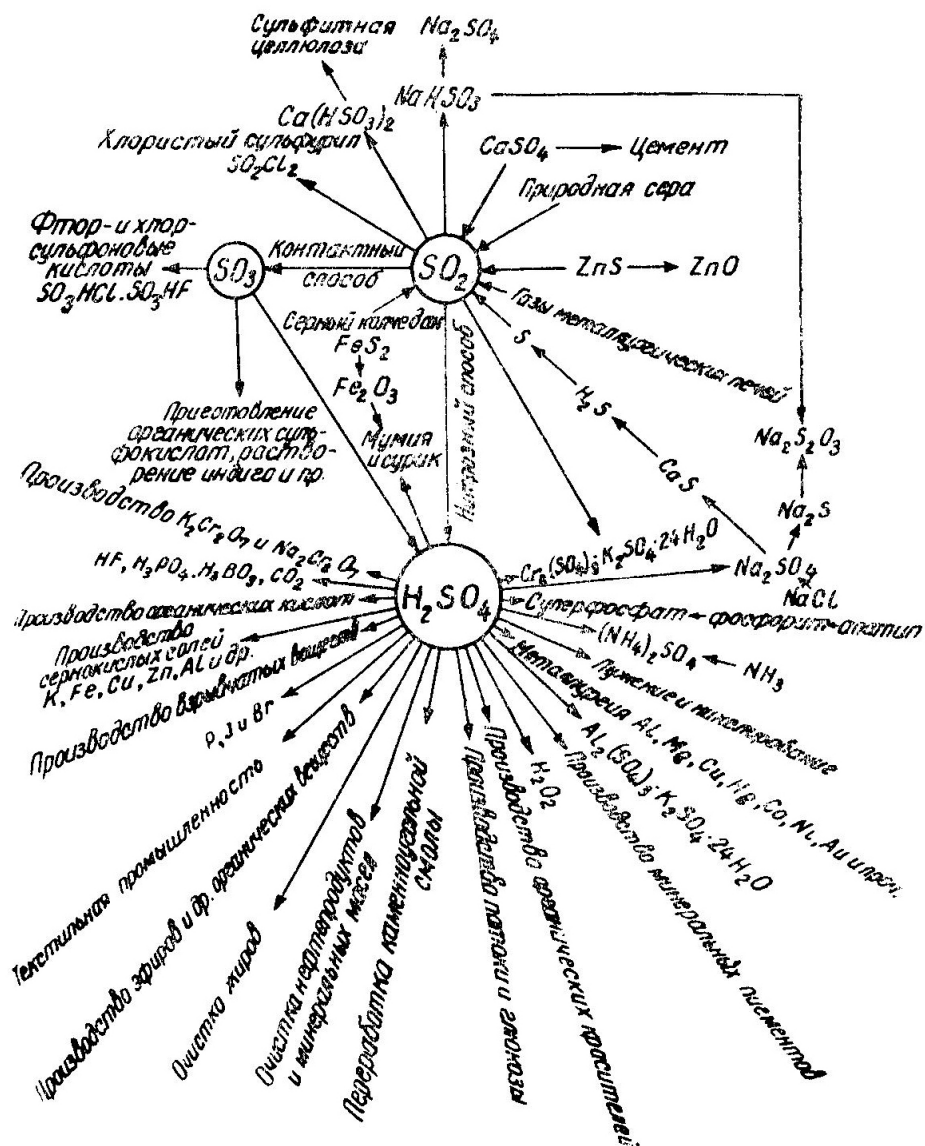


Рис. 44. Области применения серной кислоты.

Согласно общесоюзному стандарту № 2184–59 основные сорта технической серной кислоты следующие: камерная (65 % H_2SO_4), башенная (75 %), купоросное масло (92 % H_2SO_4) и олеум (20 % свободного SO_3). Кроме того, выпускаются чистые кислоты: химически чистая, аккумуляторная и др.

Процесс производства серной кислоты заключается в сжигании содержащего серу сырья и получении двуокиси серы, которая затем окисляется и превращается в H_2SO_4 с помощью окислов азота (нитрозный метод в виде камерного или башенного способов) или твердых катализаторов (контактный метод).

2. Сырье

Пириты. Серный колчедан (пирит) применяется в производстве серной кислоты с 1835 года. Пирит оценивается по содержанию в нем серы: чистый пирит (FeS_2) состоит из 53,5 % S и 46,5 % Fe. Природные пириты содержат от долей процента до нескольких процентов примесей-сульфидов меди, свинца, цинка, никеля, мышьяка, соединений селена, теллура и др., окислов кремния, алюминия, кальция, магния и некоторые соли (сульфаты и др.); в состав пиритов входят также золото и серебро в количествах от нескольких граммов до десятков граммов на тонну.

Присутствие железа, меди и некоторых других металлов приводит к потере серы, остающейся в огарке в виде сульфатов этих металлов.

Если содержание цветных металлов – меди, цинка, свинца превышает один процент, сырье используется для получения этих металлов. Так, например, для выплавки меди руду обогащают флотацией. При этом она разделяется на части: медный концентрат и флотационные хвосты, куда входит серный колчедан и другие примеси. Содержание серы во флотационных хвостах составляет 33–38 %; флотационные хвосты подвергают перефлотации с целью удаления «пустой» породы. Полученный пиритный концентрат содержит 45–50 % серы.

Медный концентрат идет на производство меди, а флотационные хвосты являются главным сырьем для производства серной кислоты. Так, например, при флотации руды, содержащей 1,3 % Cu и 41,5 % S, хвосты содержат 48 % S и 0,23% Cu, а медный концентрат – 12,0 % Cu и 43,0 % S.

В полученных концентратах и хвостах имеется около 50 % воды; их подвергают отстаиванию, а затем фильтрованию, после чего остается 10–15 % воды. Эту влагу удаляют путем высушивания топочными газами во вращающихся барабанных сушилках, выдающих сухой колчедан с 0,5–2 % влаги, который направляется на сернокислотные заводы. Серный колчедан, содержащий минимальные количества цветных металлов и достаточное количество серы, называется рядовым и используется только для производства серной кислоты. Кроме флотационного и рядового может применяться и углистый колчедан, содержащий 35–45 % серы и до 20 % угля. Его извлекают при обогащении каменного угля. Удалив часть угля, можно снизить его содержание в углистом колчедане до 10–12 %. Углистый колчедан не содержит вредных примесей – мышьяка и селена.

Сера. Сера используется не только в производстве серной кислоты. Значительные количества серы применяются в целлюлозно-бумажном производстве, при вулканизации каучука, в сельском хозяйстве, в военном деле, для производства искусственного волокна, сероуглерода, получения красителей, в производстве спичек, фармацевтических препаратов, для дезинфекции и т. д.

В Советском Союзе выявлены огромные запасы природной серы – Гаурдагское месторождение и Шорсу в Узбекистане, Роздольская сера в УССР, а также менее богатые залежи на средней Волге, в Крыму, на Кавказе и в других местах.

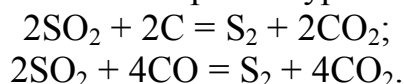
Природная сера залегает главным образом в горных породах – изверженных и осадочных. Если они залегают неглубоко под землей, добычу ведут открытыми разработками; применяется также шахтный способ добычи. Содержание серы в сероносных породах сильно колеблется. Так, в средневожских залежах оно низкое (около 7 %), а в залежах Средней Азии – высокое (до 40 %). В руде Роздольского месторождения (Западная Украина) содержится 25–30 % серы и выше.

Самородную серу извлекают из руд разными методами в зависимости от содержания серы. Дробленную серную руду обрабатывают после предварительного обогащения флотацией. Чаще всего руду нагревают, чтобы выплавить из нее серу (температура плавления серы 120° С) огнем способом или паром. Выплавку серы из богатых руд ведут в автоклавах с помощью водяного пара при давлении 3,5–5 атм.

В США выплавляют серу под землей перегретой водой (170° С), которую пускают в сероносные горизонты по трубам, проложенным в буровых скважинах (метод Фраша). Расплавленная под землей сера вместе с водой выдается на поверхность, где она затвердевает в продукт, содержащий 98–99 % серы.

Получение серы, содержащейся в углях и выделяющейся в виде сероводорода при коксовании, изложено при описании очистки коксового газа.

Значение имеет газовая сера, получаемая из обжиговых газов при обжиге колчеданов, либо при переработке медистых колчеданов на медь. Если газ, содержащий серу в виде SO₂, подвергнуть действию восстановителя, то из SO₂ выделится сера. В качестве восстановителя можно применять уголь, окись углерода, водород, природный и генераторный газы. Основные реакции для первых двух восстановителей можно изобразить уравнениями



После восстановления газы, содержащие серу, очищаются от примесей и охлаждаются; сера при этом конденсируется и затвердевает. Получаемый продукт содержит 96–99,6 % S, прочее – примеси, состав которых зависит от сырья и условий работы (0,2–1 % золы, 0,07–0,3 % As). При получении меди из медистых колчеданов, при обжиге руды, а также переработке полупродукта (штейна) выделяются значительные количества SO₂. Из образовавшегося при производстве 1 т меди SO₂ можно приготовить до 4 т серной кислоты. Большое количество SO₂ дает обжиг сырья на цинко- и свинцово-плавильных заводах.

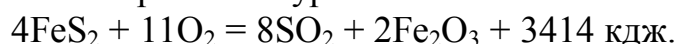
Эти газы во все возрастающих количествах применяются для производства H_2SO_4 . Кроме того, SO_2 можно получать также из сульфата кальция – гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ или ангидрита $CaSO_4$, прокаливаемых с углем:



Если к шихте добавить нужное количество глины, то ее компоненты при $1450\text{--}1500^\circ C$ образуют с CaO клинкер, который после помола дает портланд-цемент. Таким образом, при переработке гипса можно получать как серную кислоту, так и цемент. Однако малое содержание серы в гипсе (18 %) мешает пока широкому использованию его как сырья. Из прочих видов сырья для производства серной кислоты большое значение имеет сероводород, извлекаемый из коксовых и других промышленных газов, кислые гудроны, представляющие собой отходы нефтеперерабатывающей промышленности. В настоящее время исследуется возможность использования двуокиси серы, содержащейся в дымовых газах, получаемых при сжигании угля, серы, входящей в состав доменных шлаков и др. В СССР для производства серной кислоты и серы пока применяются главным образом колчедан (60 %), сера (18 %), сероводород (5 %) и газы металлургических печей (17 %). В ближайшие годы при абсолютном росте всех видов применяемого сырья доля колчедана будет уменьшаться.

3. Получение сернистого газа и его очистка

Из рядового колчедана двуокись серы получают обжигом после измельчения до размеров зерен 3–5 мм. Измельчение происходит в две ступени – дробление в щековых дробилках, а затем в валковых дробилках. Флотационный колчедан получается на сернокислотных заводах уже измельченный (0,05–0,1 мм). Обжиг производится в пиритных печах; суммарная реакция обжига выражается уравнением



Окись железа с примесями (огарок) является отходом; количество огарка составляет около 75 % от веса пирита.

Печной газ, уходящий из колчеданной печи, должен содержать возможно больше SO_2 . При теоретическом количестве воздуха газ должен содержать 16,2 % SO_2 . Но в печь подается воздух с избытком, необходимым для того, чтобы обжиг шел с достаточной скоростью, а сера выгорала с достаточной полнотой. Газы, полученные в результате работы заводских печей, имеют сложный состав, так как часть SO_2 вследствие контактного действия огарка и материала печи превращается в SO_3 (до 10 % от SO_2). Избыток воздуха зависит также от конструкции печи. В зависимости от избытка воздуха содержание SO_2 составляет 8–12 при 6–11 % O_2 .

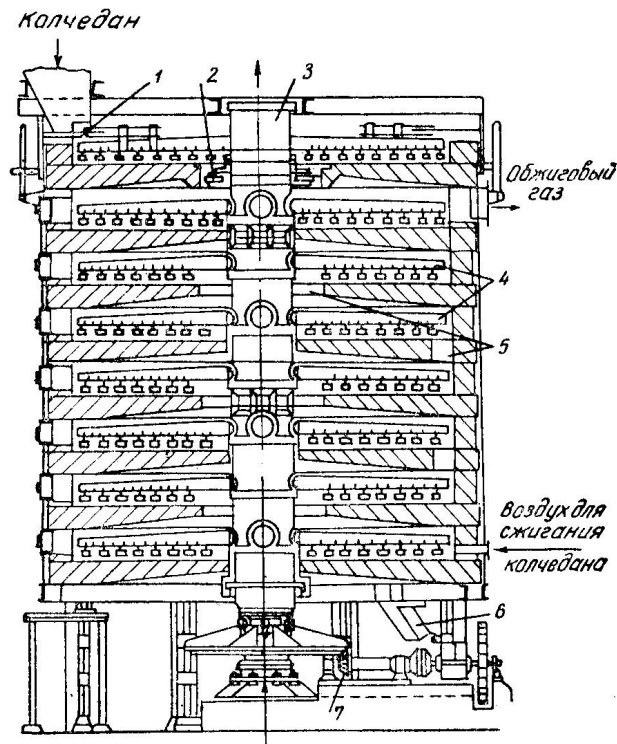


Рис. 45. Вертикальный разрез механической полочной печи:

1–2 – питатели колчедана; 3 – центральный вал; 4 – гребки с зубьями; 5 – отверстия в сводах для колчедана; 6 – течка для огарка; 7 – малая шестерня.

Распространенным типом пиритных печей является механическая полочная печь (рис. 45). Печь представляет собой стальной кожух, футерованный огнеупорным (шамотным) кирпичом, которым выложены также восемь сводов, из которых верхний, открытый, служит для подсушки колчедана (сушильный свод), а семь других – это рабочие своды, где сера колчедана постепенно выгорает (счет сводов ведется сверху, не считая сушильного). В центре печи расположен вращающийся полый вал, на который насажены гребки с прикрепленными к ним зубьями. Гребки и зубья – съемные, замену можно производить, не охлаждая печь. Зубья расположены под острым или тупым углом по отношению к оси гребка. Поэтому при вращении вала пирит перемещается на нечетных полках от центра к периферии, а на четных – от периферии к центру.

При производительности 35 т колчедана в сутки печь имеет высоту 8 м, диаметр 6 м, расстояние между сводами 450 мм, диаметр стального вала 920 мм. Вал приводится во вращение электродвигателем, воздух для охлаждения вала нагнетается в его полость вентилятором. Зубья делаются из огнеупорного чугуна, легированного хромом. При работе печи измельченный колчедан подается на сушильный свод через верхний бункер. При движении гребков (от двух до трех оборотов в минуту) материал перемещается на сушильном своде к центру печи, откуда через питатель 2 он подается на первый рабочий свод в печи. Здесь начинается выгорание серы пирита, который перемещается от центра к периферии. Попавший на периферию первого свода материал сыпается через отверстия на второй свод, где он передвигается так же, как на сушильном своде.

Из нижнего свода печи высыпается огарок с температурой около 300° С

по точке 6, а печной газ уходит сверху с температурой 700–800° С. Воздух для горения колчедана подается снизу через отверстия (воздушники) на VII своде и частично на IV своде; газы движутся противотоком к колчедану. При этом осуществляется наилучшее выгорание серы, и газ можно получить с наибольшим содержанием SO₂.

Для обжига флотационного колчедана применяются печи разных конструкций. Существующие механические печи приспособляют к обжигу флотационных хвостов, примешивая последние к рядовому пириту. Однако для этого сырья наиболее рационально использовать печи для обжига во взвешенном состоянии (рис. 46). Такие печи представляют собой стальные аппараты, обычно цилиндрической формы, с бункером внизу, футерованные изнутри огнеупорным кирпичом.

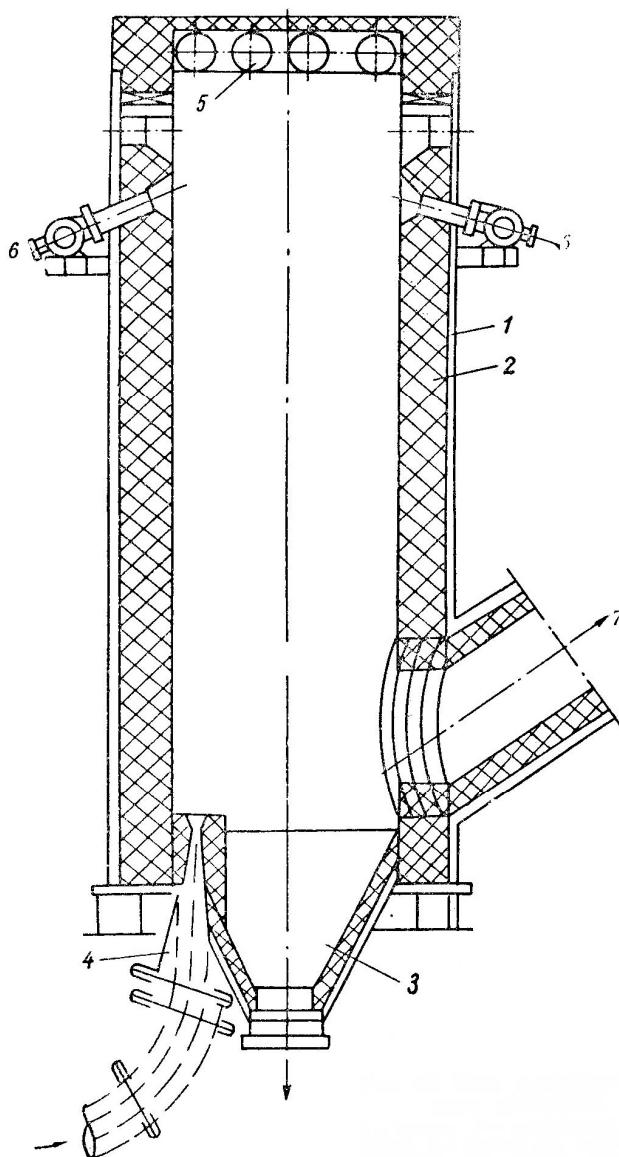


Рис. 46. Печь пылевидного обжига колчедана:

1 – кожух; 2 – огнеупорная футеровка; 3 – бункер для огарка; 4 – форсунка для подачи колчедана; 5 – экран для охлаждения; 6 – фурмы для подачи вторичного воздуха; 7 – обжиговый газ.

Пирит вдвигается током сжатого воздуха (первичный воздух) с помощью форсунки. Кроме того подается добавочный (вторичный) воздух. Такие печи

отличаются высокой производительностью. Из других типов печей для получения SO_2 укажем еще на горизонтальные вращающиеся печи, в которых можно обжигать мелкий пирит. В СССР такие печи не нашли применения.

В настоящее время большое значение приобрели промышленные методы проведения взаимодействия твердых и газообразных тел в псевдооживленном состоянии («кипящий слой»), когда частицы твердого тела взвешены в среде газа.

Значительный прогресс достигнут при обжиге колчедана в печах с «кипящим слоем» (печи к. с.), так как интенсивность горения в них выше, чем в других печах. В табл. 17 приведено количество колчедана, считая на 45 %-ный по сере, выгорающие на 1 м^2 пода печи за сутки (интенсивность печей).

Из таблицы видно, что интенсивность печей с кипящим слоем в 80 раз больше, чем механических подовых. На рис. 47 показан схематический разрез печи с кипящим слоем. Печь представляет собой стальной футерованный цилиндр, отделенный от нижней конической части решеткой, через которую поступает воздух с такой скоростью, что частицы колчедана находятся в псевдооживленном состоянии. Из бункера колчедан шнеком подается в печь, из кипящего слоя отводится огарок. Через пылеотделители (циклоны и электрофильтры) газ идет в котлы-утилизаторы.

Таблица 17

Виды печей	Интенсивность с 1 м^2
Механическая подовая	до 250
Пылевидного обжига	до 2500
Кипящий слой (к. с.)	до 20 000

На рис. 48 изображена промышленная печь КС-1000 с кипящим слоем, обжигающая за сутки 100 т флотационного концентрата. В печь диаметром 4 м и высотой 9 м подается около 6000 м^3 воздуха в час. Газ, содержащий 14–15 % SO_2 , уходит из печи с температурой 850–900° С. Он содержит до 300 г/м^3 пыли. В огарке остается 0,5–1,0 % серы. Применяют также печи КС-200, обжигающие до 200 т колчедана в сутки.

Из достоинств печи с «кипящим слоем», кроме ее высокой интенсивности, дающей возможность достичь большой производительности при меньших по сравнению с другими печами габаритах, упомянем еще о следующих: повышенное содержание SO_2 (12–15 %) в газе, малое содержание серы в огарке (0,5 %), возможность обжига бедных и влажных руд, легкость пуска, остановки и изменения режима. При малом избытке воздуха и высокой концентрации SO_2 в печи может значительно повыситься температура, что приведет к сплавлению огарка и остановке печи.

Во избежание этого «кипящий слой» охлаждают специальными холодильниками. Печь отличается простой конструкцией.

Ее легко ремонтировать, так как она не имеет подвижных частей в зоне горения пирита.

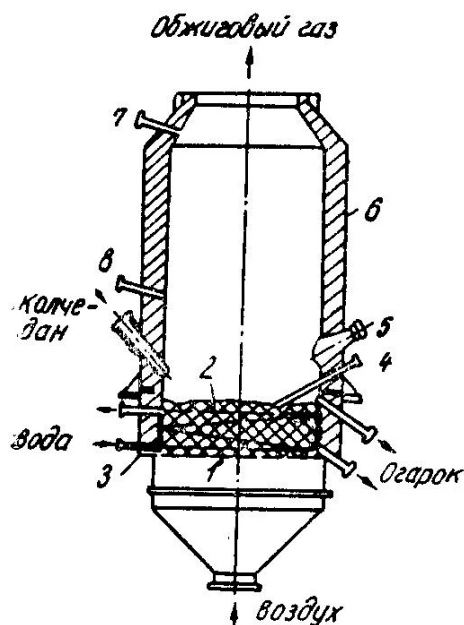


Рис. 47. Печь для обжига колчедана в «кипящем слое»:

1 – колосниковая решетка; 2 – «кипящий слой»; 3 – вход и выход воды в холодильные элементы кипящего слоя; 4–7 – штуцера для термомпар; 5 – смотровое стекло; 6 – огнеупорная футеровка; 8 – штуцер для отбора проб.

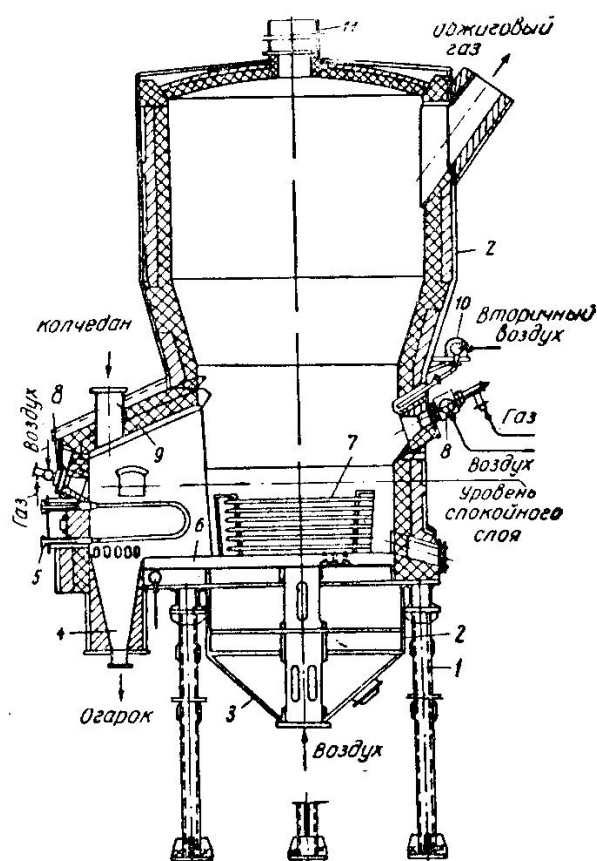


Рис. 48. Схема промышленной печи для обжига флотационного концентрата в кипящем слое:

1 – опорная рама; 2 – обечайка; 3 – конус; 4 – бункер под провальной решеткой загрузочной камеры; 5, 7 – охлаждающие элементы; 6 – подовая плита; 8 – форсунки; 9 – загрузочная камера; 10 – коллектор газа; 11 – выхлопная труба.

Существенным является быстрое выравнивание температуры в слое и высокая теплоотдача ($200\text{--}300 \text{ кал/м}^2 \cdot \text{град} \cdot \text{час}$), что позволяет ограничиться небольшой поверхностью холодильных элементов. На тонну колчедана в печи в котле-утилизаторе получают до 5 т пара.

К недостаткам этих печей относится сравнительно большой расход энергии на дутье ($12\text{--}14 \text{ кВт} \cdot \text{ч}$ на тонну колчедана) и большой унос пыли (25–80 % огарка). Теперь такими печами с Советском Союзе оснащаются заводы цветной металлургии и сернокислотные заводы, обжигающие сульфидные руды.

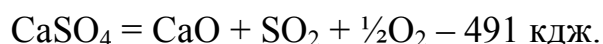
В последнее время в практику входят циклонные печи, в которых обжиг производится при движении материала в завихренном (закрученном) быстродвижущемся потоке газа, благодаря чему достигается очень высокая интенсивность процесса.

Циклонные топки нашли широкое применение в энергетике, интенсивность сжигания топлива в них превышает интенсивность в обычных печах в десятки раз, достигая около 30 млн ккал на 1 м^3 печи в час.

Основная часть печи – стальной сварной вертикальный цилиндр с шипами, футерованный изнутри огнеупорной замазкой; снаружи цилиндр снабжен водяной рубашкой. Измельченный колчедан подается в печь сверху из бункера, куда он вдувается подогретым первичным воздухом. Вторичный воздух поступает по двум касательным вводам со скоростью 40–50 м/сек и создает вихревое движение колчедана в печи. Расплавленный материал (огарок и колчедан) стекает пленкой по огнеупорной футеровке цилиндра в нижнее отделение печи; отсюда и удаляется жидкий огарок, содержащий 0,2–0,4 % серы.

Благодаря охлаждению цилиндра водой часть расплавленной массы отверждается и остается на стенке, образуя гарнис-саж, ограждающий стенку печи от высокой температуры в печи. Печной газ с высоким содержанием SO_2 (12–13 %) и температурой около 1400°C удаляется через нижний газоход. В печи объемом 10 м^3 можно обжигать до 100 т колчедана в сутки. Таким образом, интенсивность может достигать 10 т с куб. м в сутки. Используя теплоту газов, можно получать около 0,8 т пара под давлением 12 атм на тонну серной кислоты.

Для прокаливания гипса применяют вращающиеся трубчатые печи. Вследствие того, что ось печи наклонена к горизонту под углом $3\text{--}5^\circ$, материал передвигается от места загрузки в верхнем конце к месту выгрузки в нижнем конце барабана. Реакция разложения безводного сернокислого кальция следующая:



Диссоциация CaSO_4 происходит с поглощением большого количества тепла. Полное разложение CaSO_4 наступает при температуре около 1400°C . При добавлении угля процесс протекает с меньшим расходом тепла и при меньшей температуре по реакции



При диссоциации гипса получается известь – около 0,6 т из 1,4 т гипса, нужного для производства 1 т серной кислоты. Рели добавлять к гипсу

рассчитанное количество глины и песка, то при 1400–1450° С смесь спекается и образует портланд-цементный клинкер. Измельчение клинкера с 2–3 % гипса дает необходимый строительству портланд-цемент. В этом процессе шихта состоит примерно из 75 % ангидрита, 16 % глины, 7 % кокса и ряда добавок. Для характеристики установки укажем, что из печи длиной 60 м и диаметром 3,2 м при одном обороте в 1,5 минуты получают за сутки до 80 т SO₂ при содержании его в газе 5–7 % объемных.

Сжигание серы производится в различных печах сравнительно простой конструкции. Сера сжигается в жидком или газообразном состоянии. Наиболее распространенной является печь для сжигания расплавленной серы в распыленном состоянии, представляющая собой горизонтальный стальной футерованный огнеупором цилиндр, куда форсункой вдувается воздух и расплавленная сера; в печь подается добавочный воздух (рис. 49). Горение серы происходит во всем объеме печи. Простота сжигания серы, отсутствие огарка и малый расход сырья (0,38 т серы вместо 0,86 т пирита на тонну H₂SO₄) делает серу одним из наилучших видов сырья для производства H₂SO₄. При этом газы получаются более концентрированными и переработка их осуществляется в аппаратах меньших габаритов, а очистка газов почти исключается. Двуокись серы, получаемая при сжигании серы, кроме производства серной кислоты, применяется в ряде отраслей промышленности для очистки погонов нефти как холодильный агент, в производстве сахара и др. SO₂ перевозится в стальных баллонах и цистернах в жидком состоянии. Ожижение SO₂ производится сжатием предварительно осушенного и охлажденного газа.

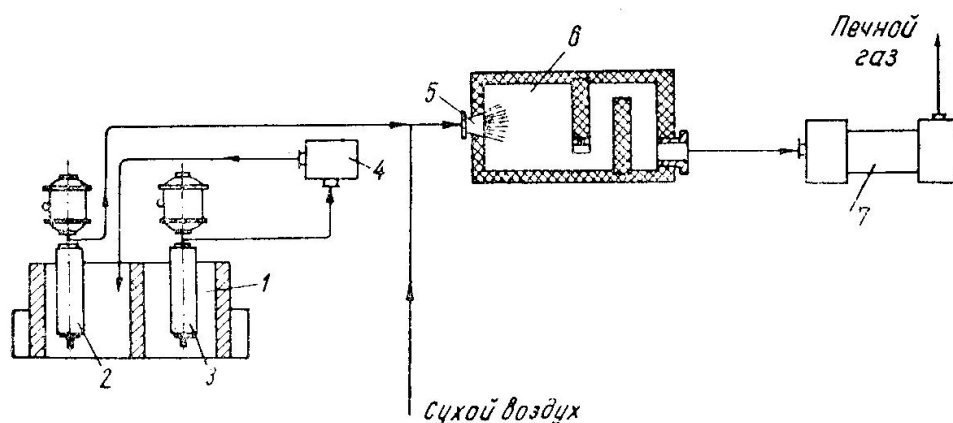


Рис. 49. Установка для сжигания серы в расплавленном состоянии:

1 – плавильники; 2, 3 – погружные насосы, 4 – фильтр для расплавленной серы, 5 – форсунка для серы; 6 – печь с перегородками; 7 – котел-утилизатор.

Использование огарка. Благодаря высокому содержанию железа в огарке его применяют для получения чугуна в доменной плавке. Для этого мелкий огарок предварительно спекают (окусковывают) на агломерационных машинах, удаляя при этом серу.

Ценной составной частью огарка является медь. Для ее выделения огарок непосредственно или после дополнительного обжига с сульфатирующими (с Na₂SO₄) или хлорирующими (с NaCl) веществами обрабатывают кислотой. При этом медь огарка переходит в раствор, из которого можно выделить соли меди,

широко применяемые для борьбы с вредителями в сельском хозяйстве и для других целей. Из растворов солей меди можно выделить металлическую медь железом (цементация).

Из огарка готовят также краски – железный сурик и мумию. Разработаны схемы полной, комплексной переработки огарка: из него можно получить много ценных веществ – сульфата натрия, алюминия и др., а также золото, серебро и др.

Очистка печного газа

Газ печей содержит, помимо SO_2 , ряд примесей, которые можно разделить на примеси, вредные для дальнейшего производства настолько, что без освобождения от них нарушается весь режим дальнейшего процесса, и примеси, прямо не вредящие процессу переработки газа, но являющиеся балластом.

При контактном способе получения серной кислоты соединения мышьяка, попадая в катализатор, отравляют его и выводят из строя, а при нитрозном методе мышьяк и селен загрязняют и отравляют кислоту. Так же вредны пыль и капле жидкости (воды, кислоты, масла и др.), которые покрывают катализатор, загрязняют кислоту и забивают аппаратуру.

Азот в печном газе не вреден, но он увеличивает объем газа, что влечет за собой увеличение мощности вентиляторов» проталкивающих газ через аппаратуру, объема аппаратуры и др.; поэтому лучше применять воздух, обогащенный кислородом, тем более, что он интенсифицирует процесс обжига сырья. Необходимо подчеркнуть, что примеси нередко и сами по себе представляют ценность, так как из них мощно получить добавочные продукты. Так, обычно в производстве серной кислоты выделяют и используют селен, необходимый для производства фотоэлементов и других целей.

Чтобы получить чистый газ, пригодный для производства серной кислоты контактными методами, печной газ очищают сначала от огарковой пыли в горячем электрофилт্রে, затем охлаждают его и очищают от окислов мышьяка, селена, тумана SO_3 и H_2SO_4 и, наконец, от паров воды. Очищенный газ проходит компрессор, очистку от масла и только после такой сложной очистки его отправляют на катализ для превращения SO_2 в SO_3 .

На рис. 50 представлена схема очистного отделения при производстве серной кислоты контактными методами. Газ после огаркового электрофилтра с температурой 300°C поступает в первую промывную башню 1, которая орошается серной кислотой (65–70 %-ной); здесь происходит быстрое охлаждение газов и возникает высокое пересыщение паров, благодаря чему часть их конденсируется в объеме с образованием тумана – аэрозоля; этот туман удаляется из газа тем легче, чем крупнее его капли.

Охладившись до 75°C , газ поступает во вторую промывную, башню 2, орошаемую 30 %-ной кислотой, где упругость водяных паров больше, вследствие этого дальнейший рост части тумана происходит за счет поглощения и конденсации из них паров воды. Отсюда газ, охладившись до 30°C , уходит на очистку в мокрые электрофилтры 3 и 5, между которыми

находится увлажнительная башня 4, орошаемая 3 %-ной серной кислотой; в увлажнительной башне капли после первого электрофилтра 3 укрупняются и оседают во втором электрофилтре 5, откуда газ выходит свободным от примесей, кроме паров воды. Далее газ поступает на осушку в сушильную башню 6, орошаемую концентрированной серной кислотой (94–97 %), брызги которой удаляются в брызгоуловителе, откуда газ выходит с содержанием H_2O не больше $0,2 \text{ г/м}^3$.

Жидкости, стекающие из башен, проходят холодильники 7 и собираются в сборники 8.

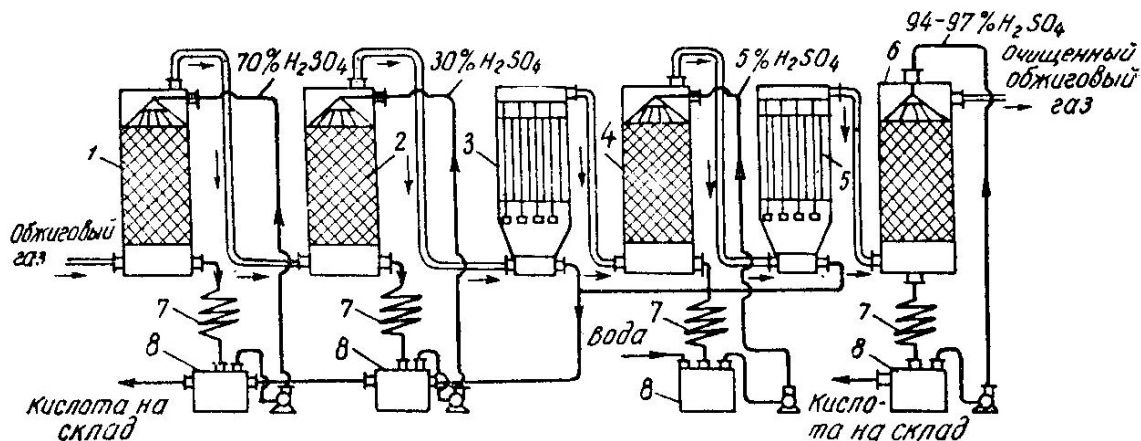


Рис. 50. Схема очистки обжигового газа

Описанная сложная система очистки может быть упрощена, например, если газы не содержат мышьяка, как это имеет место при работе на чистой сере, а также с катализаторами, стойкими к отравлению. При получении серной кислоты нитрозным методом очистка производится только в огарковых электрофилтрах.

4. Получение серной кислоты

Нитрозный метод

Еще в первой половине XV столетия серную кислоту получали сжиганием серы в смеси с селитрой и поглощением водой получающихся при этом газов. В 1806 г. французские ученые Клеман и Дезорм доказали, что при этом имеет место окисление SO_2 за счет кислорода воздуха с помощью окислов азота, которые выделяются из селитры и являются, таким образом, только передатчиками кислорода (гомогенный катализ).

Более правильный взгляд на процесс обеспечил дальнейшее развитие сернокислотной промышленности. В XIX веке серная кислота получалась в системах, состоящих из ряда больших свинцовых камер (камерный способ) и двух башен.

В настоящее время в СССР не применяются камерные системы, отличающиеся низкой интенсивностью. Изучение условий работы таких систем показало, что их малая интенсивность объясняется следующими причинами: 1) недостаточным использованием объема; 2) малой концентрацией окислов азота; 3) недостаточным отводом тепла экзотермических реакций процесса и 4)

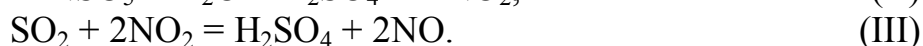
малой плотностью орошения. Создание камерных систем, лишенных указанных недостатков, позволило довести интенсивность систем с 5–6 до 12–15 кг H₂SO₄ с 1 м³ в сутки.

В 20-х годах появились первые установки башенной системы, съем в которых составлял до 20 кг с 1 м³ в сутки. Благодаря усилиям советских ученых К. М. Малина, В. Н. Шульца, П. Н. Кузьминых, С. Д. Ступникова и других интенсивность башенных систем СССР возросла до 200–240 кг с 1 м³ в сутки.

Для объяснения процесса образования серной кислоты из SO₂, O₂ и окислов азота предложена теория образования H₂SO₄ через промежуточные соединения, полученные из исходных компонентов. Промежуточным соединением, которое легко разрушается, давая конечный продукт, является нитрозилсерная кислота NOHSO₄ (сокращенно HNSO₅), образование которой изображается, например, следующей реакцией:



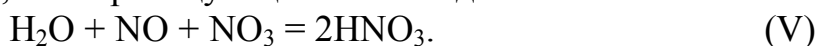
Нитрозилсерная кислота растворяется в серной кислоте, образуя более или менее устойчивый раствор (нитрозу); при разбавлении нитрозы водой происходит гидролиз нитрозилсерной кислоты – тем в большей степени, чем больше разбавление и выше температура; при этом выделяются окислы азота, происходит денитрация нитрозы и, в зависимости от условий (концентрации кислоты и др.), протекают реакции



Таким способом образуются H₂SO₄ и окись азота; NO частично окисляется кислородом воздуха до NO₂:



Стехиометрическая смесь NO и NO₂ образует N₂O₃, которая в присутствии воды дает HNO₂, повторяющую цикл взаимодействия



Реакция (III) является основной реакцией кислотообразования. Выделяющиеся окислы азота снова идут в процесс до тех пор, пока весь SO₂ не превратится в H₂SO₄. В отсутствие двуокиси серы окислы азота поглощаются серной кислотой по реакции (I).

Из сказанного видно, что в башенной системе протекают многочисленные процессы, которые идут с разной скоростью, последовательно и параллельно.

Большое значение имеют температурные условия и концентрация компонентов, а также гидродинамические условия – скорость газов и жидкостей, плотность орошения и др. Эти условия изучены для башенного процесса и подробно излагаются в специальных курсах.

Башенная система

Заводские системы включают от пяти до семи башен. Мы приводим систему из пяти орошаемых башен (рис. 51), из которых первая – денитрационная и вторая – продукционная, третья – окислительная, четвертая и пятая – абсорбционные. Ход газов в башнях следующий. Горячий печной газ входит в первые башни параллельно после огаркового электрофильтра (не

показан на схеме) и проходит остальные башни последовательно, снизу вверх. Кислота на орошение подается в башни сверху, стекает вниз и охлаждается в холодильниках 7, собирается в сборники 8 и перекачивается насосами 9.

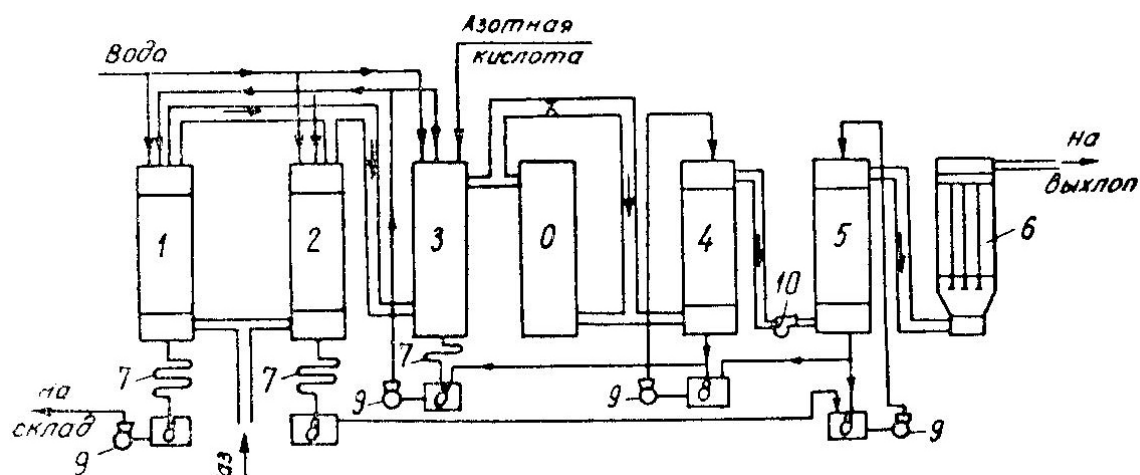


Рис. 51. Схема производства серной кислоты башенным способом.

Из последней башни остаточные газы выбрасываются в атмосферу, пройдя электрофильтр 6 для улавливания брызг, и санитарную башню (на схеме не показана), в которой окислы азота и остатки SO_2 улавливаются щелочными растворами, во избежание отравления воздуха.

Газы проходят систему благодаря вентилятору 10, находящемуся между башнями 4 и 5. Орошение башни, как правило, осуществляется так, что нитрозы, получаемые в башнях 4 и 5 (абсорбционная зона), подаются на башни 1 и 2 (продукционная зона), откуда денитрированные кислоты поступают на орошение башен 4 и 5.

Наиболее денитрированная кислота стекает с первой башни-денитратора; после охлаждения она идет на склад готовой продукции. Кислота, вытекающая из башни 2, после охлаждения подается на орошение башни 5, что обеспечивает более полное улавливание окислов азота из уходящих газов.

Башня 3 орошается обычно «сама на себя». В ней должно закончиться с максимальной полнотой превращение SO_2 в H_2SO_4 . После башни 3 газ проходит полую неорошаемую башню О (окислительный объем), включаемую «в шунт» (т. е. байпасным трубопроводом), где окись азота окисляется на 50 % до двуокиси, что является подготовкой к абсорбции окислов азота. Наконец, в башнях 4 и 5 окислы азота поглощаются орошающей кислотой.

Плотность орошения башен равна $2-8 \text{ м}^3/\text{м}^2\text{ч}$, а кратность орошения в современных интенсивных системах составляет 30–50 кг на 1 кг получаемой продукции. Нитрозность орошающих кислот достигает 9 % N_2O_3 , а азотооборот колеблется от 500 до 900 кг окислов азота (в пересчете на HNO_3) на тонну продукта. (Азотооборот – это количество окислов азота, поглощаемых в башнях 4 и 5). Обычно потеря окислов азота возмещается тем, что в систему добавляют 10–15 кг HNO_3 на тонну продукта, но при хорошей работе системы эти потери снижаются до 7–8 кг. Окислы азота, чаще всего в виде HNO_3 , подаются на верх башен 1 и 2, куда поступает также вода; окислы азота можно подавать на низ этих башен из установки окисления аммиака, где из NH_3 получается NO .

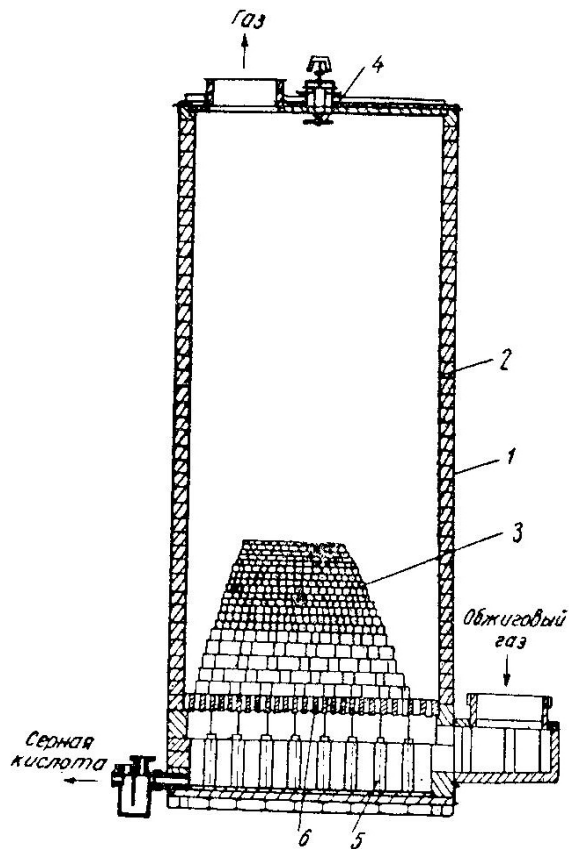


Рис. 52. Башня с насадкой:

1 – корпус; 2 – кислотоупорная футеровка из андезита; 3 – насадка (кольца); 4 – распылитель; 5 – колонка колосниковой решетки; 6 – колосники.

В башне 1 кроме денитрации происходит очистка газа от пыли, а также упаривание кислоты. Поэтому при горячем ходе получают не только 75 %-ную, но и 90–92 %-ную кислоту, т. е. купоросное масло.

В сернокислотных системах применяются стальные башни (рис. 52) вместо ранее используемых свинцовых. Диаметр их составляет 5–6 м и высота 16 м; они футеруются кислотоупорными материалами – природными (андезит, бештаунит) вулканического происхождения или искусственными из кислотоупорной керамики на кислотоупорном цементе.

Для увеличения поверхности соприкосновения жидких и газообразных фаз башни заполняют, как обычно при абсорбции, насадкой из керамических или кварцевых элементов различной формы.

В крышке башен монтируются различные разбрызгивающие устройства. В последнее время в абсорбционной зоне устанавливают полые башни (без насадки): в них гидравлическое сопротивление меньше (рис. 53).

Материал, из которого изготавливается аппаратура, должен быть химически стойким, так как серная кислота является сильно корродирующим агентом.

Для безнитрозных кислот концентрацией ниже 80 % стойким является свинец.

Для кислот, содержащих окислы азота, применяют стали – нержавеющие и обычные, конструкционные; для насосов, кислотопроводов, газопроводов и арматуры используют обычные стали, чугун, а в некоторых случаях ферросилид, содержащий до 17 % Si. Широкое применение находят защитные

покрытия из керамики и пластмасс – виниловых, хлорвиниловых к изобутиленовых. В качестве конструкционных материалов используют фаолит (бакелитовая смола с асбестом). Хорошо себя зарекомендовал антигмит (АТГ) – графитовый материал, выдерживающий действие серной кислоты даже при 120° С. Для хранения и передачи азотной кислоты применяют нержавеющую сталь, но для смеси (меланж), содержащей 87 % HNO₃ и 7,5 % пригодна аппаратура из обычной углеродистой стали.

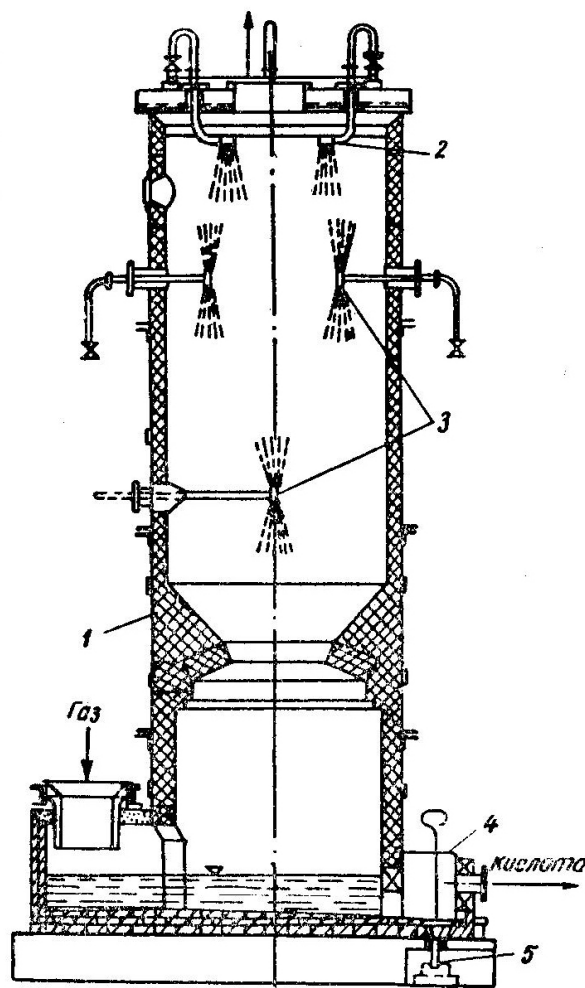


Рис. 53. Безнасадочная абсорбционная башня:

1 – стальной корпус; 2 – распылители одинарные; 3 – распылители двойные; 4 – коробка со штуцером для выхода кислоты; 5 – желоб для спуска шлама.

Расходные коэффициенты при производстве серной кислоты башенным методом следующие: на тонну серной кислоты (100 %-ной) стандартного (с содержанием 45 %-ной серы) колчедана 760–800 кг, азотной кислоты (моногидрата) 12–18 кг, воды около 50 м³ и энергии 60–75 квт · ч.

Концентрирование серной кислоты

При нитрозном методе производства продуктом является башенная кислота (концентрацией около 75 %).

В ряде производств (для органических синтезов, производства взрывчатых веществ и др.) необходима кислота концентрации 92–96 %.

Из башенной кислоты концентрированную получают, удаляя при нагревании более летучий компонент – воду. Зависимость температуры кипения раствора и температуры конденсации паров от состава смеси $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ (при 760 мм) представлена диаграммой (рис. 54) из которой видно, что оба компонента образуют нераздельно – кипящую (азеотропную) смесь, состоящую из 98,3 % H_2SO_4 и 1,7 % H_2O с точкой кипения $336,6^\circ \text{C}$.

Таким образом, выпаривать всю воду из разбавленной кислоты невозможно. Концентрировать слабые серные кислоты можно лишь до 98,3 %; концентрированная кислота («купоросное масло») содержит 92,5–94 %.

При упаривании серной кислоты в качестве теплоносителя используются продукты горения таких видов топлива: кокса, антрацита, мазута и газа.

При концентрировании часть кислоты разлагается, часть увлекается в виде тумана, и поэтому выходящие газы пропускаются через улавливатели брызг и тумана. Унос при концентрировании доходит до 8 %, а безвозвратные потери – до 4 %. Наиболее распространены барабанные концентраторы, обладающие большой производительностью.

Основной аппарат (рис. 55) в установке – концентратор – представляет собой горизонтальный стальной цилиндр (барабан) диаметром около 3 м и 7 м длиной, футерованный изнутри андезитом. Барабан разделен андезитовой перегородкой на две камеры, сообщающиеся внутренним перетоком. Во время работы кислота поступает во вторую камеру, а затем в первую, где она концентрируется до 92–94 %-ной H_2SO_4 . Горячие топочные газы при $800-950^\circ \text{C}$ по барботажным трубам из хромистого чугуна, опущенным в кислоту, поступают в первую камеру, проходят вторую и уходят из концентратора, унося пары воды и туман серной кислоты. Выходящая с температурой 240°C кислота охлаждается в холодильнике.

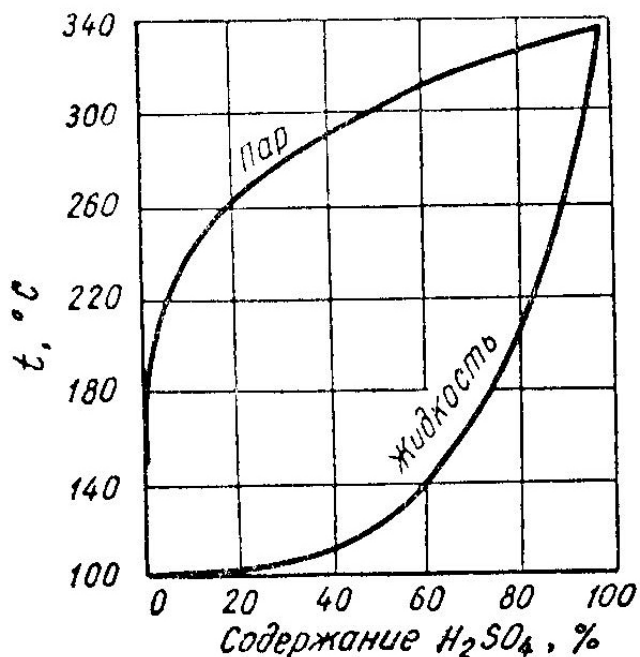


Рис. 54. Диаграмма кипения системы $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$.

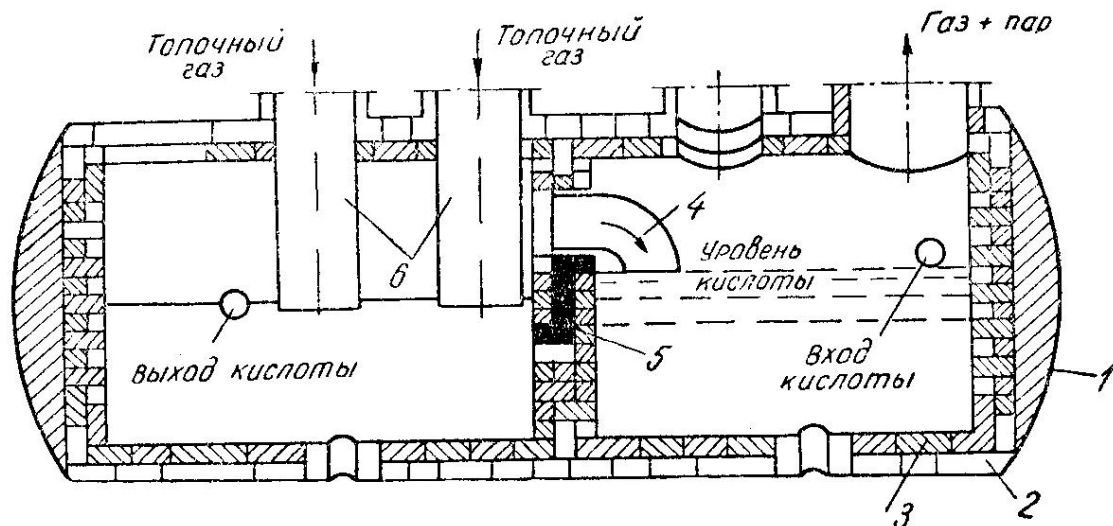


Рис. 55. Барабанный концентратор:
 1 – стальной корпус; 2 – асбест; 3 – андезитовая футеровка; 4 – коленчатый газоход; 5 – переток кислоты; 6 – газоходы.

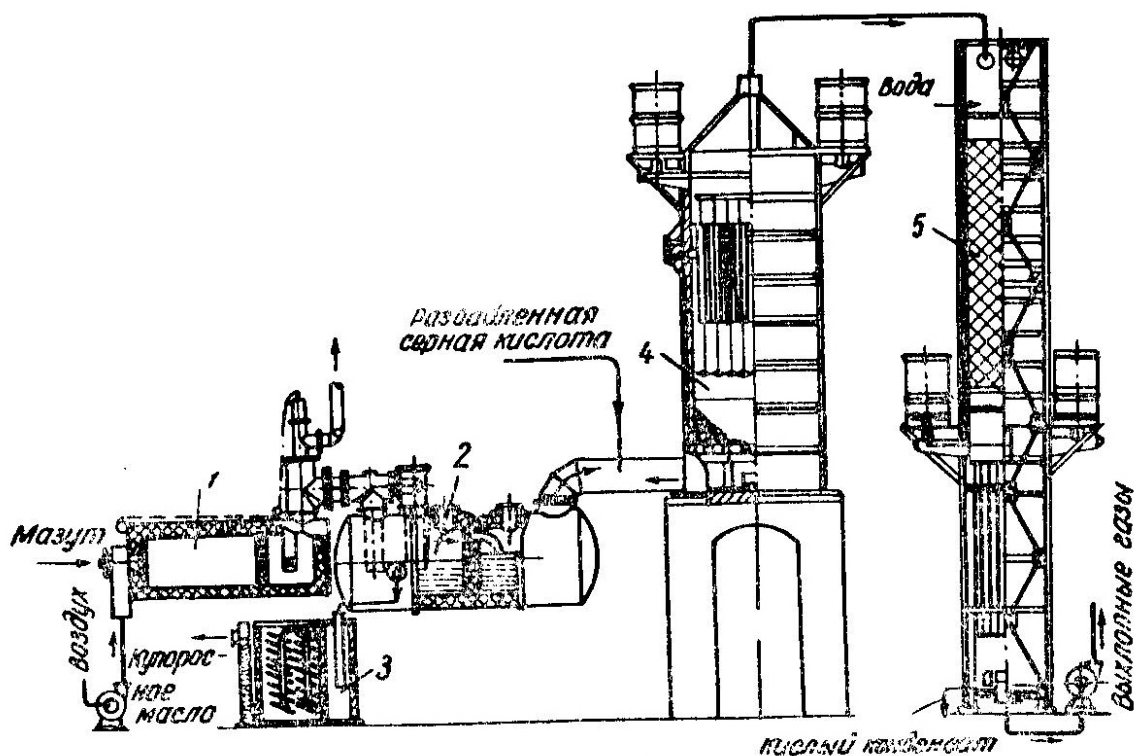


Рис. 56. Схема установки для концентрирования серной кислоты в барабанном концентраторе:
 1 – топка; 2 – концентратор; 3 – холодильник для купоросного масла; 4, 5 – электрофильтры.

На рис. 56 представлена схема для получения концентрированной серной кислоты. Топочные газы образуются в топке, куда поступают мазут или газ и воздух, нагнетаемый вентилятором. Топка представляет собой стальной цилиндр, футерованный огнеупорным кирпичом. Горячие газы из топки идут в концентратор, а оттуда в электрофильтр, где улавливаются брызги и туман серной кислоты.

Расходные коэффициенты на 1 т H_2SO_4 при концентрировании 75 %-ной H_2SO_4 составляют около 56 кг мазута, 12,5 кВт · ч электрической энергии, 10 м³ воды, 25 кг пара и около 1500 м³ воздуха.

Применяются также установки с погружными горелками (рис. 57), в которых горение газа происходит в пространстве ниже уровня упариваемой кислоты, вследствие чего тепло хорошо попользуется.

Кроме описанных концентраторов, работающих при атмосферном давлении, применяются также вакуум-выпарные аппараты (вакуум-концентраторы), в которых благодаря создаваемому вакууму значительно снижается температура кипения кислоты (например, при 760 мм рт. ст. 95 %-ная H_2SO_4 кипит при 300° С, а при 4 мм рт. ст. – при 120° С).

Для концентрирования серной кислоты применяют также аппараты, работающие по принципу дистилляционных колонн тарельчатого устройства, башенные концентраторы и др.

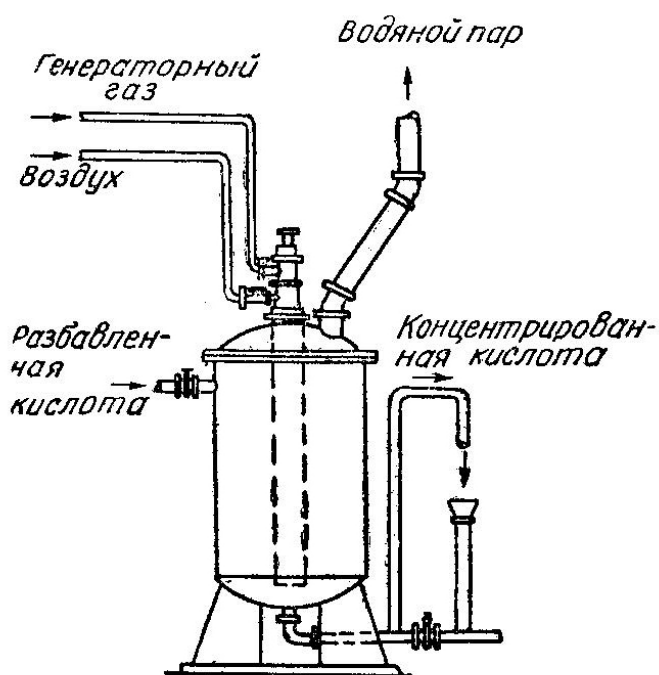


Рис. 57. Аппарат для концентрирования серной кислоты при погружном горении.

Контактный метод

Контактный метод производства серной кислоты осуществляется таким образом, что SO_3 получают отдельно от H_2SO_4 . Процесс включает окисление SO_2 в SO_3 и поглощение SO_3 для получения олеума.

Окисление SO_2 в SO_3 производится в присутствии твердого катализатора (гетерогенный катализ) по реакции



Так как реакция обратима и сопровождается выделением больших количеств тепла, понижение температуры повышает выход SO_3 , направляя реакцию слева направо, согласно принципу Ле-Шателье. Это видно из данных по изменению константы равновесия

Уравнение для расчета K_p имеет вид

$$\lg K_p = \frac{4905,5}{T} - 4,6455,$$

отсюда найдены следующие значения K_p

Температура, °С	400	450	500	600	1000
K_p	440	138	50,2	9,41	0,143

Как видно из этих данных, значение константы равновесия при повышении температуры быстро падает.

На практике представляет интерес другая величина – равновесная степень контактирования x_p , представляющая собой отношение количества SO_2 , превращенного в SO_3 , при равновесии к начальному количеству SO_2 ; выраженная через парциальные давления она имеет вид

$$x_p = \frac{P_{\text{SO}_3}}{P_{\text{SO}_3} + P_{\text{SO}_2}}.$$

Если ввести сюда константу равновесия из приведенной формулы ее и если начальное содержание в объемных процентах SO_2 обозначить через a , содержание O_2 через b , общее давление в атм через P , то, учитывая, что при окислении одного объема SO_2 расходуется 0,5 объема O_2 , получим

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

Из формулы видно, что x_p увеличивается с ростом давления (знаменатель в подкоренном выражении увеличивается) и падает с ростом температуры (K_p уменьшается); уменьшение же SO_2 в газе (a) приводит к росту x_p , так как разбавление газа связано с избытком кислорода.

Как известно, константа скорости реакции ($K_{\text{ск}}$) выражается в зависимости от энергии активаций E и температуры T так:

$$K_{\text{ск}} = K_0 \cdot e^{\frac{E}{RT}}$$

где K_0 – коэффициент (предэкспоненциальный множитель), не зависящий от температуры и характеризующий катализатор, R – газовая постоянная, $e = 2,718$.

Поскольку катализаторы снижают энергию активации, $K_{\text{ск}}$ сильно увеличивается; влияние температуры на скорость реакции видно из формулы и рис. 58, где $K_{\text{ск}}$ отложена в зависимости от $1/T$.

Вначале при контактном окислении SO_2 применяли платиновый катализатор, в котором тонкий слой платины покрывал носители с большой удельной поверхностью (асбест, сернокислый магний, силикагель и др.). При использовании платинового катализатора степень превращения достигает 96–99 % (при температуре 400–450°). В настоящее время платиновый катализатор заменен ванадиевым на носителе из силикагеля. Замена платины ванадиевой контактной массой объясняется, главным образом, высокой стоимостью платины и тем, что она легко отравляется контактными ядами: мышьяком, хлором, парами воды и др. От этих примесей нужно освободить печной газ путем сложной очистки.

Ванадиевый катализатор не отравляется парами воды, он менее чувствителен к мышьяку и к тому же значительно дешевле платины; однако, очистка газа от As неизбежна и при ванадиевом катализаторе.

Большое распространение в СССР получила масса для ванадиевого катализатора, известная под названием БАВ (барий – алюминий – ванадий). Состав массы соответствует приблизительно такому соотношению: V_2O_5 , $12SiO_2$, $2K_2O$, $3BaO$, $0,5Al_2O_3$; в нем активный компонент V_2O_5 (8–9 %), а остальные являются носителями и активаторами. В разработке ванадиевых масс и теории их действия большую роль сыграли наши ученые – Г. К. Боресков, И. Е. Ададулов и др.

При приготовлении массы БАВ исходят из раствора ванадата калия KVO_3 , жидкого стекла, хлористого бария, хлористого алюминия и хлористого калия по определенной рецептуре. Катализатор выпускается в форме гранул, таблеток, цилиндров и др. В последние годы разработаны новые методы получения ванадиевых катализаторов.

Применяемый в настоящее время катализатор СВД (сульфованадат на диатомите), готовят не из растворов, а смешением смоченных порошков компонентов с последующим гранулированием; высушенный катализатор содержит 7–8 % пятиоксида ванадия.

Оптимальные условия контактирования. Контактную массу заменяют свежей раз в три–пять лет. При точном соблюдении технологического режима катализатор может служить значительно дольше. Температура зажигания ванадиевой массы, при которой начинается контактирование, в зависимости от состава газа и катализатора колеблется в пределах от 410–440° С.

Зависимость константы скорости окисления на БАВ от температуры (в координатах $K_{ск}$, $1/T$) выражается прямой (рис. 58). Отсюда видно (табл. 18), что с повышением температуры (уменьшение $1/T$) $K_{ск}$ растет.

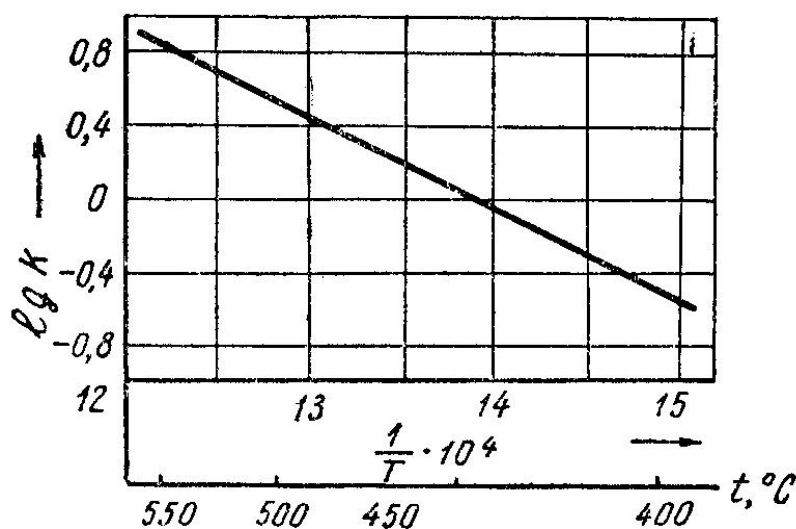


Рис. 58. Зависимость константы скорости окисления сернистого ангидрида на ванадиевом катализаторе от температуры.

Таблица 18

Температура, °С	400	420	440	450	500	600
-----------------	-----	-----	-----	-----	-----	-----

K_{ck}	0,34	0,55	0,87	1,05	2,9	15,2
----------	------	------	------	------	-----	------

Для правильного выбора температурных условий перехода- BO_2 в BO_3 важно знать зависимость скорости окисления от температуры. Приводим предложенную Г. К. Вересковым формулу для скорости окисления BO_2 на ванадиевом катализаторе

$$V = \frac{K_{ck}}{a} \left(\frac{x_p - x}{x} \right)^{0,8} \left(b - \frac{ax}{2} \right) \frac{273}{273 + t}.$$

Здесь x – степень контактирования, x_p – равновесная степень контактирования, a и b – начальные концентрации SO_2 и O_2 , t – температура, °C, K_{ck} – константа скорости.

Проследим на основании приведенной формулы, как изменяется скорость окисления SO_2 от температуры. От температуры зависят K_{ck} и x_p , причем с повышением температуры K_{ck} также растет, но x_p уменьшается. Поэтому зависимость скорости окисления SO_2 при определенной степени контактирования x от температуры проходит через максимум, как схематически показано на рис. 59 для ряда кривых, отличающихся различной степенью контактирования (цифры на кривых показывают значение x).

Как видно из рисунка, для увеличивающейся степени окисления максимумы сдвинуты в сторону уменьшения температуры. Ход кривых зависит от состава газа. Поэтому оптимальную температуру надо менять по мере окисления SO_2 в SO_3 , начиная процесс при более высокой температуре и снижая ее по мере роста степени контактирования.

На практике в реакцию вводят газ, нагретый немного выше температуры зажигания; так, например, на ванадиевом катализаторе газ направляют при $440^\circ C$ в первый слой катализатора до достижения оптимальной температуры без отвода выделяющегося тепла (адиабатически). Газ нагревается здесь теплом реакции до $600^\circ C$, достигая степени превращения около 73 %, затем его охлаждают непрерывно или периодически, в зависимости от конструкции контактного аппарата.

По способу отвода тепла контактные аппараты отличаются друг от друга. Теплообмен осуществляется в самих контактных аппаратах, снабженных теплообменными трубами, проходящими через контактную массу, и в теплообменниках, находящихся между слоями или вне контактных аппаратов.

Важно отметить, что при правильной организации процесса контактирования и теплообмена выделяющейся при катализе теплоты реакции превращения SO_2 в SO_3 достаточно для нагревания холодных газов, поступающих на контактирование. Лишь вначале при пуске системы или нарушениях режима газ приходится подогревать в особых, так называемых пусковых (огневых) подогревателях, отапливаемых углем или другими видами топлива.

Процесс окисления SO_2 в SO_3 проводят преимущественно в аппаратах со ступенчатым контактированием в четыре или пять стадий. На рис. 60 изображен современный четырехслойный контактный аппарат. Он состоит из стального цилиндрического корпуса, расширяющегося в нижней части. Внутри

контактного аппарата имеются теплообменники 1, 2, 3.

Контактная масса размещена на решетках, которые установлены на подставках, лежащих на трубных решетках теплообменников. Нумерация слоев ведется сверху вниз, по ходу газа. Газ, содержащий SO_2 , поступает в межтрубное пространство наружного теплообменника 4, по внутренним трубам которого движутся горячие газы после контактного аппарата. Нагретый здесь газ идет в контактный аппарат, где он сначала проходит последовательно межтрубные пространства промежуточных теплообменников.

В теплообменниках имеются перегородки, направляющие поток газа перпендикулярно к теплообменным трубам. Из первого теплообменника газ, нагретый до $440\text{--}450^\circ\text{C}$, направляется в первый слой контактной массы, реагирует и нагревается. Затем он охлаждается в трубах первого теплообменника, поступает во второй слой контактной массы и т. д.

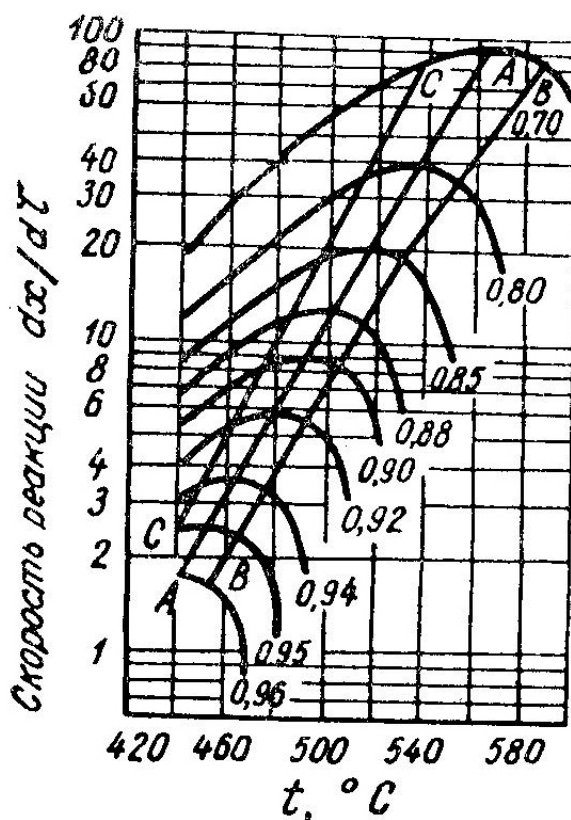


Рис. 59. Зависимость скорости окисления двуокиси серы от температуры при различных степенях контактирования.

Для регулирования температуры на входе в каждый слой контактной массы с помощью задвижек 5 и 6 изменяют количество газа, поступающего в межтрубное пространство соответствующего промежуточного теплообменника.

Производительность четырехслойных контактных аппаратов составляет 240 т серной кислоты в сутки и больше. Эти аппараты просты в обслуживании, устойчивы в работе, обеспечивают высокий процент контактирования и занимают меньше места, чем прежние.

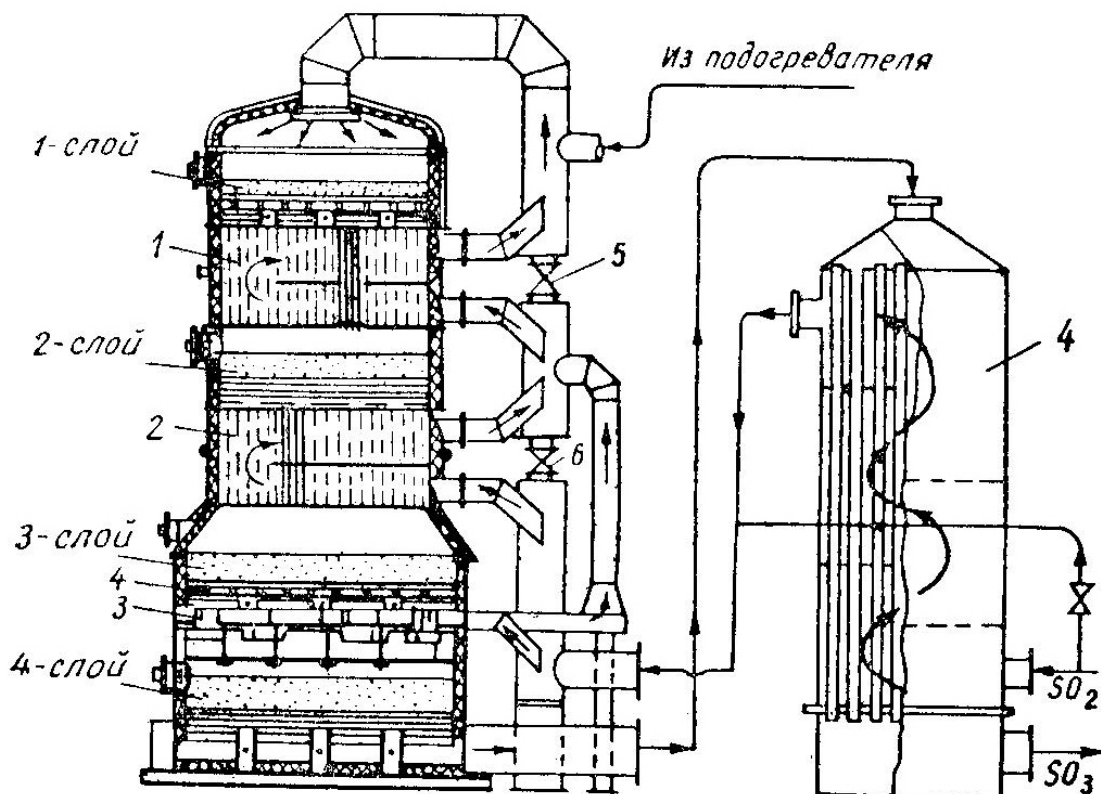


Рис. 60. Схема контактного узла с четырехслойными контактными аппаратами и промежуточным теплообменником.

Катализ в «кипящем слое»

Преимущества, связанные с псевдооживлением твердого компонента при взаимодействии твердой фазы с газообразной, изложенные ранее, остаются в силе и при гетерогенном катализе. Впервые «кипящий слой» в каталитических реакциях в производственном масштабе был применен при каталитическом крекинге нефтепродуктов, гидрогенизации углеводородов и др.

Остановимся на положительных сторонах процесса псевдооживления. Процесс характеризуется высокой интенсивностью вследствие того, что вся поверхность интенсивно перемешиваемых зерен катализатора взаимодействует с компонентами газа. Для уменьшения диффузионных сопротивлений вместо зерен размером 5–6 мм можно применять более мелкие зерна размером 0,5–1 мм и еще меньше, чем при неподвижном катализаторе. Это должно привести к уменьшению количества катализатора и поверхностей нагрева. Одновременно появится возможность использования более активных катализаторов. Благодаря улучшенной теплопроводности теплопередача и выравнивание температур проходят быстрее в том случае, когда вместо катализатора в слое применяют катализатор в псевдооживленном состоянии. Подвижность катализатора позволяет вести процесс с циркуляцией катализатора, выводя его из аппарата. Таким путем облегчается замена катализатора, которую можно осуществлять без остановки аппарата.

Отрицательной стороной применения псевдооживленного катализатора является истирание зерен и части аппаратуры. При этом увеличивается унос катализатора в виде пыли, из-за чего необходимо ставить пылеулавливающие

аппараты. Однако, несмотря на это, на практике применение псевдооживленного катализатора оправдывает себя. Важным обстоятельством является то, что температура зажигания может быть снижена с 430–450° С до 260–310° С. В то же время возможность легко поддерживать оптимальные температуры в слое катализатора позволяет повысить степень превращения SO₂ до 98,5 %.

Абсорбция SO₃

Полученные после катализа газы с температурой около 200° С направляются на абсорбцию SO₃ для получения олеума. Перед абсорбцией газы охлаждаются водой или воздухом до температуры 80° С в трубчатых ангидридных холодильниках.

Абсорбция SO₃ из газовой смеси происходит обычно в абсорберах с насадкой, орошаемых олеумом (олеумные абсорберы), а затем в моногидратных абсорберах, орошаемых техническим моногидратом, (98 %-ной кислотой), так как такая кислота обладает наибольшей абсорбционной способностью по отношению к SO₃. На рис. 61 показана схема абсорбции (после ангидридного холодильника).

Из контактного отделения газ поступает в олеумный абсорбер 2, в котором он орошается 20 %-ным олеумом (H₂SO₄ с содержанием 20 % свободного SO₃). Из абсорбера 2 олеум с содержанием 21 % свободного SO₃ стекает в сборник 7, куда добавляется кислота из второго абсорбера в количестве, достаточном для разбавления до 20 % свободного SO₃. Из сборника 7 олеум насосом 8 подается в олеумный холодильник 1, а из него – на орошение олеумного абсорбера. В олеумном абсорбере поглощается до 70 % SO₃.

Часть олеума из сборника 7 непрерывно откачивается на склад или в цех, где получают купоросное масло разбавлением. Из абсорбера 2 газ поступает в моногидратный абсорбер 3, орошаемый 98 %-ной кислотой («моногидратом»); отсюда моногидрат с содержанием 98,7–99 % H₂SO₄ стекает в сборник 6, куда для разбавления добавляется кислота из сушильных башен или вода. Из сборника 6 кислота насосом 5 подается для охлаждения в моногидратный холодильник 4 и вновь поступает на орошение моногидратного абсорбера. Часть моногидрата непрерывно перекачивается в сборник олеума 7 и в сушильную башню. Газы из моногидратного абсорбера идут в санитарные башни и в электрофильтр для обезвреживания перед выбрасыванием в атмосферу.

Абсорбцию осуществляют в стальных башнях, футерованных изнутри кислотоупорным материалом и заполненных насадкой из кислотоупорных колец.

Расходные коэффициенты на 1 т контактной кислоты следующие: 800–850 кг стандартного колчедана, 50–55 м³ воды и 100–105 квт · ч электроэнергии. Общая схема производства серной кислоты контактным методом дана на рис. 62. Сложная схема производства контактной кислоты может быть значительно упрощена при замене колчедана чистой серой или сероводородом, поскольку в этом случае отпадает необходимость в глубокой очистке газа.

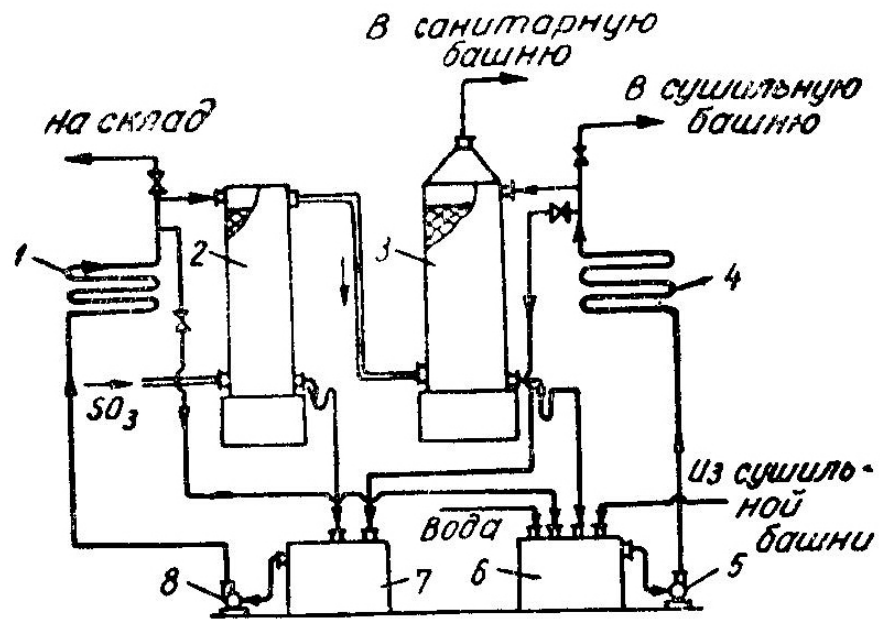


Рис. 61. Схема абсорбционного отделения.

Серная кислота из сероводорода (мокрый катализ). Большую роль приобретает производство серной кислоты из газов, содержащих H_2S . Это особенно важно там, где H_2S входит в состав производственных газов, например, на коксохимических заводах. Благодаря этому коксовые заводы, прежде завозившие серную кислоту для улавливания аммиака, теперь сами обеспечивают себя кислотой и даже могут снабжать ею другие заводы. Кислота получается очень дешевая.

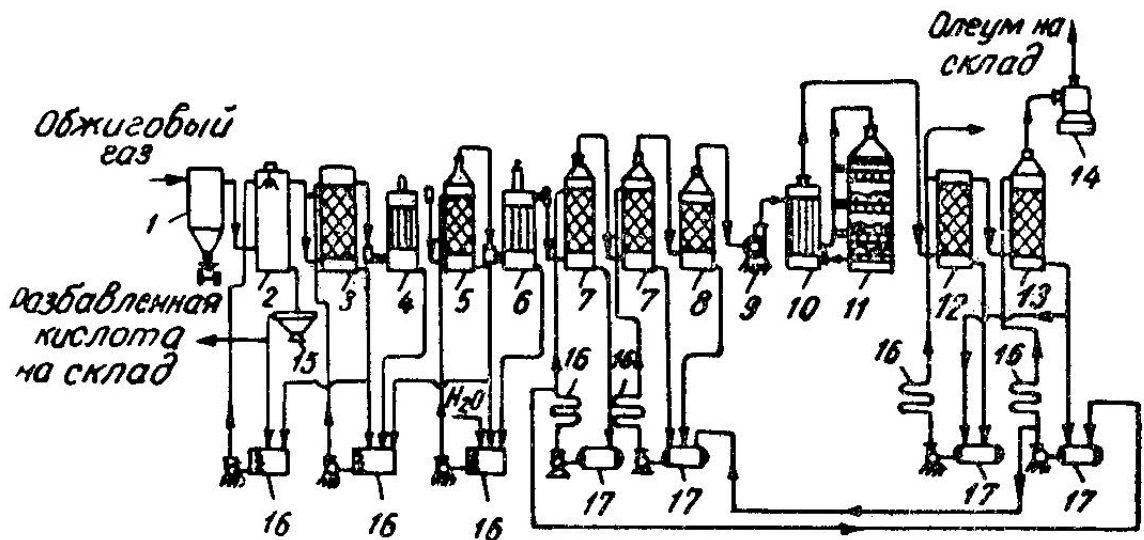
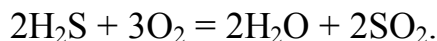


Рис. 62. Схема производства серной кислоты контактным методом:

1 – сухой электрофильтр; 2 – первая промывная башня; 3 – вторая промывная башня; 4 – первый мокрый электрофильтр; 5 – увлажнительная башня; 6 – второй мокрый электрофильтр; 7 – сушильная башня; 8 – брызгоуловитель; 9 – турбокомпрессор; 10 – теплообменник; 11 – контактный аппарат; 12 – абсорбер олеумный; 13 – абсорбер моногидратный; 14 – брызгоуловитель; 15 – отстойник; 16 – холодильники; 17 – сборники.

При этом способе сероводород отличается достаточной чистотой, процесс производства серной кислоты упрощается и сводится к следующему. Газ, содержащий H_2S (40–50 %), смешивается с воздухом и идет в печи, где H_2S сгорает по реакции



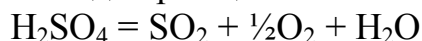
Горячий газ из печи охлаждается в котле-утилизаторе и без специальной очистки поступает в контактный аппарат с ванадиевой массой, где SO_2 превращается в SO_3 . После этого газ, содержащий SO_3 и пары воды, направляется в конденсатор, где образуется серная кислота концентрацией 92–94 %. В системе получается до 0,7 т пара на 1 т H_2SO_4 .

Взаимодействие SO_3 с парами воды приводит к образованию тумана серной кислоты. Поэтому обычно часть серной кислоты улавливается в скрубберах, а остальная – в электрофильтрах.

Серная кислота из серы. В настоящее время у нас производят серную кислоту контактным методом из серы. При этом если сера не содержит мышьяка и селена, можно получать кислоту по значительно упрощенной, так называемой «короткой схеме». Соответственно такой схеме печное отделение упрощается, поскольку печи более просты и нет огарка: кроме того, отпадает необходимость в специальной очистке газа. Сера сжигается в предварительно осушенном воздухе: печные газы, содержащие SO_2 , проходят через котел-утилизатор, охлаждаются и поступают в контактный аппарат.

Образовавшийся SO_3 затем абсорбируется, как обычно, образуя продукт-олеум, получение которого было описано ранее.

Олеум из отработанной серной кислоты. Отработанная серная кислота получается в больших количествах в цехах очистки нефтепродуктов, в процессах алкилирования и др. Регенерация серной кислоты происходит таким образом, что отходы, содержащие H_2SO_4 , наряду с органическими остатками, впрыскиваются в печь, где происходит расщепление кислоты по уравнению



и сжигание органических примесей до CO и CO_2 . Газ при 800–850° С уходит в печи дожигания, где CO превращается в CO_2 . Затем газы идут через теплообменник, промывные башни, электрофильтр, направляются в контактный аппарат и далее, как это описано выше в случае производства олеума.

ПРОИЗВОДСТВО СВЯЗАННОГО АЗОТА

1. Проблема фиксации азота воздуха

Соединения азота играют огромную роль в жизни человека. Основной частью любого организма – от бактерии до человека – является белок, содержащий 13–16 % азота. На каждый квадратный километр земли приходится около 8 млн. т азота воздуха. Но этот, свободный азот растениями не усваивается. В природе существуют процессы естественного связывания азота. Так, при электрических разрядах (молнии) в атмосфере азот воздуха окисляется и в виде азотной и азотистой кислоты выпадает с осадками. Таким путем на гектар почвы попадает от 4 до 15 кг связанного азота в год.

Существуют микроорганизмы, усваивающие азот воздуха и превращающие его в соединения, которыми питаются растения. Такие микроорганизмы находятся на корнях бобовых растений; они могут связать до 250 кг азота на гектар в год.

Найдены и свободно живущие бактерии, которые могут дать до 50 кг азота на гектар. Этот биологический метод фиксации азота широко используется. Часть азота поступает в почву с отмирающими растениями и животными остатками, навозом и пр. Однако часть этого связанного азота в свою очередь выделяется в свободном состоянии.

До XX века основным видом азотных удобрений была чилийская и, в значительно меньшей мере, индийская селитра и сульфат аммония. Роль соединений азота в жизни человека не ограничивается их участием в питании растений. Соединения азота используются в производстве красок и пластмасс, искусственного волокна, взрывчатых веществ, ракетного топлива, серной кислоты и др.

Поиски методов фиксации атмосферного азота

Промышленное значение впервые приобрел метод фиксации атмосферного азота в виде цианамид кальция (1895 г.). В конце прошлого и начале нашего столетия была разработана высокотемпературная фиксация воздуха в виде NO. Этот процесс основан на реакции



Для осуществления этой реакции необходимы высокие температуры. Равновесная концентрация окиси азота в воздухе составляет около 1 % при 2000° С, 3,5 % при 3000° и около 10 % при 4000° С. Такие температуры дает пламя электрической дуги. Если полученную окись азота медленно охлаждать, то она будет разлагаться на азот и кислород. Поэтому необходимо предусмотреть быстрое охлаждение, «закалку» газа; тогда разложение не произойдет вследствие падения до нуля скорости этого процесса.

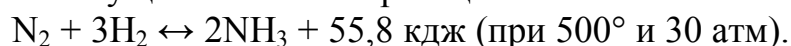
По этому способу в 1904 году Биркеланд и Эйде сконструировали в Норвегии электрическую печь для промышленного получения азотной кислоты и кальциевой селитры из воздуха. Предложенный ими метод требует больших затрат электроэнергии, а поэтому нерентабелен в настоящее время.

Разработка способов фиксации атмосферного азота продолжается. Испытываются методы получения окиси азота в печах, где сжигается метан, бутан или пропан в токе нагретого до 1500° С воздуха. Температура при этом может быть повышена до 2000–3000° С. Ведутся исследования по окислению азота в так называемом «тихом» разряде. Для получения высоких температур может быть использована атомная энергия (в ядерных реакторах); исследуются также возможности применения плазмы для этой цели. Наиболее экономичным в настоящее время является метод связывания азота с водородом, при котором образуется аммиак. Этим методом получают основную массу связанного азота (85 %). Остальной азот используют в виде селитры (3 %), цианамиды (3 %) и каменного угля (9 %).

В настоящее время СССР по производству азотных соединений занимает второе место в мире после США. Согласно пятилетнему плану развития народного хозяйства СССР это производство должно к 1970 г. возрасти в четыре раза, после чего наша страна выйдет на первое место в мире.

2. Синтез аммиака

Синтез аммиака осуществляется по реакции



Так как реакция протекает с уменьшением объема и выделением тепла, то, согласно принципу Ле-Шателье, для увеличения выхода аммиака необходимо вести процесс при высоком давлении и низкой температуре. Реакция идет в присутствии катализатора.

В табл. 15 приведено процентное содержание аммиака в равновесной смеси газов при различных давлениях и температуре.

Таблица 15

Температура, °С	Давление, ата					
	10	100	200	300	600	1000
300	14,73	52,04	64,24	70,96	84,21	92,55
400	3,85	25,12	38,20	47,00	65,20	79,82
500	1,21	10,61	19,12	26,44	42,15	57,47
600	0,49	4,52	9,15	13,77	23,10	31,43

В условиях низких температур, несмотря на присутствие катализатора, скорость мала. Поэтому практически синтез аммиака ведут при давлении 100–900 ата и температуре 450–500° С. Наиболее активным катализатором является железо. При использовании его выход достигает 50–70 % равновесных концентраций, приведенных в таблице.

Константа скорости реакции, наряду с другими факторами (соотношение компонентов в газовой смеси, общее давление и др.), определяет скорость образования аммиака, а, следовательно, и производительность установки. Константа скорости зависит от температуры и качества катализатора. Чем активнее катализатор, тем больше константа (при прочих равных условиях процесса). Активность катализатора определяется составом его, а также способом приготовления и добавками (активаторами и промоторами).

Катализатор готовят из чистой железной магнетитовой руды (Fe_3O_4), восстанавливая ее до металлического железа при сравнительно невысокой температуре (300–400° С).

Полученное железо отличается высокопористой и мелкокристаллической структурой и поэтому является активным. При работе без добавок растет величина кристаллов, меняется структура и активность катализатора падает. Роль одного из активаторов – Al_2O_3 , который составляет 2–4 %, заключается в том, что он сохраняет мелкокристаллическую активную структуру железа. В качестве активаторов добавляют также K_2O , CaO и SiO_2 .

Для катализатора синтеза NH_3 при 300 ата константа скорости ($K_{\text{ск}}$) с повышением температуры изменяется так, как показано в табл. 16.

Помимо основных факторов – температуры и давления – большое значение имеет объемная скорость газа (количество газа в м^3 , проходящее через 1 м^3 катализатора в час).

Поскольку с увеличением объемной скорости уменьшается время соприкосновения газа с катализатором, содержание аммиака в газовой смеси уменьшается (рис. 34). Так, например, при объемной скорости 15000, давлении 300 атм и температуре 500° С содержание NH_3 составляет 23 %, а при объемной скорости 60000 – 14,6%. Несмотря на снижение в смеси процента NH_3 , увеличение объемной скорости приводит к росту производительности; так, в приведенном примере скорость возросла в четыре раза, а выход NH_3 уменьшился только в 1,58 раза.

Таблица 16

Температура, °С	425	450	475	500	525
$K_{\text{ск}} \cdot 10^4$	0,32	0,94	2,27	5,34	11,8

Рост в настоящее время объемной скорости ограничен увеличением расхода энергии и нарушением автотермичности процесса. С повышением температуры выход аммиака сначала растет, а затем уменьшается. Для каждой объемной скорости существует оптимальная температура, которой соответствует максимальный выход аммиака. С повышением объемной скорости значение оптимальной температуры растет, а выход NH_3 уменьшается, как показывает штриховая линия, соединяющая максимумы на рис. 34.

Для использования непрореагировавшей азотоводородной смеси нужно возвращать ее в контактный аппарат после удаления образовавшегося аммиака и восполнения прореагировавшей части. Таким образом, создается циркуляция газа.

Удаление (путем конденсации) образовавшегося аммиака из газовой смеси неполное; часть NH_3 (3–5 %) остается в нем и возвращается обратно на катализ. Существенным условием увеличения производительности контактного аппарата является минимальное содержание аммиака в циркуляционном газе, так как по закону действующих масс для того чтобы сместить равновесие в сторону большего образования аммиака, следует уменьшить количество его в азотоводородной смеси. Зависимость производительности аппарата G (кг/час) от объема газа V , концентрации аммиака в нем a_2 и концентрации аммиака в

выходящем газе a_1 выражается формулой

$$G = \frac{0,758V(a_1 - a_2)}{100 + a_1}$$

Отсюда видно, что выработка аммиака растет с увеличением a_1 и падает с увеличением a_2 .

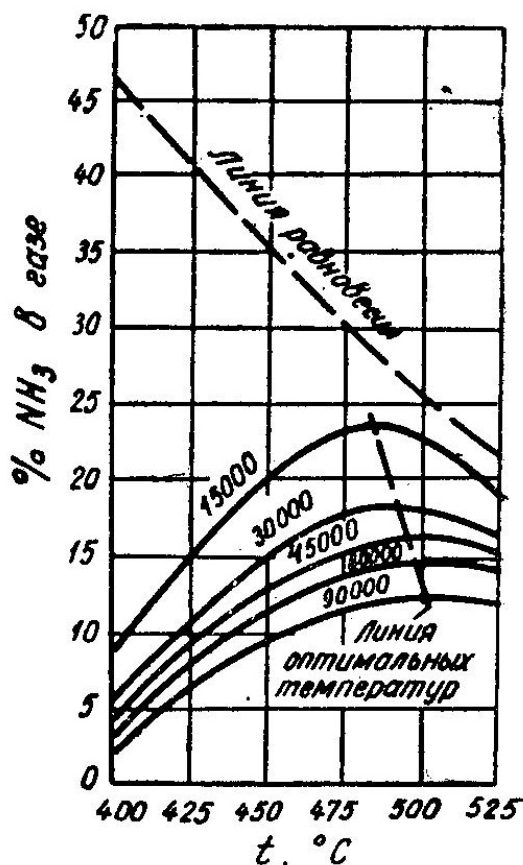


Рис. 34. Зависимость содержания аммиака в газовой смеси от температуры и объемной скорости газа при 300 атм.

В системе синтеза аммиака уменьшение концентрации NH₃ в циркуляционном газе достигается конденсацией аммиака при охлаждении газа после контактного аппарата. Полнота выделения аммиака зависит от температуры конденсации, увеличиваясь с понижением ее.

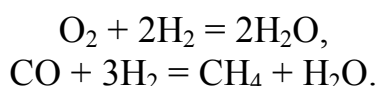
Важное значение имеет поведение «инертных» — компонентов, химически не меняющихся при прохождении через аппаратуру (аргон, метан). Поскольку непрореагировавшие газы возвращаются в колонну синтеза, содержание инертных с течением времени увеличивается. Они снижают концентрацию N₂ и H₂ в газе, поступающем на синтез, вследствие чего содержание NH₃ в прореагировавшем газе падает. Так, при объемной скорости 30000 м³ газа/м³ катализатора, давлении 300 атм и температуре 500° C содержание аммиака в газе после синтеза составляет 18,6 %; если же газ, поступающий на синтез, при тех же условиях содержит 10 % метана, то в прореагировавшей смеси будет всего 14,8 % аммиака.

В процессе работы необходимо следить за тем, чтобы газ содержал, возможно, меньше инертных примесей. С этой целью производят продувку, т.

е. выпускают часть газовой смеси. В настоящее время предложены методы полезного использования продувочных газов.

Ядами для железного катализатора являются CO , CO_2 , O_2 , H_2O . В присутствии этих газов активность катализатора уменьшается или совсем исчезает. Однако, если обработать катализатор чистой азотоводородной смесью, активность его восстанавливается. Такие яды называют временными, а отравление обратимым.

Наибольший вред приносят необратимо отравляющие катализаторы – соединения серы, фосфора, кислород, окись углерода и др., присутствие которых в газе недопустимо. От кислорода и окиси углерода освобождаются в колонне предкатализа, где на отработанном железном катализаторе происходят реакции



Масло отделяется с помощью фильтра, а пары воды конденсируются. Остальные вредные газы также отделяются в процессе подготовки азотоводородной смеси к синтезу аммиака. Системы синтеза аммиака в зависимости от величины давления азотоводородной смеси подразделяются на три типа:

- 1) системы, работающие при низких давлениях (~ 100 ати);
- 2) системы, работающие при средних давлениях (~ 300 ати);
- 3) системы, работающие при высоких давлениях (600–1000 ати).

Установки, работающие в условиях низких давлений, большого промышленного применения не имеют. Наиболее рентабельными оказались системы, работающие при среднем давлении, – под этим давлением производится около 70 % NH_3 .

На рис. 35 показана схема, работающая при 300 атм. Свежая азотоводородная смесь поступает из компрессора 8 в маслоотделитель 5, затем в колонну преакатализа 9, где происходит превращение следов окиси углерода и кислорода в CH_4 и H_2O . Затем смесь проходит водяной холодильник 2 и водоотделитель 10. После этого она смешивается с циркулирующей азотоводородной смесью, выходящей из конденсатора, и направляется в трубки испарителя аммиака 7, где происходит охлаждение газовой смеси до -5°C за счет аммиака, испаряющегося в межтрубном пространстве при давлении 2 ати. Из испарителя смесь попадает в нижнюю часть конденсационной колонны 6, где выделяется аммиак. Пройдя сепараторную часть конденсационной колонны, газовая смесь поступает в трубное пространство теплообменника конденсационной колонны. В теплообменнике конденсационной колонны холодный газ отдает свой холод газу, идущему противотоком по межтрубному пространству и направляющемуся в испаритель.

Циркуляционная смесь, нагретая до 30°C и содержащая после охлаждения 2–3 % аммиака, пройдя трубки теплообменника, выходит из конденсационной колонны и поступает в колонну синтеза аммиака 1.

Прореагировавшая в колонне 1 газовая смесь идет в водяной конденсатор 2, где охлаждается до 35°C , а затем в сепаратор 3, в котором выделяется до 60 % образовавшегося аммиака. Из сепаратора газовая смесь попадает в

циркуляционный насос 4, где дожимается до рабочего давления, проходит маслоотделитель 5 и идет по межтрубному пространству конденсационной колонны 6. После конденсационной колонны газ соединяется со свежим газом, и цикл продолжается.

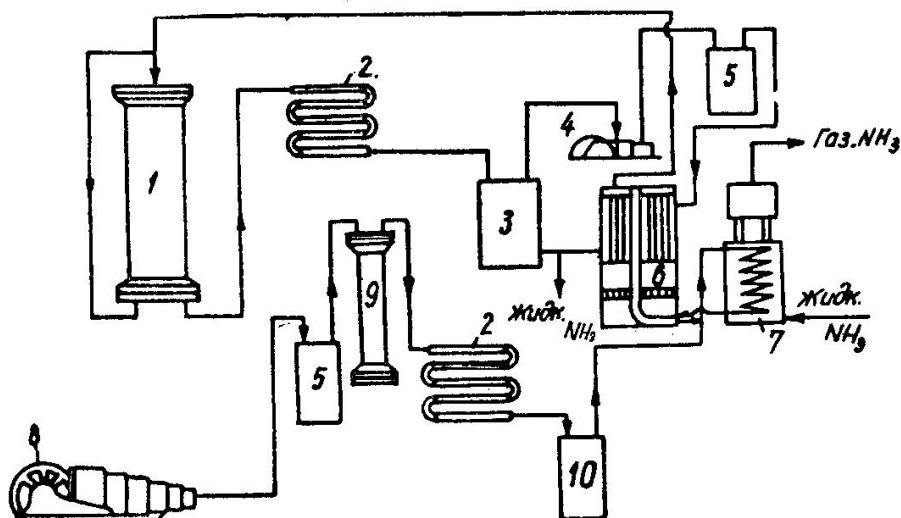


Рис. 35. Схема синтеза аммиака под средним давлением.

Жидкий аммиак из сепаратора 3 и конденсационной колонны 6 отправляют на склад. Испарившийся газообразный аммиак, пройдя ловушку, поступает либо на холодильную установку для снижения, либо на переработку.

На рис. 36 показана часто применяемая колонна синтеза аммиака для систем среднего давления.

Корпус колонны состоит из двух цилиндрических кованых частей из хромоникелевой стали, стянутых болтами; высота колонны 14 м, внутренний диаметр 850 мм, толщина стенки 100 мм.

В верхней части колонны находится катализаторная коробка с трубчатыми теплообменными элементами двух типов – одинарных трубок, ввальцованных в трубные решетки, как обычно, и так называемых трубок Фильда (3). Трубка Фильда представляет собой сочетание из двух коаксиальных трубок, из которых одна меньшего диаметра (12 мм), открытая с обеих сторон, вставлена в широкую (22 мм), закрытую снизу; трубка Фильда устанавливается так, чтобы более холодный газ проходил через внутреннюю трубку сверху вниз, затем кольцевое пространство между обеими трубками снизу вверх.

Пространство между всеми теплообменными трубками заполнено зерненым катализатором. Электронагреватель для пуска колонны расположен на внешней поверхности катализаторной коробки.

В нижней части колонны находится теплообменник, состоящий из железного кожуха с двумя трубными решетками, в которые ввальцованы вертикальные трубки. Внутри теплообменника проходит центральная труба, соединяющая катализаторную коробку с теплообменником; в межтрубном пространстве установлены горизонтальные перегородки для улучшения теплообмена.

Основной поток газа поступает через крышку в нижнюю часть колонны,

проходит по двойному ходу между корпусом колонны и кожухом теплообменника и направляется в трубки предварительного теплообменника.

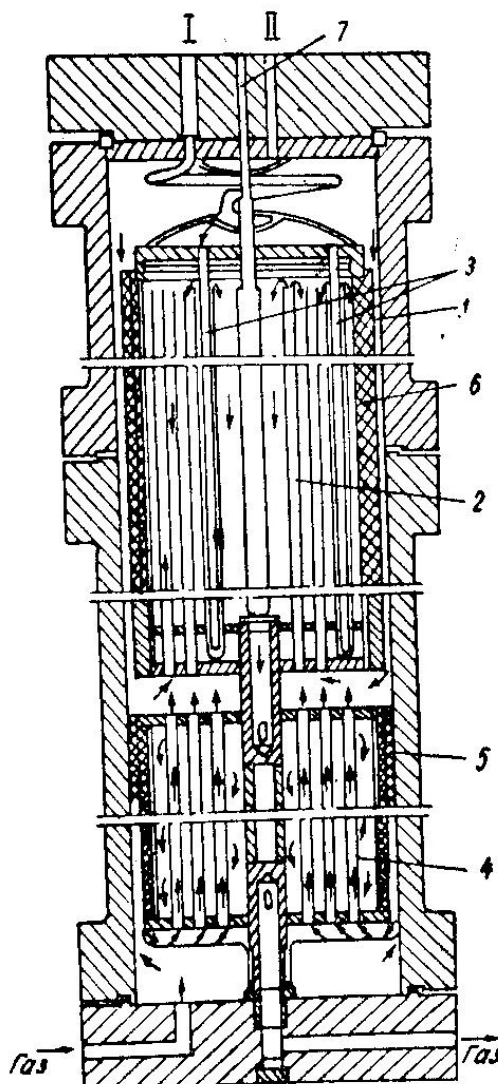


Рис. 36. Колонна синтеза аммиака типа ГИАП-ДАТЗ:

- 1 – корпус насадки; 2–4 – простые «противоточные» трубки; 3 – трубки Фильда; 5 – корпус предварительного теплообменника; 6 – электроподогреватель; 7 – карман для термопары.

Перед входом в одинарные трубки катализаторной коробки основной поток смешивается с газом, поступающим по первому холодному байпасу I через верхнюю крышку и зазор между катализаторной коробкой и стенкой колонны.

Газовый поток по второму холодному байпасу II подается непосредственно во внутренние трубки Фильда, расположенные в катализаторной коробке. После нагрева газ выходит из трубок Фильда и смешивается с потоком, выходящим из одинарных трубок.

Затем смесь газов с температурой 420°C , пройдя через катализатор при температуре 500°C направляется через центральную трубу в межтрубное пространство предварительного теплообменника и выходит из колонны, имея температуру $180\text{--}200^{\circ}\text{C}$. Такая конструкция обеспечивает использование тепла реакции для нагрева холодных газов, поступающих в колонну

(автотермичность процесса) и регулирует температуру катализатора.

Нагрев при пуске и в случае неполадок обеспечивает электронагреватель. Часть тепла может быть использована для получения пара (в системах с давлением 450 ати и выше).

Технологическая схема синтеза аммиака под давлением в 600 ати показана на рис. 37. Свежий газ сжимается в шестиступенчатом поршневом компрессоре 1 до давления 600 ати. В первых трех ступенях он сжимается до 27 ати, проходит последовательно маслоотделитель 2 и межтрубное пространство теплообменника 3, где нагревается до температуры 300° С и поступает в колонну предкатализа 4. В колонне газ нагревается электрическим током до 380° С, после чего проходит слой катализатора, где все имеющиеся кислородные соединения превращаются в воду и метан, затем газ покидает колонну предкатализа и, отдавая свое тепло в теплообменнике предкатализа 3, с температурой 100° С поступает в водяной конденсатор 5, где конденсируется вода, отделяемая затем в сепараторе 6.

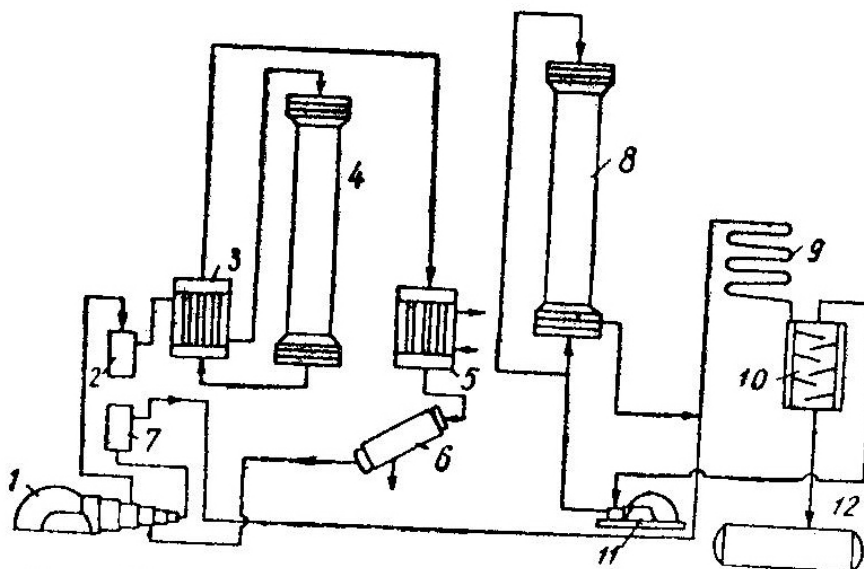


Рис. 37. Схема синтеза аммиака под давлением 600 ати.

Далее газ подается на четвертую ступень компрессора, сжимается на последних ступенях и с давлением 600 ати проходит маслоотделитель 7; он смешивается с газом, выходящим из колонны катализа 8, в которой содержится 22–24 % аммиака, и попадает в водяной холодильник 9, где охлаждается до 20° С, при этом из него конденсируется аммиак; затем газ проходит сепаратор 10, где отделяется жидкий аммиак.

Циркуляционный газ, содержащий около 3 % NH_3 , направляется в циркуляционный насос 11, сжимается здесь с 560 до 600 ати и идет в колонну синтеза 8 по основному и байпасному ходам.

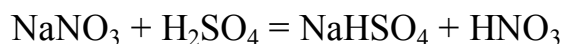
Из сепаратора 10 аммиак передается в сборник высокого давления 12, а отсюда в сборник аммиака низкого давления, на склад и на переработку.

3. Производство азотной кислоты

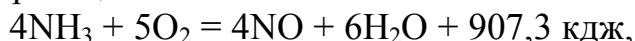
Техническая азотная кислота, представляющая собой смесь HNO_3 и воды

с очень малым количеством примесей, выпускается разбавленной (слабой) с содержанием 50–60 % HNO_3 и концентрированной с содержанием 94–98 % HNO_3 .

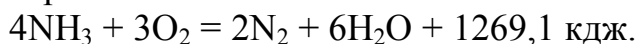
Прежде (до начала XX в.) азотную кислоту получали из чилийской селитры действием серной кислоты при нагревании. В этих условиях протекает реакция



Пары азотной кислоты конденсировались, давая кислоту высокой концентрации (95 % и более). С 1904 г. азотную кислоту (50 %-ную) начали получать дуговым методом. С конца первого десятилетия XX века распространился метод получения HNO_3 с использованием аммиака. В России этот метод был самостоятельно разработан И. И. Андреевым. На основании материалов, которые были им получены в результате большой исследовательской работы, проведенной совместно с Н. М. Кулепетовым и А. К. Колосовым, в 1916 г. в г. Юзовке (теперь Донецк) построили первый завод получения азотной кислоты контактным окислением аммиака. Такой завод состоит из двух отделений: в первом происходит окисление аммиака кислородом воздуха по реакции



во втором отделении полученная окись азота окисляется до двуокиси и абсорбируется водой, превращаясь в азотную кислоту. Окисление аммиака может происходить как в присутствии катализатора, так и без него. Без катализатора окисление протекает так:



Такой ход процесса невыгоден, поскольку при этом происходит дефиксация азота. Роль правильно подобранного катализатора состоит в том, что в его присутствии из всех возможных реакций протекает наиболее желательная. Кроме того, катализатор ускоряет реакцию. Одним из лучших катализаторов является металлическая платина-

Свойства катализатора улучшаются, если применяют сплав платины с родием (3 %) и палладием (4 %) или только с родием (до 10 %). При использовании такого катализатора степень превращения NH_3 в NO достигает 97–99 %.

Платинородиевый катализатор отравляется фосфористым водородом; опытами установлено, что содержание его в количестве даже 0,00002 % уже отравляет платину и снижает степень контактирования с 95 до 80 %; ядом для катализатора являются также сероводород, пары масла, пыль и др. Поэтому при окислении NH_3 применяют чистые газы. •

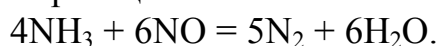
Более дешевые неплатиновые катализаторы дают выход до 90 %. Процесс при использовании их протекает значительно медленнее.

На платине процесс протекает быстро: время контакта всего 0,001–0,0001 сек. Поэтому требуется сравнительно небольшое ее количество. Этим объясняется и своеобразная форма катализатора – он применяется в виде сетки из проволоки диаметром 0,045–0,09 мм с числом петель до 3600 на 1 см², живое сечение сетки 50–60 %.

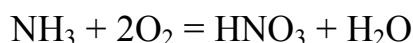
Большая скорость процесса достигается при температурах 700–900° С; в

условиях более низких температур снижается скорость процесса и выход окиси азота, высокие температуры могут быть достигнуты за счет тепла реакции. Каждому проценту NH_3 , окисленной в газовой смеси, соответствует повышение температуры на 70°C . Если к воздуху добавить аммиак из расчета стехиометрического соотношения $\text{O}_2 : \text{NH}_3 = 1,25$ моля O_2 моль NH_3 , то концентрация его составит 14,4 %; однако для того чтобы степень окисления была высокой (97–98 %), необходим избыток кислорода: указанное выше соотношение должно составить 1,7–2,0. При таком соотношении концентрация NH_3 в аммиачно-воздушной смеси достигает 9,5–11,5 %; чтобы получить достаточно высокую температуру контактирования при концентрации 9,5 % NH_3 , приходится подогревать газовую смесь перед поступлением в контактный аппарат за счет тепла горячих газов, вышедших из контактного аппарата.

Газовая смесь проходит платиновую сетку при линейной скорости не более 0,3 м/сек. Если скорость газов больше, наблюдаются проскоки NH_3 через катализатор, что приводит к снижению производительности установки из-за окисления NH_3 окисью азота по реакции



Из уравнения



видно, что, используя вместо воздуха кислород (аммиачнокислородную смесь), можно довести содержание аммиака до 33 %. Однако повышение содержания аммиака лимитируется взрывчатостью подобных смесей. При повышении концентрации аммиака в смеси с воздухом выше 13 % уже имеется опасность взрыва. Следует учесть, что существуют верхний и нижний пределы взрывчатости. Эти пределы расширяются с повышением температуры и зависят от давления, содержания кислорода, влаги и других примесей; так, совершенно сухая смесь вовсе не взрывает, а примесь большого количества водяных паров суживает границы взрывчатости. Пределы взрывчатости определяются и другими факторами – формой аппарата, направлением газового потока: вверх или вниз (опаснее – вверх). Нижняя граница концентрации NH_3 снижается с 15,5 % при 1 атм до 10,8 % при 10 ата. Взрывов можно избежать, если скорость газов больше скорости распространения взрывной волны. На практике снижают содержание NH_3 в смеси газов и пользуются автоматическими устройствами, отключающими газ при повышении концентрации аммиака сверх нормы.

Для очистки от пыли применяют фильтры, заполненные стальными кольцами, смоченными густым (висциновым) маслом, а также поролитовые фильтры из пористой керамики. Поверхность платины с течением времени разрыхляется, вследствие чего увеличивается поверхность и активность катализатора. При работе происходит унос платины, который на 1 т HNO_3 составляет около 0,05 г при атмосферном давлении, доходя до 0,2 г при работе под давлением 8 атм. Это приводит к увеличению себестоимости продукта, а также к износу платиновых сеток, которые периодически приходится заменять. Часть уносимой газами платины улавливается в специальных фильтрах.

Окисление аммиака ведут обычно при атмосферном давлении, так как реакция сопровождается увеличением объема. Но в некоторых системах окисление ведут и в условиях повышенного (до 7–9 ата) давления. При этом

увеличиваются скорости окисления окиси азота и образования HNO_3 , упрощается схема и ее обслуживание; концентрация HNO_3 также повышается, но унос платины увеличивается.

Важной проблемой является частичная или полная замена воздуха кислородом. Такая замена дала бы возможность увеличить концентрацию аммиака, а затем значительно ускорить и удешевить стадию процесса – окисление и абсорбцию окислов азота. Осуществлению этого препятствует опасность взрыва смеси. Предложено несколько методов устранения указанной опасности. Один из них заключается в том, что процесс ведется в присутствии большого количества водяных паров, снижающих концентрацию аммиака ниже границы взрываемости.

Переработка окислов азота в азотную кислоту

Окись азота, полученная при окислении NH_3 , после контактного аппарата окисляется до NO_2 .



Равновесие этой реакции зависит от температуры и давления.

Так как реакция идет с уменьшением объема и выделением тепла, то по правилу Ле-Шателье процесс сдвигается в сторону образования NO_2 с понижением температуры и повышением давления. При температуре ниже 200°C равновесное превращение NO в NO_2 почти полное, а при температуре выше 700°C NO_2 почти полностью диссоциировано на $\text{NO} + \text{O}_2$. Скорость окисления NO в NO_2 , как известно, падает при повышении температуры, так как константа скорости $K_{\text{ск}}$ уменьшается в этих условиях, что видно из следующих данных:

Температура, $^\circ\text{C}$	0	30	60	100	200	300
$K_{\text{ск}}$	69,3	42,8	29,2	19,5	8,71	5,13

На скорость реакции окисления NO в NO_2 оказывает большое влияние состав газа и его давление. Время, необходимое для достижения определенной степени превращения, обратно пропорционально квадрату концентрации окиси азота и концентрации кислорода и, следовательно, кубу давления; поэтому применение повышенного давления ускоряет окисление NO в NO_2 .

Полученная в результате окисления двуокись азота полимеризуется в четырехокись по реакции



Равновесие этой реакции также сдвигается вправо при понижении температуры и повышении давления. Ниже показана зависимость степени полимеризации от температуры

Температура, $^\circ\text{C}$	290	100	70	30	10	0
Полимеризация, %	0,04	12,52	39,01	77,84	87,0	89

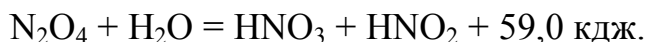
Таким образом, в охлажденных нитрозных газах содержится преимущественно N_2O_4 .

В результате взаимодействия NO и NO_2 образуется и некоторое количество N_2O_3 :



Равновесие этой реакции при температуре выше 0°C сдвинуто далеко

влево, и концентрация молекул N_2O_3 в газе очень мала. Взаимодействие N_2O_4 с водой идет по реакции



Азотистая кислота нестойка и претерпевает дальнейшее превращение по реакции



Последние две реакции протекают быстро. Итог последовательного течения обеих реакций выражается уравнением



Таким образом, одна треть поглощений NO_2 в виде NO снова выделяется в газ, и для того чтобы абсорбироваться, NO должна вновь окислиться до NO_2 .

Реакции окислов азота с водой, приводящие к образованию HNO_3 , протекают быстрее, чем окисление NO в NO_2 в газовой фазе. Это замедляет абсорбцию, особенно к концу процесса.

Поглощение NO_2 водным раствором HNO_3 увеличивается с ростом давления и уменьшается с повышением температуры и концентрации HNO_3 . Процесс абсорбции резко замедляется при повышении концентрации HNO_3 выше 50 %. Поэтому производят примерно 50 %-ную HNO_3 при атмосферном давлении и почти 60 %-ную при давлении до 7 ата. Таким образом, условиями, необходимыми для получения концентрированной HNO_3 , являются: повышение давления, понижение температуры, наличие крепких нитрозных газов и хороший контакт газовой и жидкой фаз. Для снижения температуры применяют искусственное охлаждение абсорберов.

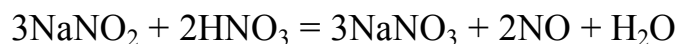
Поскольку процесс окисления непрерывно выделяющейся окиси азота при абсорбции нитрозных газов к концу резко замедляется, для полного поглощения NO_2 требуется продолжительное время и большой объем аппаратуры. Так, чтобы поглощение проходило на 98 % при атмосферном давлении и начальной концентрации 9–10 % NO_2 , необходим абсорбционный объем около 100 м^3 на тонну HNO_3 в сутки. Для уменьшения этого объема абсорбцию водным раствором проводят только на 92–94 %, а остаток окислов азота поглощают щелочью, обычно раствором соды. При этом происходят следующие реакции:



Поглощение щелочью протекает в 1,5–2 раза быстрее водной абсорбции окислов азота, поскольку окись азота не выделяется, а для поглощения достаточно, чтобы она была окислена на 50 %. Таким путем поглощают еще 5–6 % окислов азота, доводя общую степень абсорбции до 98–98,5 %.

Абсорбционный объем уменьшается в этих условиях втрое ($30\text{--}35 \text{ м}^3/\text{т}$). Зато добавляется отделение для переработки полученных щелоков. Если в газах содержатся окислы азота в отношении $NO/NO_2 = 1$ и отсутствует кислород, образуется главным образом $NaNO_2$; обычно, в зависимости от условий, получают обе соли – $NaNO_3$ и $NaNO_2$ в варьирующих количествах.

Щелок, содержащий смесь нитритов и нитратов натрия, подвергают инверсии действием азотной кислоты. При этом нитриты превращаются в нитраты



Нитрат натрия (селитру) упаривают и выделяют кристаллизацией, а окислы азота направляют в абсорбционные башни.

На рис. 38 дана схема производства HNO_3 под атмосферным давлением. Воздух проходит скруббер 1, где отмывается от пыли и газообразных примесей водой или раствором оды, матерчатый фильтр 2 для удаления механических частиц и вентилятор 3, куда подается и NH_3 . Смесь воздуха и аммиака в нужном соотношении проходит поролитовый или картонный фильтр 4, затем катализатор (сетки) в контактном аппарате 5 и котел-утилизатор 6; полученный водяной пар после сепаратора и пароперегревателя при 450° и 40 атм уходит в паровую сеть.

Горячие нитрозные газы охлаждаются в котле до 160°C , затем в скоростном холодильнике 7 до 40°C ; здесь конденсируется часть водяного пара, образовавшегося при реакции из окислов азота. Образуется 3 %-ная HNO_3 в виде конденсата.

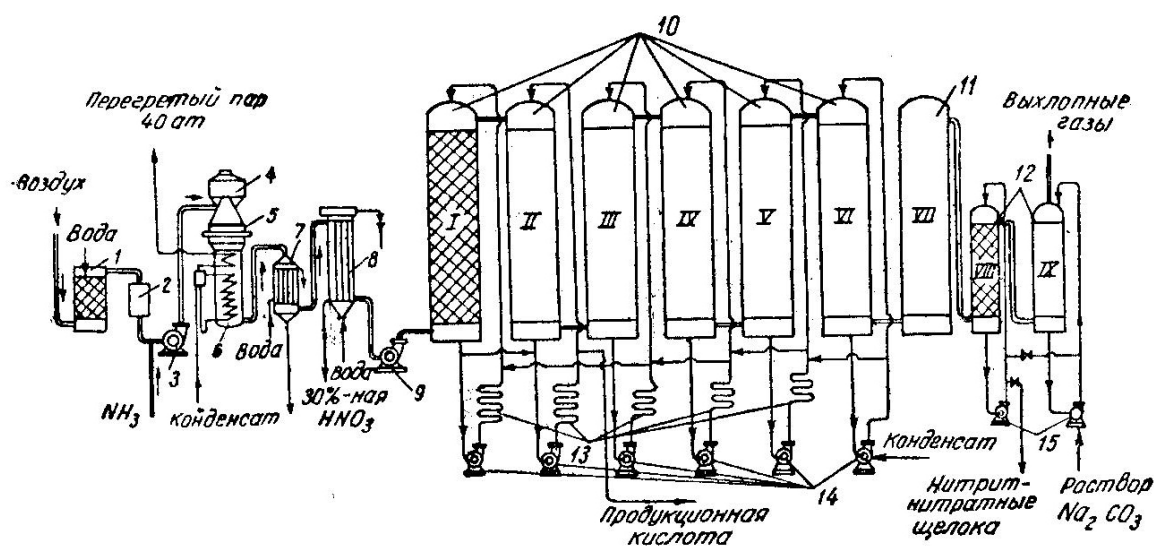


Рис. 38. Схема установки для получения разбавленной азотной кислоты при атмосферном давлении.

Во втором холодильнике 8 собирается 25–30 %-ная HNO_3 . После этого газы с помощью вентилятора подаются в абсорбционные башни 10. Поглощение производится чистой водой (конденсатом), поступающей в последнюю башню, а в последующих башнях – азотной кислотой, образующейся в предыдущей башне.

Циркуляция жидкости осуществляется центробежными насосами 14 через водяные холодильники 13. Производственная кислота (48–52 %-ная) отводится на склад из первой или второй (по ходу газов) башни.

Нитрозный вентилятор 9 подсасывает воздух так, чтобы в выхлопных газах было до 5 % кислорода. Газы, уходящие из системы водной абсорбции, проходят пустую окислительную башню 11, а затем щелочные абсорберы 12, куда противотоком насосы 15 подают раствор соды (200–250 г/л) или известковое молоко (80–100 г/л); нитрит-нитратные щелока уходят из первой башни щелочной абсорбции.

Поскольку большинство реакций в башнях экзотермичны, низкие температуры благоприятствуют процессу; так, при снижении температуры с 40

до 20° С производительность по азотной кислоте увеличивается в 1,5 раза, а при снижении с 40° до 0° С – в два раза,

Из аппаратуры, применяемой на заводах, производящих азотную кислоту, остановимся на контактном аппарате из нержавеющей стали. Современные аппараты для работы при атмосферном давлении имеют до 3 м в диаметре (при давлении 7 ата– до 1 м). Аммиачно-воздушная смесь идет сверху вниз. На входе вмонтирован фильтр для газа. Далее газ проходит три сетки (при давлении до 8 ата 16–19 сеток), а тепло уходящего при температуре 700–800° С нитрозного газа используется для получения пара.

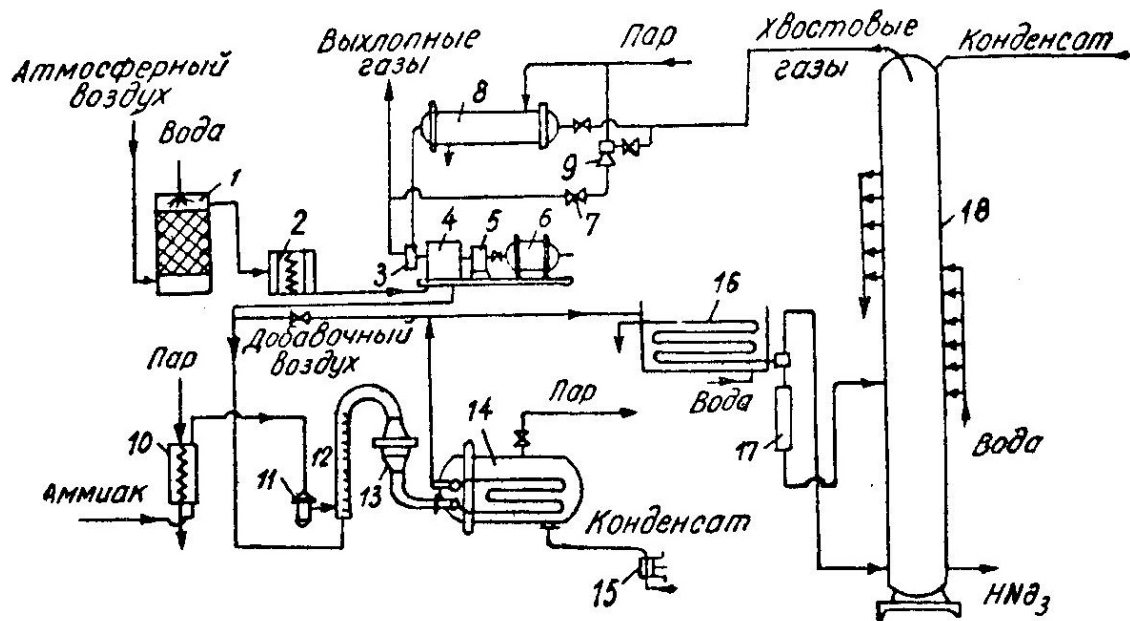


Рис. 39. Схема установки для получения разбавленной азотной кислоты под давлением 8 ата.

Водотрубный котел-утилизатор смонтирован в нижней части аппарата. На 1 т окисляемого аммиака можно получить 2–3 т пара. Производительность аппарата определяется напряженностью катализатора – на каждом кв. м сетки окисляют 600–800 кг аммиака в сутки. Абсорбция окислов азота осуществляется при атмосферном давлении в башнях из нержавеющей стали, заполненных насадкой (керамические кольца).

В настоящее время большинство новых заводов работает по комбинированной системе, т. е. контактирование осуществляется при атмосферном, а абсорбция – при повышенном давлении или же весь процесс осуществляется при повышенном давлении. В этих условиях абсорбционный объем уменьшается до 2,6–4 м³ 1т в зависимости от давления и концентрации. На рис. 39 показано получение азотной кислоты при 8 ата. Примерно по такой же схеме работают и при давлении 3,5–7 ата.

Воздух сначала промывают водой в башне 1, фильтруют через матерчатый фильтр 2 и сжимают в турбокомпрессоре 4, находящемся на одном валу с электродвигателем 6 и редуктором 5. Затем его еще раз фильтруют через асбестовое полотно или фильтровальный картон; применяются также поролитовые трубки.

Аммиак после испарителя 10, нагретый до 70° С, очищается в фильтре 11.

В смесителе 12 аммиак смешивается с воздухом, имеющем после сжатия температуру 110–120° С, и смесь поступает в контактный аппарат 13, где на платинородиевом катализаторе аммиак окисляется до окиси азота при температуре 880° С.

Нижнюю часть контактного аппарата и соединительную трубу охлаждают водой. Пройдя котел-утилизатор 14, (питаемый водяным насосом 15) нитрозные газы охлаждаются до 250° С и поступают в водяной холодильник-конденсатор 16. На линии нитрозных газов перед входом в конденсатор устанавливают фильтр из стеклянной ваты для улавливания платины.

В холодильнике-конденсаторе 16 при охлаждении нитрозных газов до 40° С образуется 53–56 %-ная HNO_3 до 50 % от выработки. Нитрозные газы из конденсатора 16 поступают в поглотительную колонну 18, а кислота, отделившись в сепараторе и пройдя фильтр для платины 17, может быть либо направлена в колонну на дальнейшее укрепление, либо выведена из системы как готовая продукция.

Добавочный воздух в количестве до 20 % от основного вводится перед конденсатором 16 или в нижнюю часть абсорбционной колонны 18.

Для пуска системы имеется эжектор 9 с вентилями 7.

Для абсорбции под давлением применяют колонну барботажного типа с колпачковым или более дешевыми и совершенными ситчатыми тарелками, разработанными в 50-х годах в СССР.

Колонна диаметром 3 м из нержавеющей хромоникелевой стали толщиной 8 мм имеет до 40 тарелок. Высота колонны 45 м; на нижних 20–25 тарелках размещены для отвода тепла реакции охлаждающие змеевики, по которым проходит вода или, иногда, холодный рассол из холодильной установки. Сверху подается очищенная вода (или конденсат); газ входит снизу и проходит вверх, барботируя сквозь слой раствора HNO_3 на каждой тарелке, а кислота стекает по тарелкам навстречу газам, поглощая окислы азота и увеличивая концентрацию до 56–60 %.

Концентрация окислов азота в нитрозных газах после поглотительной колонны снижается до 0,2–0,3 %, что соответствует выходу по кислотному поглощению 97–98 %. В отличие от установок, работающих под атмосферным давлением, газы не подвергаются здесь щелочной промывке, а подогреваются либо паром в теплообменнике 8, как показано на схеме, либо горячими нитрозными газами и поступают в рекуперационную газовую турбину 3, насаженную на одном валу с турбокомпрессором, где отдают до 25–40 % энергии, затраченной на сжатие воздуха.

Из абсорбционной системы уходят газы, содержащие до 0,2% окислов азота, что составляет 2 % всего их количества. Уменьшение потерь и обезвреживание выхлопных газов – важная задача, для решения которой предложены различные методы.

Продукционная азотная кислота содержит растворенные окислы азота в количестве до 2–4 % и подвергается продувке воздухом. Расходные коэффициенты на 1 т HNO_3 составляют: аммиака 0,29–0,295 т, платины 0,15–0,20 г, электроэнергии 350–500 квт, пара 0,20–0,6 т, воды 110–170 м³.

4. Концентрирование азотной кислоты

Для получения концентрированной азотной кислоты можно удалять воду из разбавленных кислот кипячением, но система $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ образует нераздельнок кипящую (азеотропную) смесь, содержащую 68,4 % HNO_3 (рис. 40). На практике кипячением слабых кислот получают примерно 65 %-ную азотную кислоту, которая мало отличается от HNO_3 , получаемой после водной абсорбции под давлением. Поэтому для получения концентрированной кислоты применяют водоотнимающие средства.

Прибавление концентрированной серной кислоты к смеси $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ снижает упругость водяных паров и увеличивает упругость паров HNO_3 . Таким образом, можно отогнать HNO_3 в парах.

Процесс осуществляется в тарельчатых колоннах (или колоннах с насадкой), в которые сверху подается слабая азотная кислота и купоросное масло (92–93 %-ная серная кислота), а сверху уходят пары HNO_3 , которые конденсируются в водяных холодильниках и дают крепкую HNO_3 (98–99 %-ную).

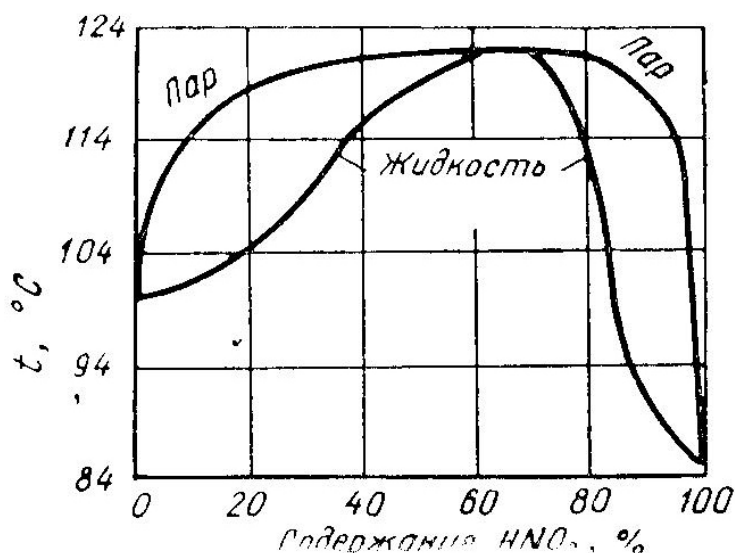


Рис. 40. Диаграмма кипения системы $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$.

На рис. 41 представлена схема концентрирования азотной кислоты с помощью серной. Разбавленная азотная кислота направляется в колонну 1; часть кислоты проходит через испаритель 2 и подается в виде жидкости и пара на десятую тарелку колонны, а другая часть в холодном состоянии поступает на три тарелки выше.

Купоросное масло подается на шестнадцатую тарелку колонны 1. В нижнюю часть колонны (под первую тарелку) поступает пар для денитрации отработанной серной кислоты.

Пары азотной кислоты уходят через штуцер в крышке колонны после двадцатой тарелки и конденсируются в холодильнике 3.

Образующаяся кислота содержит окислы азота и поэтому возвращается на верхнюю тарелку колонны, где продувается парами азотной кислоты, идущими из колонны в конденсатор.

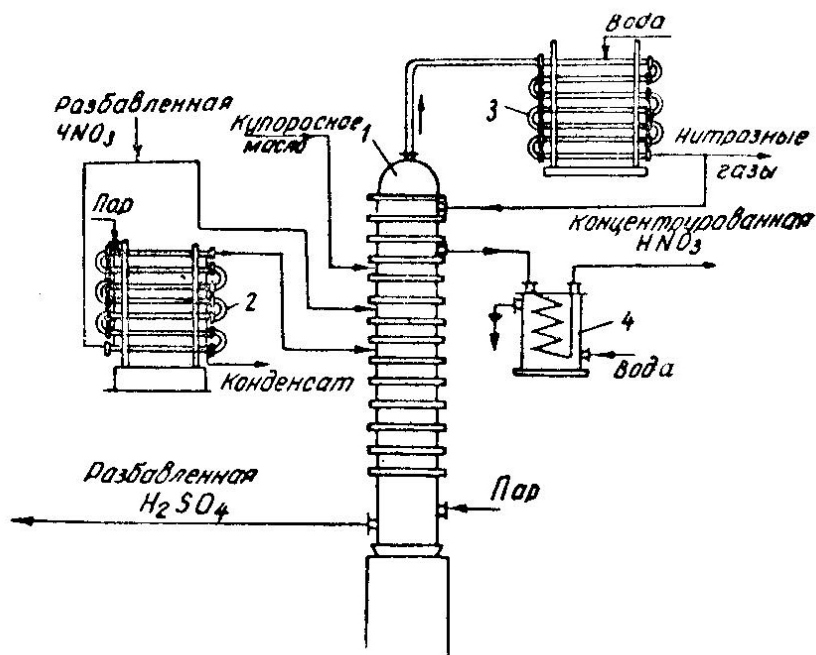


Рис. 41. Схема получения концентрированной азотной кислоты при помощи серной.

Пройдя две отбелочные тарелки, свободная от окислов азота кислота выводится из колонны и охлаждается в холодильнике 4, откуда поступает на склад готового продукта.

Часть паров азотной кислоты, несконденсировавшихся в холодильнике 3, в смеси с окислами азота и воздухом (попавшим в систему вследствие неплотности аппаратуры) в виде нитрозных газов уходят на поглощение водой. Отработанная серная кислота по выходе из колонны 1 направляется в концентрационные аппараты, а после упаривания возвращается в цикл.

Колонна представляет собой аппарат барботажного типа из 20 царг; царги и тарелки изготовлены из ферросилиция. Высота колонны около 9 м при диаметре 1 м. Каждая царга имеет высоту 360 мм (верхняя и нижняя – по 760 мм). Температура паров азотной кислоты на выходе из колонны 1 составляет 70–85° С, а после конденсатора 3 – около 30°.

В верхней части колонны поддерживают вакуум в пределах 20–50 мм рт. ст. Отработанная 68–70 %-ная серная кислота выходит из колонны с температурой 150–170° С. Давление перегретого пара на входе в колонну не превышает 0,5 ата; температура его около 250° С. Давление насыщенного пара, поступающего в испаритель 2, составляет 4–6 ата.

Расходные коэффициенты на 1 т HNO_3 следующие.

Разбавленная азотная кислота (в пересчете на HNO_3) 1,01–1,015 т. Купоросное масло (91–92 % H_2SO_4): а) при начальной концентрации азотной кислоты 48–50 % 4,0–4,5 т; б) при начальной концентрации азотной кислоты 58–50 % 3,0–3,3 т. Охлаждающая вода 20–50 м³. Пар перегретый 0,4–0,5 т; пар насыщенный 0,3 т. Электроэнергия 8–10 квт · ч.

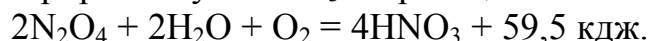
Для концентрации азотной кислоты в последние годы предложено вместо серной кислоты использовать в качестве водоотнимающего средства раствор $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

При этом вдвое уменьшаются эксплуатационные расходы и на 30–40 % капитальные затраты; HNO_3 не загрязняется серной кислотой, а атмосфера вокруг завода – туманом серной кислоты. Недостаток этого метода – большой расход греющего пара.

Получение концентрированной азотной кислоты прямым синтезом

Получение HNO_3 концентрацией выше 60–70 % из разбавленных нитрозных газов, как мы видели, затруднительно.

Из жидкой четырехокси азота, воды и газообразного кислорода можно получить высококонцентрированную HNO_3 по реакции

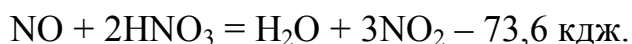


Реакция осуществляется под давлением 50 ата и при температуре 60–80° С, N_2O_4 подается с избытком против стехиометрического соотношения. Для процесса требуется чистая N_2O_4 , которую нужно выделить из нитрозных газов. Это осуществляется либо конденсацией ее из газовой смеси при –10° С (давление 5–10 ата) либо абсорбцией NO_2 на холоду из газовой смеси концентрированной азотной кислоты с последующим выделением ее при нагревании в виде чистой, 100 %-ной N_2O_4 .

Из уравнения видно, что для получения 100 %-ной кислоты на моль NO требуется 0,5 моля воды, что составляет около $\frac{1}{3}$ воды, имеющейся в нитрозных газах после окисления NH_3 . Поэтому из нитрозных газов по выходе из котла-утилизатора охлаждением отводят около $\frac{2}{3}$ воды в виде конденсата. Эту операцию производят быстро (в скоростных холодильниках), для того, чтобы NO не успела окислиться до NO_2 , в значительной степени (так как NO_2 , взаимодействуя с водой, образует HNO_3 и будет выведена с конденсатом, что приводит к потерям в производстве).

К особенностям производства относится метод окисления NO в NO_2 . Окисление осуществляется в две ступени. Первая ступень проводится в окислительных башнях в газовой фазе, как обычно. При этом достигается степень окисления 93–94 %, если процесс протекает при атмосферном, и 96–97 % при повышенном давлении.

Вторая ступень окисления NO осуществляется концентрированной HNO_3 по реакции



На рис. 42 схематически изображен процесс получения концентрированной HNO_3 синтезом под давлением.

Окислы азота, полученные окислением NH_3 , после котла-утилизатора проходят теплообменник для подогрева выхлопных газов, теплообменник для подогрева воздуха и скоростной холодильник, где отделяются $\frac{2}{3}$ реакционной воды в виде 2–3 %-ной HNO_3 . Затем газы идут в холодильник-конденсатор 1, где охлаждаются до 20–40° С, причем конденсат в нем представляет собой 25 %-ную HNO_3 и собирается в сборник 15. Этот конденсат используется в данном производстве, а 3 %-ная HNO_3 выводится из цикла и не участвует в производстве концентрированной HNO_3 . Затем газы сжимаются турбокомпрессором 2 до 6 ата (при этом они разогреваются) и поступают в

холодильник 3, где частично окисляются и охлаждаются до 60°C ; затем они идут в окислительную колонну 4. Нижняя часть последней орошается азотной кислотой концентрации 58–62 %, которая не поглощает окислов азота. Кислота охлаждается водой, протекающей по змеевикам, расположенным на тарелках колонны, и, охлаждая газ, отводит таким образом тепло окисления NO в NO_2 . Окончательное окисление NO производится концентрированной 98 %-ной HNO_3 в верхней части колонны-доокислителя 5.

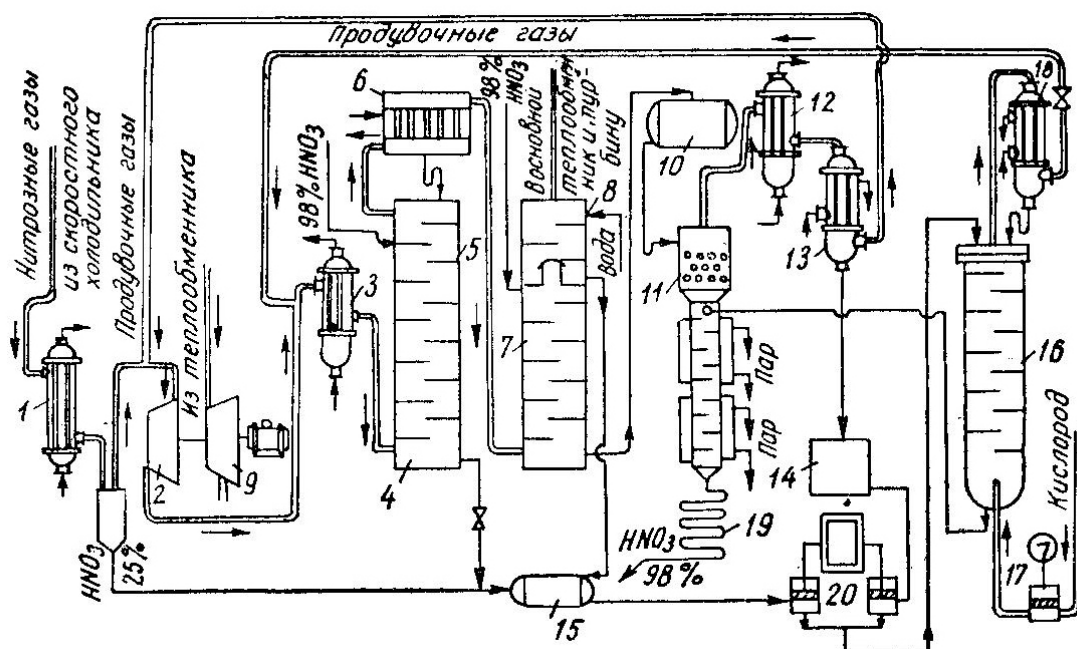


Рис. 42. Схема получения концентрированной азотной кислоты синтезом под давлением.

Газ охлаждается до 0°C в холодильнике 6 холодным рассолом. После этого нитрозные газы проходят нитроолеумную колонну 7 и промывную башню 8. Колонна 7 орошается 98%-ной HNO_3 , которая поглощает из газа NO_2 и образует нитроолеум (при 6 атм и -10°C в 98%-ной HNO_3 растворяется до 36 вес. % N_2O_4). Промывная башня 8 орошается водой, которая, поглощая окислы азота, превращается в разбавленную азотную кислоту. Выхлопные газы через основной теплообменник, где они нагреваются за счет тепла газов из контактного аппарата, попадают в газовую турбину 9, где рекуперируется энергия, затраченная на сжатие газов, и далее идут на выхлоп.

Полученный в 7 нитроолеум направляется через сборник 10 в отбелочную колонну 11. Здесь жидкость нагревается и из нее десорбируется N_2O_4 .

Выделившиеся окислы азота поступают в водяной холодильник 12 и рассольный холодильник 13, где конденсируются. Полученная жидкая четырехокись азота собирается в мешалке 14. Остатки газа засасываются турбокомпрессором 2.

Разбавленная азотная кислота из холодильника-конденсатора 1, окислительной колонны 4 и промывной колонны 8 поступает в сборник 15, а жидкая четырехокись азота из 14 и разбавленная азотная кислота из 15 в определенном соотношении подаются насосом 20 в автоклав 16, куда нагнетается компрессором 17 сжатый до 50 ата кислород. Продувочные газы

проходят дефлегматор 18 и вместе с нитрозными газами поступают в холодильник 3.

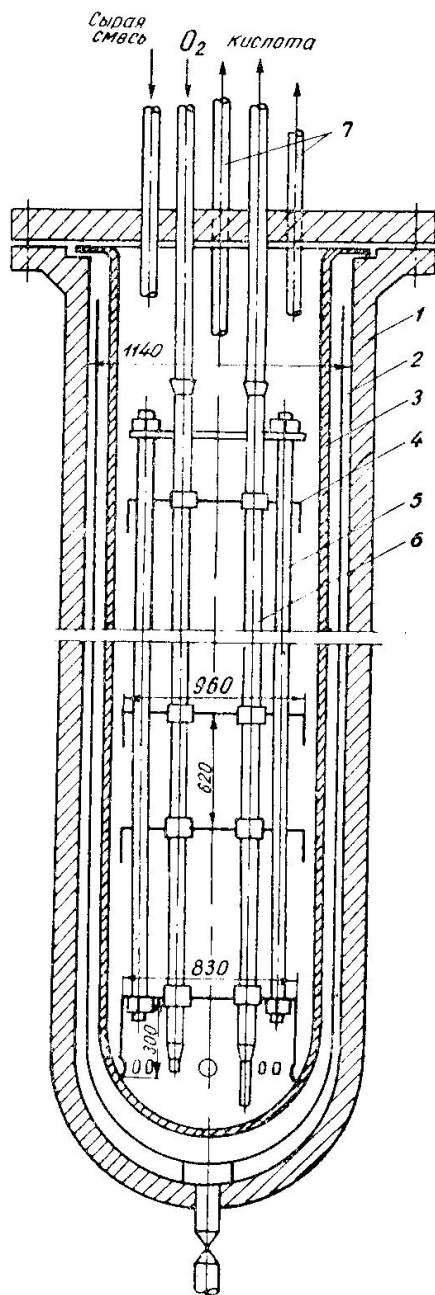


Рис. 43. Автоклав для прямого синтеза азотной кислоты:

1 – корпус автоклава; 2 – защитный стакан; 3 – реакционный стакан; 4 – ситчатые тарелки; 5 – распорные штанги; 6 – чехольные трубы (каналы); 7 – переливные трубы.

Полученная в автоклаве смесь концентрированной азотной кислоты с растворенной в ней двуокисью азота подается в среднюю часть отбелочной колонны 11. Отбеленная концентрированная азотная кислота проходит холодильник 19, откуда направляется как готовый продукт на склад; часть ее поступает в холодильник 6, доокислитель 5, а также после дополнительного охлаждения в поглотительную колонну 7.

Автоклав периодического действия состоит из толстостенного стального цилиндра, в который вставлены два стакана из чистого алюминия (99,8 % Al). В

настоящее время входят в употребление автоклавы непрерывного действия с колпачковыми или ситчатыми барботажными тарелками. На рис. 48 показан разрез автоклава с колпачковыми тарелками. В нем имеются девять тарелок диаметром 830 мм, расположенные на расстоянии 620 мм друг от друга; тарелка имеет 900 отверстий, $d = 2$ мм.

Кислород подается на нижнюю тарелку под давлением 50 атм, смесь кислот – сверху; готовая продукция отводится по трубе, опущенной до дна реакционного стакана.

Производительность описанного автоклава в три-пять раз больше производительности аппарата периодического действия. Расходные коэффициенты на 1 т концентрированной HNO_3 , составляют: аммиак – 0,294 т, кислород – 140 м^3 , вода – 190 м^3 , холод – 400000 кал, электроэнергия – 270 квт · ч, платина – 0,06 г; при этом получается 0,2 т пара.

Прогрессивным направлением в производстве HNO_3 является применение газовой турбины для регенерации энергии из горячих нитрозных газов; таким путем удастся свести расход электроэнергии до минимума и даже получать HNO_3 без дополнительной затраты энергии.

ПРОИЗВОДСТВО УДОБРЕНИЙ

Значение удобрений для сельского хозяйства очень велико. Они должны восполнить недостаток полезных элементов в почве. Для интенсификации земледелия в почву вносят естественные (торф, навоз и др.) и искусственные минеральные удобрения, главным образом азотные, фосфорные и калийные, а также микроудобрения, которые применяются в малых количествах, например бораты, соли меди и др.

По сообщению ЦСУ СССР, в 1967 г. произведено 40,1 млн. т (в условных единицах) искусственных удобрений, что составляет 112 % к 1966 году. Согласно Директивам XXIII съезда КПСС по пятилетнему плану развития народного хозяйства СССР на 1966–1970 гг., предстоит довести производство минеральных удобрений в 1970 г. до 70–80 млн. т, в том числе азотных удобрений до 30,2, фосфорных до 26,7, калийных до 15,5, фосфоритной муки до 7,4 и борных до 0,2 млн. т. Кроме того, для известкования кислых почв нужно производить около 20 млн. т извести в год.

Если удобрение содержит один полезный элемент, оно называется простым или однокомпонентным, два – двойным, двусторонним, и более – тройным, полным, многокомпонентным, комплексным. Удобрения оцениваются по концентрации в них полезных веществ P_2O_5 , N_2 и K_2O . В зависимости от того, входят ли компоненты в одну молекулу или в несколько, удобрения называются сложными, например KNO_3 или смешанным и, например $KCl + (NH_4)_2SO_4$.

Таблица 19

Название	Основные составляющие	Общее содержание P_2O_5 , %
Суперфосфат	$Ca(H_2PO_4)_2$, $CaSO_4$	14–20
Двойной суперфосфат	$Ca(H_2PO_4)_2$	45–52
Преципитат	$CaHPO_4$	30–36
Томасшлак	$4CaO \cdot P_2O_5$ и силикаты Ca, Mg	14–18
Термофосфат	$2CaO \cdot Na_2O \cdot P_2O_5$, $CaSiO_3$	24–32
Фосфоритная мука	$3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$	18–20
Костяная зола	$Ca_3(PO_4)_2$	36–39

1. Фосфорные удобрения

Эти удобрения вошли в практику еще в первой половине XIX века. Фосфорные удобрения (табл. 19) бывают нескольких видов.

Кроме этих удобрений, производятся еще фосфаты аммония (аммофосы), калия, натрия и кальция. Отметим, что фосфаты, фосфорная кислота и фосфор широко применяются в других областях народного хозяйства (рис. 74).

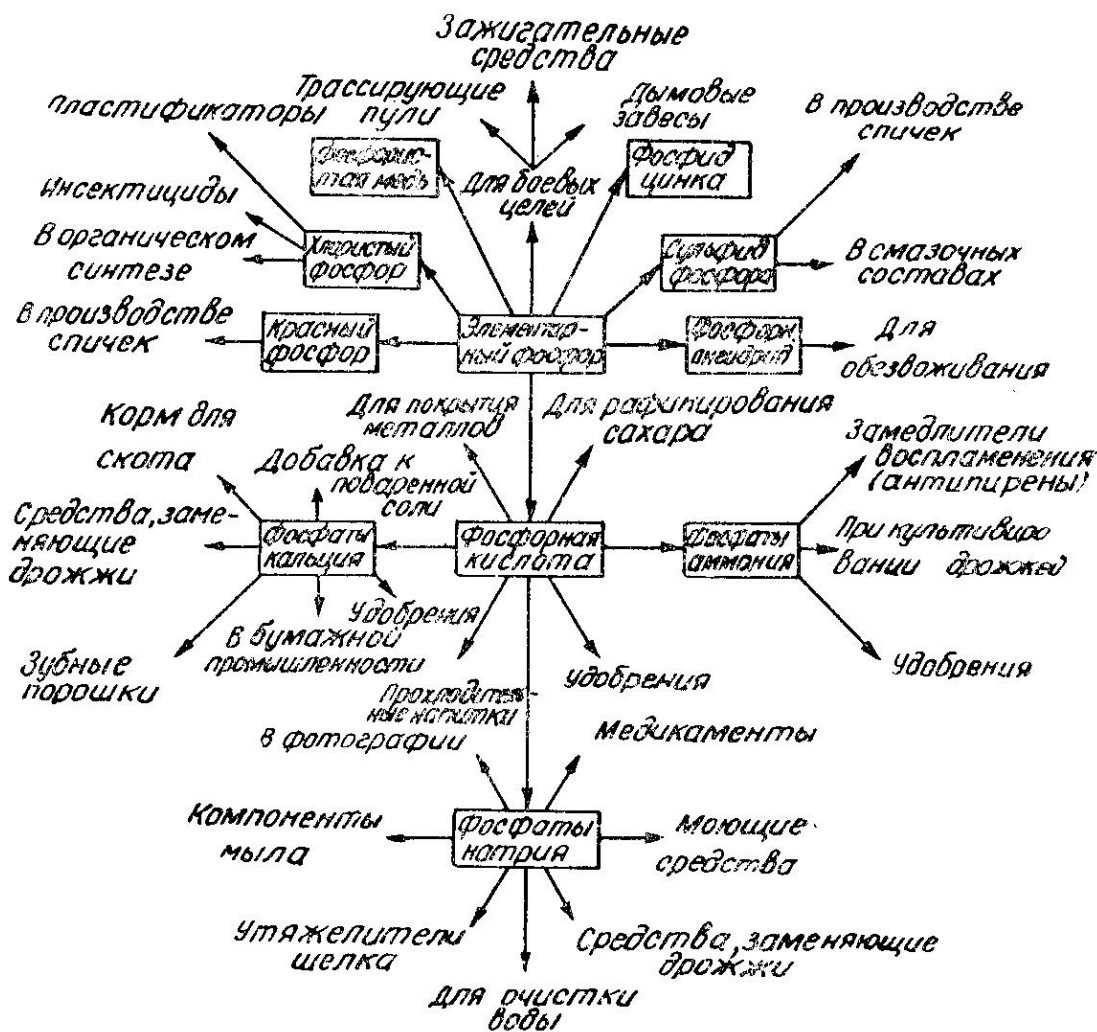


Рис. 74. Применение фосфора и его соединений.

Сырье

Сырьем для производства фосфорных удобрений являются природные фосфаты – фосфориты и апатиты, состоящие в основном из трехкальциевого ортофосфата $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Крупные залежи фосфоритов находятся в СССР (Актюбинское, Егорьевское, Вятское, Воскресенское, Кара-Таусское и др.), а также в Северной Африке, США и других странах.

Залежи фосфоритов бывают осадочного или органического происхождения. Примесями фосфоритов являются кальциты CaCO_3 , доломиты $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, силикаты и другие минералы.

В процессе обогащения эти примеси следует удалять; наиболее вредными окислами являются полуморные R_2O_3 (Al_2O_3 и Fe_2O_3), затрудняющие переработку сырья в удобрение.

Большое значение имеют фторапатиты $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ или сокращенно $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$. Они являются изверженными породами и имеют кристаллическое строение. Огромные количества фторапатитов залегают на Кольском полуострове вместе с нефелином (щелочной алюмосиликат $[(\text{Na}, \text{K})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2] \cdot n\text{SiO}_2$) и другими минералами. Апатиты стали применяться у нас с 1926 г., когда под руководством С. М. Кирова была организована добыча руды и ее обогащение на флотационной фабрике в г.

Кировске.

Большое значение имеет комплексность этих руд, дающая возможность получать важные для народного хозяйства вещества. Для разделения апатитонефелиновой руды применяется флотация. При этом получается апатитовый концентрат, содержащий примерно 39,5 % P_2O_5 , и нефелиновые хвосты.

Обогащению подвергаются фосфориты и апатиты и других месторождений.

Виды фосфорных удобрений. Фосфор, содержащийся в природных фосфатах, очень медленно усваивается растениями, так как нерастворим в воде и мало растворим в слабых органических кислотах почвы. Тем не менее, тонкоизмельченная фосфоритная мука применяется в качестве длительно действующего удобрения, особенно на кислых почвах.

Из фосфорных удобрений группа, содержащая однокальциевый фосфат $Ca(H_2PO_4)_2$ – суперфосфаты, растворима в воде и наиболее эффективна («водорастворимая форма P_2O_5 »), Менее эффективна группа удобрений, растворимых в 2 % растворе лимонной кислоты или в аммиачном растворе цитрата аммония, к ней относятся удобрения, содержащие дикальциевый фосфат $CaHPO_4$, термофосфаты и др. Эти удобрения нерастворимы в воде, но растворяются в органических кислотах почвы («лимоннорастворимая» и «цитратнорастворимая форма P_2O_5 »). Эти формы называются усвояемыми. Фосфорные удобрения оцениваются по содержанию P_2O_5 , – водорастворимой и усвояемых форм P_2O_5 .

Методы переработки природных фосфатов разнообразны. К ним относятся:

1. Разложение минеральными кислотами: а) для получения водно- и цитратнорастворимых кислых солей; б) для получения фосфорной кислоты.

2. Термическая возгонка фосфора с последующим окислением и гидратацией для получения фосфорной кислоты.

3. Разложение соединения металлов I и II группы при высокой температуре для получения удобрений с усвояемой формой P_2O_5 .

4. Гидротермическая обработка водяным паром при $1500^\circ C$ для удаления фтора.

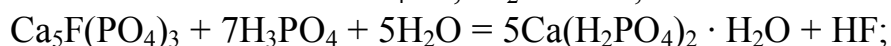
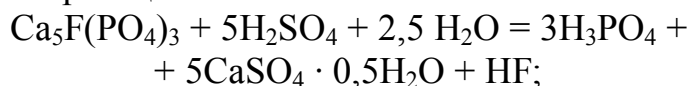
5. Прочие методы (обработка двуокисью углерода и др.).

Из перечисленных методов наибольшее значение имеют первый и второй.

Суперфосфат

Целью производства является превращение $Ca_3(PO_4)_2$ природного фосфата в усвояемую форму. Этого достигают, обрабатывая тонкоизмельченный фосфорит или апатитовый концентрат серной кислотой. Процесс протекает в две стадии: 1) при смешении муки с серной кислотой образуется фосфорная кислота и полугидрат сульфата кальция, 2) образовавшаяся фосфорная кислота, реагируя с трикальцийфосфатом сырья, дает гидрат монокальцийфосфата. Полугидрат сульфата кальция при этом превращается в ангидрит. В результате кристаллизации сульфата кальция и монокальцийфосфата вся масса затвердевает. Обе стадии процесса можно

изобразить следующими реакциями:



Примеси сырья: фториды, карбонаты, окислы железа, алюминия и др. также реагируют с серной кислотой. При разложении карбонатов выделяется CO_2 , создающая пористую структуру суперфосфата. Окислы и соли железа и алюминия, реагируя с фосфорной кислотой, образуют фосфаты Fe и Al, в которых P_2O_5 находятся в плохо усвояемой форме.

Разложение силикатов серной кислотой дает кремневую кислоту, образующую с выделяющимся HF : SiF_4 , а затем H_2SiF_6 . Последний уходит из сферы реакции, а CaSO_4 остается в продукте, поэтому концентрация P_2O_5 в суперфосфате меньше, чем в сырье. Так, из фосфоритов Кара-Тау (30 % P_2O_5) получается суперфосфат с 13–14 % P_2O_5 , а из апатитового концентрата (39,5 % P_2O_5) суперфосфат с 18–20 % P_2O_5 .

Применяемая серная кислота имеет концентрацию 65–68 % при расходе ее от 680 до 720 кг на 1 т сырья. Расчет ведется по данным анализа сырья, в соответствии со стехиометрическим соотношением для указанных выше реакций.

Для ускорения процесса серную кислоту берут обычно с избытком. Поэтому, а также в связи с тем, что фосфорная кислота не успевает до конца прореагировать с апатитом, в готовом продукте содержится свободная фосфорная кислота (5–5,5 %) и до 12 % воды.

Кроме химических процессов, в системе протекают и важные физические процессы. Удобрение должно быть рассыпчатым, без комков, не мажущимся, не гигроскопичным, не слеживающимся – тогда оно легко поддается рассеву на полях. Физические свойства суперфосфата ухудшаются с повышением содержания кислоты и влаги.

Очень важны условия, в которых осуществляется первичный процесс смешения фосфоритной муки и серной кислоты. Здесь играет роль тонина помола муки (не больше 15 % частиц размером более 0,15 мм), концентрация и температура (55°–70° С) серной кислоты, интенсивность и длительность перемешивания, конструкция аппарата. Все эти условия уточняются применительно к виду сырья. При выбранном режиме все показатели его должны соблюдаться очень строго. Этому способствует в значительной мере автоматизация контроля и регулирования процесса.

Правильную структуру суперфосфат получает в процессе созревания. При этом образуются сростки кристаллов $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, происходит схватывание суперфосфатного теста и затвердевание его в рыхлый конгломерат. Процессы дозревания суперфосфата продолжаются и на складе. Таким образом, технологический процесс производства суперфосфата состоит из следующих процессов: 1) смешение тонкоизмельченного порошка фосфоритной муки с серной кислотой, 2) созревание суперфосфата, 3) вырезка суперфосфата и 4) дозревание на складе.

На построенных ранее суперфосфатных заводах периодического процесса осуществляют модернизацию, заменяя аппараты периодического действия

непрерывными и т. д. Все новые заводы работают по непрерывному способу.

На рис. 75 показана схема непрерывного производства. Сырье – фосфатная мука (апатитовая или фосфоритная) с помощью ленточного транспортера 1 поступает в бункер 2, из которого через шнек 3, элеватор 4 и шнеки 5–6 идет в бункер дозатора 7 и на весовой ленточный дозатор 8.

Серная кислота насосом 14 подается из сборника 13 в мерник 15, где подогревается паром и в смесителе 16 смешивается с водой из бака 17. Пройдя сепаратор 18 (где отделяются окислы азота), кислотомер 19 (здесь определяется концентрация кислоты) и расходомер 20, кислота направляется в смеситель. Сюда же поступает сырье из дозатора 8; шнеком 9 избыток сырья ссыпается через 11–12 обратно в приемник элеватора 4. Смеситель непрерывного действия имеет три мешалки. Его работа в значительной степени определяет качество продукта. Важную роль играет то обстоятельство, что компоненты попадают в пульпу, где уже протекает процесс взаимодействия сырья с серной кислотой. Это мешает образованию корок на частицах сырья и ускоряет процесс. Смешение продолжается 5–7 мин, после чего пульпа идет в камеру непрерывного действия 21. Из камеры затвердевшая масса вырезается фрезером (каруселью) 22 и транспортером 23 подается к разбрасывателю 24, который направляет ее на склад. Здесь в течение 10–15 дней продолжается дозревание суперфосфата. За это время его несколько раз перелопачивают, а в конце смешивают с нейтрализующими добавками (костяная мука, фосфорит и др.).

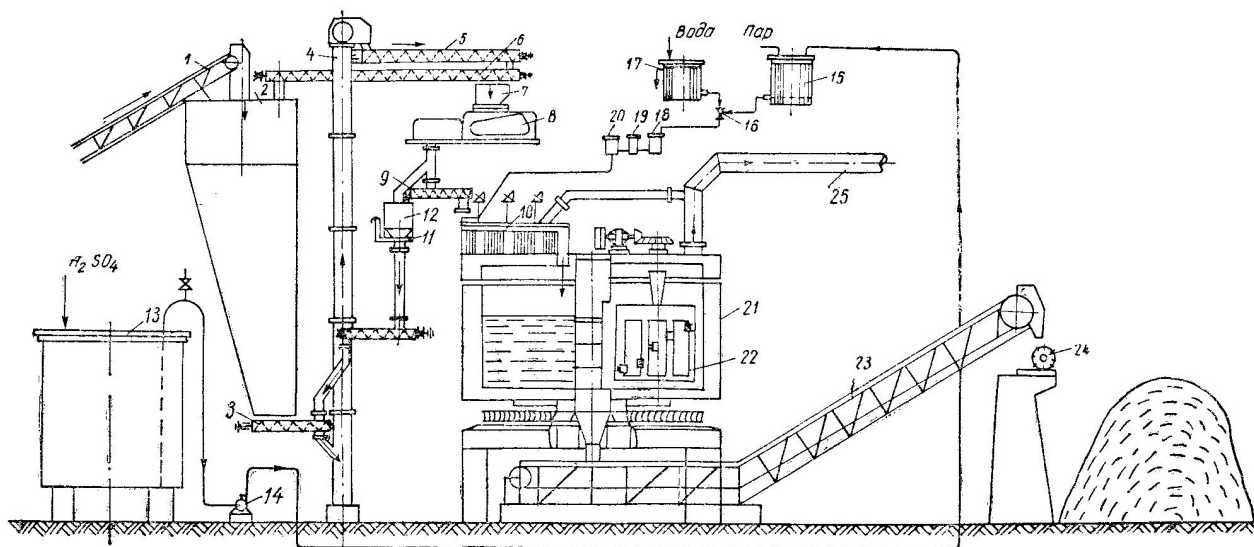


Рис. 75. Схема производства суперфосфата непрерывным способом.

Пары и газы, выделяющиеся при взаимодействии сырья с серной кислотой, отводятся из камеры по трубопроводу 25 на переработку.

В основном аппарате – камере сочетаются два процесса: созревание и вырезка (рис. 76). Аппарат состоит из железобетонного цилиндра 1 со стальным кожухом, выложенным изнутри диабазовыми плитками; цилиндр вращается на роликах, делая за 2–2,5 ч один оборот вокруг чугунной неподвижной трубы 2.

Камера покрыта неподвижной крышкой с подвешенной к ней вертикальной чугунной перегородкой 3, которая отделяет зону загрузки пульпы от зоны выгрузки продукта. Со стороны выгрузки имеется фрезер (карусель) 4 с ножами 5 для вырезки суперфосфата, фрезер делает восемь-десять оборотов в

минуту в направлении, противоположном вращению камеры. Из 6 подается смесь фосфатной муки и серной кислоты, которая во время вращения камеры схватывается, твердеет и подходит к фрезе; вырезанный продукт по трубе направляется вниз, на транспортер, отводящий материал на склад. Эксцентрик 2 создает у стенки центральной трубы свободный объем для расширяющейся массы. Газы и пары через крышку отсасываются вентилятором.

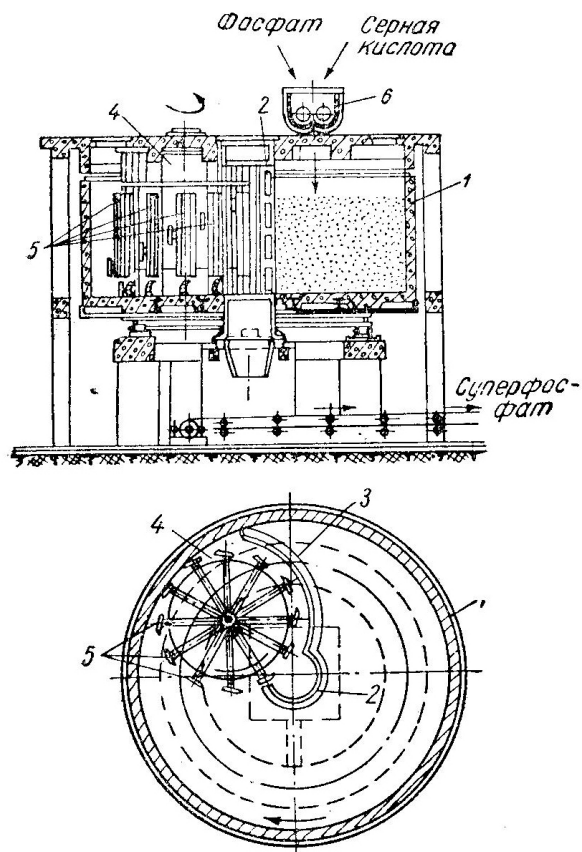
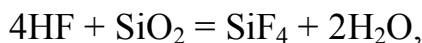


Рис. 76. Суперфосфатная камера непрерывного действия.

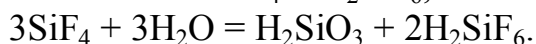
При размерах камеры $L = 7,1$ м и $H = 2,5$ м производительность при одном обороте за 2,5 ч составляет 30 т продукта в час и больше.

На одну тонну экспедиционного суперфосфата расходуется 0,532 т апатитового концентрата и 0,362 т 100 %-ной H_2SO_4 . Прогресс в производстве суперфосфата, связанный с переходом на ускоренную и непрерывную работу, привел к значительной интенсификации производства: с 1 м³ камер при периодическом процессе получается 85 кг продукта в час, при ускорении перемешивания и вызревания – 364 кг, а при непрерывном способе – 820 кг и больше.

Использование отходов. Газы, содержащие 13–30 г/м³ фтора, уносят из камеры около 50 % фтора руды. Они отводятся в орошаемые водой абсорберы, где улавливаются фтористые соединения. HF реагирует с SiO_2 сырья, образуя SiF_4



SiF_4 претерпевает ряд превращений:



В результате реакций получают кремнефтористоводородная кислота

H_2SiF_6 и гидраты кремневой кислоты. При добавлении избытка NaCl осаждают плохо растворимый Na_2SiF_6 , его отфильтровывают, сушат и отправляют потребителям.

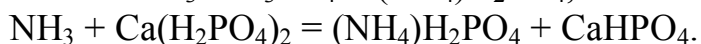
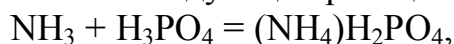
На тонну суперфосфата можно получать от 5 до 10 кг Na_2SiF_6 . Кремнефтористый натрий находит применение в производстве кислотоупорных цементов и эмалей, для борьбы с сельскохозяйственными вредителями и т. д.

Из фтористых газов можно получать также и чистые фтористые соли – фториды натрия, алюминия, магния, бора, криолит $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ и фторорганические соединения.

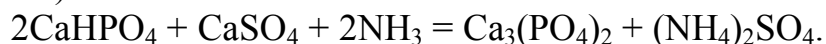
Получаемые в больших количествах нефелиновые хвосты, которые раньше выбрасывали, теперь используют.

Улучшение суперфосфата. Для уменьшения гигроскопичности и слеживаемости суперфосфата необходима снизить содержание в нем влаги и свободной кислоты. Для этого применяют различные нейтрализующие добавки – костяную муку или муку легко разлагаемых фосфоритов, молотый известняк и другие вещества, снижающие кислотность до 1–2,5 %. Сушка и грануляция также уменьшает влажность суперфосфата.

Иногда производят обработку суперфосфата аммиаком (аммонизация суперфосфата). При этом протекают следующие реакции:



Избыток NH_3 вреден, так как может вызвать ретроградацию (образование трикальций фосфата):



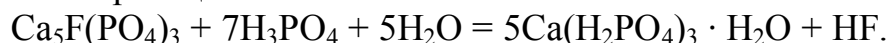
Аммонизация осуществляется во вращающемся барабане, где суперфосфат и аммиак идут прямоходом.

Грануляция суперфосфата. Большое значение имеет грануляция удобрений. Гранулированное удобрение меньше слеживается, легко и равномерно рассеивается в поле рядовыми сеялками, меньше теряется при загрузке, выгрузке, транспортировке и рассеивании, полнее используется растениями. Грануляция сопровождается сушкой, в связи с чем гранулы содержат меньше влаги и больше питательных веществ. Питательные элементы гранул переходят в почвенные растворы с меньшей скоростью и равномернее, поэтому действуют они дольше. Кроме того, при грануляции легко вводить добавки, уменьшающие кислотность, микроудобрения и др.

Процесс грануляции суперфосфата проводится так. Суперфосфат с нейтрализующей добавкой подается на вальцы для измельчения и смешения. Затем масса поступает в гранулятор – вращающийся барабан, где увлажненная до содержания примерно 16 % воды масса закатывается в гранулы, которые сушатся топочными газами при температуре не выше 85°C , во избежание образования мета- и пирофосфата. После охлаждения гранулы рассеиваются на фракции. Фракция размером 2–4 мм выдается как продукт.

Улучшенный описанными приемами суперфосфат является пеконцентрированным удобрением, так как в нем содержится всего около 20 % полезного P_2O_5 , прочее – балласт. Такой простой (одинарный) суперфосфат заменяют более концентрированными удобрениями.

Поскольку в суперфосфате основной балласт – это CaSO_4 , коренного улучшения можно достичь путем его удаления. Радикальным мероприятием является обработка природного фосфата фосфорной кислотой, действие которой протекает по реакции



Применяют также обработку фосфата соляной или азотной кислотой и смесями кислот: $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$; $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{CO}_3$.

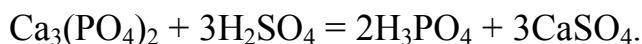
Обработка фосфорной кислотой дает удобрение, содержащее до 45–52 % P_2O_5 , т. е. в два–три раза больше, чем простой суперфосфат. Это так называемый двойной суперфосфат.

Для получения концентрированных удобрений нужна фосфорная кислота концентрацией от 20 до 55 % P_2O_5 . (Заметим, что 100 % H_3PO_4 соответствуют 72,6 % P_2O_5).

Производство фосфорной кислоты

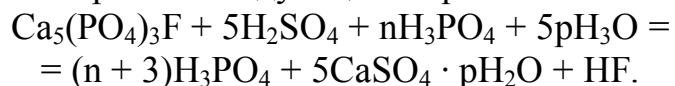
Производство фосфорной кислоты осуществляется двумя методами: взаимодействием фосфатного сырья с минеральными кислотами (экстракционный способ) и гидратацией фосфора, полученного термическим способом из того же сырья.

Экстракционная фосфорная кислота. Чаще всего для получения фосфорной кислоты фосфорит экстрагируют серной кислотой. При этом протекает реакция



Важна степень гидратации CaSO_4 и характер его кристаллов, находящиеся в прямой зависимости от условий процесса – температуры, концентрации кислоты, отношения Т : Ж. Сернокислый кальций может выпасть в виде $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (дигидратный процесс) при 70–80° С и концентрации кислоты 27–35 %, в виде $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (полугидратный процесс) при 85–95° С и концентрации 35–40 % P_2O_5 и в виде CaSO_4 (ангидритный процесс) при 100–105° С и концентрации выше 45 % P_2O_5 .

Наиболее освоенным является дигидратный процесс, в результате которого получается фосфорная кислота меньшей концентрации, но образовавшиеся кристаллы гипса отличаются большей крупностью, легче фильтруются и лучше промываются. Так как вместе с H_2SO_4 циркулирует H_3PO_4 , процесс можно изобразить следующим образом:



Коэффициент p , как указано, в зависимости от условий, равен 0, 0,5 или 2.

На рис. 77 дана схема этого производства. Как видно из этой схемы, фосфоритная мука через дозатор непрерывно подается и первый из основных экстракторов. Сюда же из второго смесителя поступает циркулирующая и содержащая фосфорную кислоту пульпа из третьего экстрактора, а также 75–93 %-ная H_2SO_4 (через правый дозатор) и промывные воды (через левый дозатор) из второй зоны трехсекционного ленточного фильтра; отношение Ж : Т в реагирующей пульпе поддерживается равным 3 : 1 или 3,5 : 1.

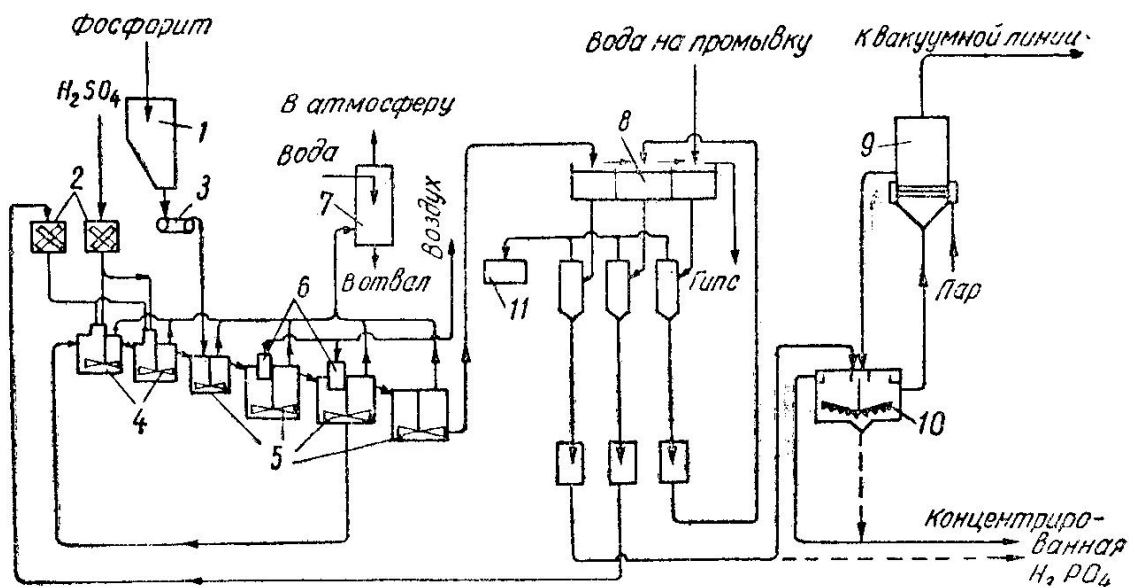


Рис. 77. Схема производства фосфорной кислоты экстракционным способом.

1 – бункер фосфоритной муки; 2 – питатели серной и рециркуляционной фосфорной кислоты; 3 – питатель муки; 4 – предварительные смесители кислот и циркулирующей суспензии (пульпы) из 5; 5 – основные экстракторы; 6 – холодильники; 7 – промыватель газа из экстрактора; 8 – вакуум-фильтр; 9 – вакуум-выпарной аппарат; 10 – сгуститель шлама; 11 – сепаратор.

Экстракторы снабжены перетоками, мешалками, отводами для выделяющихся газов (HF , CO_2 и др.). В них подают воздух для перемешивания и охлаждения, чтобы обеспечить получение хорошо фильтруемых кристаллов гипса. Стекающий из секции 1 фильтра раствор H_3PO_4 уходит как продукт, а осадок (фосфогипс) промывается в следующих секциях и удаляется в отход. Часть полученной кислоты после осветления в отстойнике может поступать на выпаривание в вакуум-выпарной аппарат, где получается кислота, имеющая концентрацию 55–65 % P_2O_5 .

Находят применение также концентраторы, аналогичные употребляемым при упаривании серной кислоты: барабанные и погружного горения. Выход H_3PO_4 доходит до 94–96 %. На 1 т P_2O_5 получается 1,3–1,6 т отхода – фосфогипса. Фосфогипс можно применять как строительный материал, для производства $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и т. д.

Фосфорная кислота, особенно горячая, сильно корродирует обычные конструкционные материалы, используемые в химической промышленности.

Ввиду того, что фосфорная кислота разрушает не только металлические, но и силикатные материалы, приходится применять специальные стали, свинец и др. Так, выпарные аппараты изготавливаются из нержавеющей стали; материалом для баков часто служит дерево, выложенное свинцом; экстракторы делают из стали, футерованные кислотостойкими диабазовыми или керамическими плитами на полиизобутилене, углеродистые (карбейт, антегмит), используются также резина и различные пластмассы. Лента вакуум-фильтра выполняется из резины с прокладками из синтетической ткани (лавсан, анид и др.).

В заключение добавим, что для получения чистой экстракционной фосфорной кислоты следует удалить примеси, имеющиеся в природных фосфатах. К примесям относятся соединения, редких элементов цериевой группы, лантанидов, ванадия, урана, которые можно выделить и использовать. Получение фосфора электротермическим методом и фосфорной кислоты из него описаны далее.

Концентрированные фосфорные удобрения

Двойной суперфосфат. На рис. 78 приводится схема производства по проточному методу. Согласно этой схеме измельченный фосфорит (или апатит) и фосфорная кислота подаются в два последовательных реактора, обогреваемых паром; отсюда масса (пульпа) поступает в смеситель-гранулятор, где она смешивается с возвратом (ретуром) и проходит в сушильный барабан, обогреваемый топочными газами; из полученных в сушильном барабане гранул на грохоте выделяется фракция (размером от 0,5 до 4 мм), которая после нейтрализации известняком направляется на склад готовой продукции.

Усложнение схемы заключается в том, что двойной грохот 4 делит материал на три фракции: среднюю, мелкую (меньше 0,5 мм) и грубую (больше 4 мм), причем последняя доизмельчается в дробилке 9 и вместе с мелкой и частично средней фракцией составляет ретур, возвращаемый в смеситель-гранулятор 2. По этой схеме длительное дозревание в камере или на складе заменено сушкой; можно употреблять даже экстракционную или немного более концентрированную фосфорную кислоту (25–35 % P_2O_5) вместо термической.

При использовании $H_3PO_4 + H_2SO_4$ образуется обогащенный суперфосфат, содержащий P_2O_5 в количестве, среднем между его содержанием в простом и двойном суперфосфате.

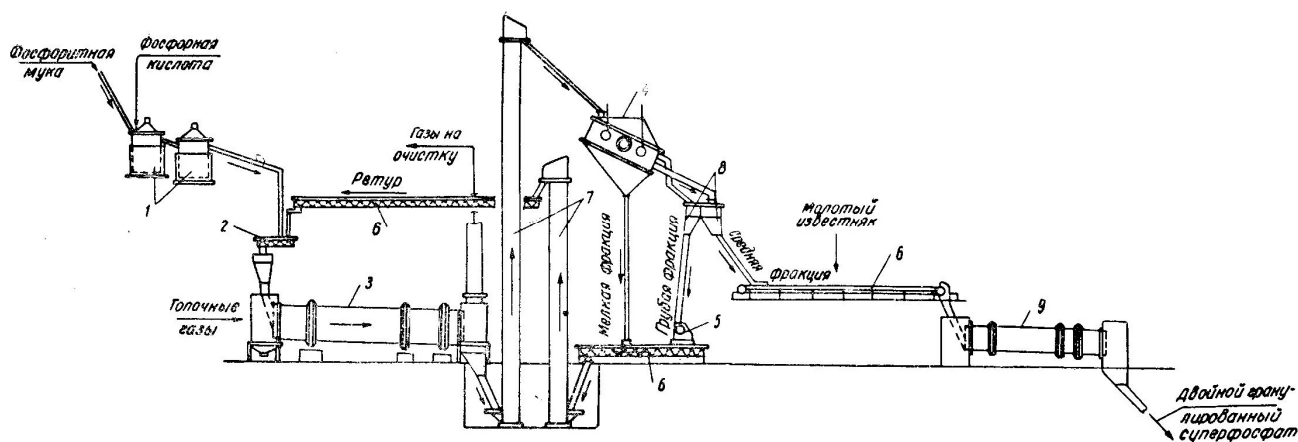


Рис. 78. Схема производства двойного суперфосфата.

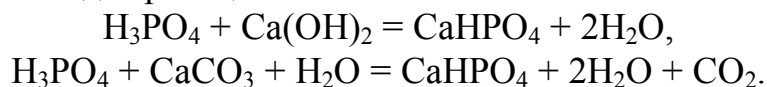
1 – реакторы; 2 – смеситель-гранулятор; 3 – сушильный барабан; 4 – грохот; 5 – дробилка; 6 – шнеки; 7 – элеваторы; 8 – бункеры; 9 – нейтрализационный барабан.

Преципитат. Преципитат представляет собой дигидрат дикальцийфосфата $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$. Если при получении его используется экстракционная фосфорная кислота, он содержит до 35 % цитратнорастворимого P_2O_5 . Если же термическая кислота, – до 41 % P_2O_5 .

Процесс получения преципитата заключается в нейтрализации H_3PO_4

известковым молоком или измельченным известняком.

При этом происходят реакции:



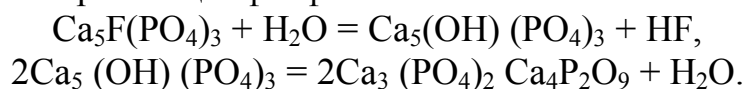
Процесс осуществляют в реакторах, куда компоненты добавляют небольшими порциями при усиленном перемешивании, чтобы избежать покрытия зерен пленкой. Осадок $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ отделяют на вакуум-фильтре, сушат и подают на склад. Тем же способом готовят и кормовой преципитат, с той разницей, что сначала дают выпасть части осадков, содержащей примеси сырья, а затем уже остальному преципитату, который имеет очень небольшое количество примесей.

Аммофосы. Моноаммонийфосфат $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$, диаммонийфосфат $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и триаммонийфосфат $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, как аммонийные соли фосфорной кислоты (аммофосы), получают, нейтрализуя H_3PO_4 аммиаком. $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ для удобрений не применяется, так как он легко разлагается с выделением NH_3 .

Процесс приготовления диаммофоса протекает в ряде реакторов с мешалками. Суспензия (пульпа) из последнего реактора смешивается с уже высушенным аммофосом, идет в барабанную сушилку, гранулируется и отправляется потребителю. Продукт содержит 48–55 % P_2O_5 и 11–13 % NH_3 . Аммофос можно получать также в результате взаимодействия распыленной фосфорной кислоты и газообразного NH_3 . Диаммофос применяется при производстве смешанных удобрений.

В последнее время аммофосы получают при улавливании аммиака и на коксобензольных заводах, заменяя серную кислоту фосфорной.

Термофосфаты. Чтобы обойтись без серной кислоты и получать удобрения из фосфатов с хорошими физическими свойствами, прибегают к прокаливанию сырья при 1200–1600° С с добавками или без них. Если прокалывать сырье в присутствии паров воды, получают обесфторенные фосфаты, которые могут применяться как удобрения, они не ядовиты и добавляются в корм скоту. Процесс протекает в две фазы – сначала получается гидроксилapatит, а потом растворимые в лимонной кислоте α -трикальцийфосфат и тетракальцийфосфат:



Добавление песка при высокой температуре способствует разрушению кристаллической решетки фторапатита, приводя к образованию фаз переменного состава – силикофосфатов, например, по реакции



Описанный процесс осуществлен в СССР. Апатитовый концентрат с 2 % SiO_2 обжигается во вращающихся печах при 1420–1460° С. В газовой фазе должно быть 10–12 об. % H_2O .

Часто для получения термофосфатов осуществляют совместное прокаливание природных фосфатов в смеси с солями или рудами щелочных и щелочноземельных металлов, причем процесс ведут либо до спекания, либо до получения плавленного продукта. Таким образом, готовят, например, плавленные магниезиальные или кальциймагниезиальные фосфаты с применением оливина

((Mg, Fe)₂SiO₄), серпентина (3MgO · 2SiO₂ · 2H₂O) и других минералов. Весь процесс заключается в измельчении сырья, дозировке составляющих ингредиентов, смешении и прокаливании шихты с последующим охлаждением и помолом продукта. Основные аппараты представляют собой печи с обогревом электроэнергией или топочными газами.

Таким путем удастся получить термофосфаты из фосфоритов Кара-Тау и природного сульфата натрия, имеющих в больших количествах в Средней Азии, где термофосфаты широко применяются в качестве удобрения для хлопка и других культур. К этой группе удобрений следует отнести отходы металлических заводов – шлаки. Так, томасовские шлаки содержат 15–20 % P₂O₅ в усвояемой форме. Процесс получения такого удобрения несложен: шлак после застывания измельчается.

2. Калийные удобрения

Калий и его соединения находят широкое применение не только в сельском хозяйстве. Соединения калия употребляются для получения калиевых солей, например бертолетовой соли, калийной селитры, едкого калия, калийсодержащего стекла, мыла, красок, фармацевтических препаратов, цианистого калия и т. д., металлический калий, получаемый из солей калия электролизом, используется в военном деле, в производстве синтетического каучука и др.

Калийные удобрения выпускаются в виде 1) KCl (50, 60 и 62 % K₂O), 2) K₂SO₄ (50 % K₂O), 3) смешанной калийной соли (30–40 % K₂O) и 4) калимагнезии (K₂SO₄ + MgSO₄) с содержанием не менее 17 % K₂O. (Заметим, что 100 % KCl соответствуют 62 % K₂O).

Сырье. Исходным веществом для получения соединений калия является хлористый калий и в меньшем количестве – сульфат калия. Некоторое значение имеют органические отбросы, из которых получают соли калия: зола стеблей подсолнечника, водоросли, отходы сахарных заводов и др.

В природных залежах соли калия смешаны с солями Na и других металлов, залегающих в виде хлоридов и сульфатов. Из многочисленных минералов наибольшее значение имеют карналлит KCl · MgCl₂ · 6H₂O, сильвинит KCl + NaCl (~ 12 % K₂O). В этих рудах в небольшом количестве содержатся MgBr₂; RbCl, CsCl, а также соединения йода, бора и др. Содержание K₂O колеблется от 9 до 20 %.

Наиболее богатые месторождения калийных солей находятся в СССР и Франции. Богатейший в мире Соликамский район находится на месте высохшего древнего Пермского моря. Соликамское месторождение калиевых солен было открыто в 1916 году. Большую роль в исследовании соликамских залежей и разработке метода их переработки сыграл академик С. Н. Курнаков. Вероятное содержание соли во всей толще Соликамского месторождения – свыше 10 млрд. тонн. В настоящее время калийные соли найдены также в Средней Азии, в Западной Украине и Белорусской ССР.

Производство KCl из сильвинита

Принцип выделения KCl из сильвинита $KCl + NaCl$ основан на том, что растворимость NaCl мало увеличивается с повышением температуры, а растворимость KCl – сильно. Приводим процентное содержание NaCl и KCl в растворах, насыщенных обеими солями при 25 и 100° С:

	NaCl	KCl
25°	20,4	11,15
100°	16,8	21,7

Как видно из этих данных, растворимость KCl при 25° С почти в два раза меньше, чем при 100° С, между тем как растворимость NaCl при 25° даже меньше, чем при 100° С. Поэтому если охлаждать до 25° С раствор, насыщенный при повышенной (100–103°) температуре обеими солями, то будет кристаллизоваться только KCl. Оставшийся маточный раствор, насыщенный NaCl, после подогрева можно снова использовать для растворения KCl из смеси его с NaCl. Поваренная соль в этих условиях более не растворяется.

Получение KCl из сильвинита сводится к следующим операциям: 1) измельчение сильвинита; 2) растворение KCl горячим раствором, циркулирующим в системе; 3) отделение осадка NaCl и др.; 4) охлаждение раствора для кристаллизации KCl; 5) отделение кристаллов от маточника; 6) промывка кристаллов; 7) сушка и 8) упаковка.

Щелок (маточник), полученный после отделения кристаллов KCl, направляют снова на выщелачивание новых порций сильвинита. Примеси, имеющиеся в сильвините, постепенно, после каждой операции выщелачивания, накапливаются в маточнике. Чтобы предотвратить их выпадение вместе с KCl, часть щелоков выводят из цикла, заменяя их водой или слабым раствором соли.

Растворение KCl из сильвинита (рис. 79) происходит в системе шнековых растворителей; полученный щелок отделяется от нерастворимого осадка отстаиванием и фильтрованием. Затем осветленный щелок охлаждается в многокорпусной вакуум-холодильной установке, в которой оборотный щелок нагревается; выпавшие кристаллы KCl отделяются в отстойнике, центрифугируются и сушатся в барабанной сушилке топочными газами.

Высушенный продукт содержит около 95 % KCl. Остаток, состоящий из 93–95 % NaCl и 5–7 % KCl, очищают от KCl с целью получения NaCl, используемого для переработки в соду и другие продукты. На рис. 80 представлен один из видов шнекового растворителя с двумя греющими камерами. Описанным способом извлекают 75–89 % KCl. На 1 т 95 %-ного KCl расходуется 5 т сильвинита (22 %-ного по KCl), 0,75 т пара, 30 квт · ч. энергии, 10 м³ воды и около 20 кг угля (7000 кал).

Можно получать KCl из сильвинита и без растворения – флотацией или гидросепарацией. Для флотации измельченный сырой сильвинит обрабатывают раствором, насыщенным KCl и NaCl при соотношении Т : Ж = 1 : 2 в присутствии специальных флотирующих агентов (алкилсульфаты натрия, сосновое масло и др.).

Кристаллы KCl всплывают, а кристаллы NaCl и другие примеси тонут. Степень извлечения KCl достигает при этом 92–97 %. KCl отделяют на центрифугах и сушат. Высушенная соль содержит 90–98 % KCl.

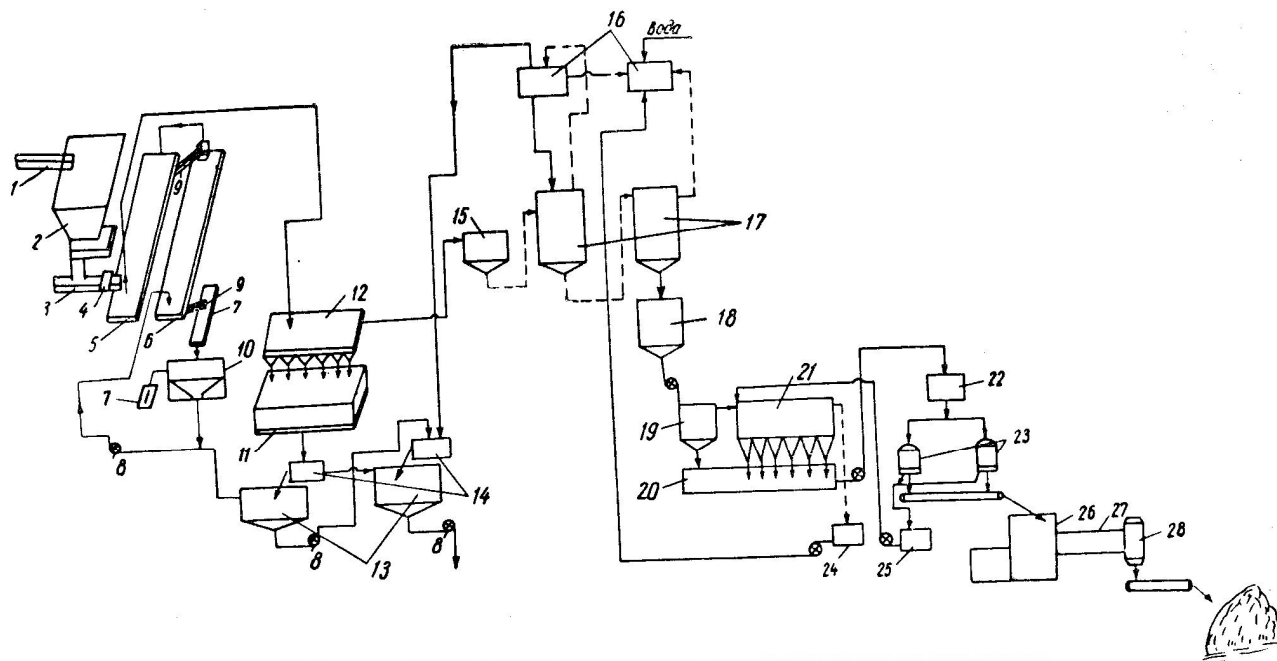


Рис. 79. Технологическая схема производства хлористого калия из сильвинита: 1 – ленточный транспортер измельченного сильвинита; 2 – бункер сильвинита; 3 – ленточный конвейер; 4 – весы автоматические; 5 – первый растворитель; 6 – второй растворитель; 7 – конвейер; 8 – насосы; 9 – наклонный элеватор; 10 – план-фильтр; 11 – мешалка глинистого шлама; 12 – шестиконусный сгуститель для глинистого шлама; 13 – сгуститель; 14 – бак с мешалкой; 15 – расходный бак; 16 – поверхностные конденсаторы; 17 – четырнадцатиступенчатый вакуум-кристаллизатор; 18 – бак; 19 – отстойник; 20 – емкость с мешалкой для кристаллов хлористого калия; 21 – шестиконусный сгуститель для кристаллов хлористого калия; 22 – бак с мешалкой; 23 – центрифуги для кристаллов хлористого калия; 24 – бак сгустителя; 25 – бак для центрифуг; 26 – топка сушильного барабана; 27 – сушильный барабан; 28 – выгрузная камера для сухого продукта.

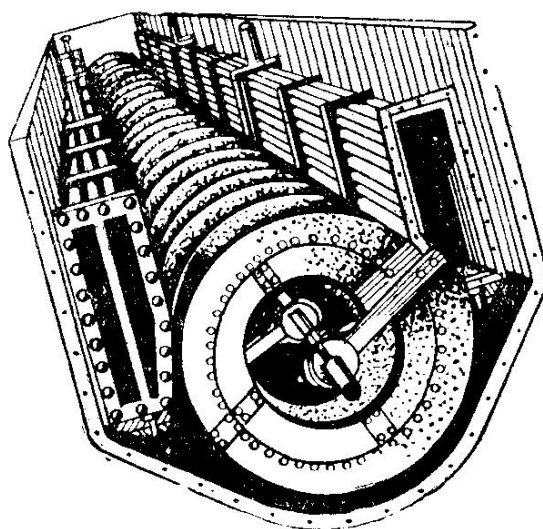
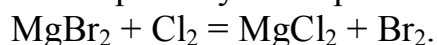


Рис. 80. Шнековый растворитель сильвинита.

Разделение хлоридов можно производить также по разнице удельных весов минералов, так как $d_{\text{NaCl}} = 2,17$, а $d_{\text{KCl}} = 1,98$. Процесс ведут следующим

образом. Смесь тонко измельченного сырого сильвинита помещают в жидкость, служащую разделительной средой. Процесс разделения кристаллов осуществляется в гидроциклонах, где под влиянием центробежной силы поток делится на две части. Одна часть, содержащая главным образом NaCl (хвосты), отбрасывается к периферии и выводится оттуда. Другая часть, содержащая KCl (концентрат), отводится из центральной части циклона.

Изложенным не исчерпывается проблема переработки солей Соликамского и других месторождений. Так, при переработке карналлита $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ можно выделить хлористый магний, который применяется в холодильном деле, в текстильной промышленности, цементной, для получения так называемого цемента Сореля. $MgCl_2$ и искусственный карналлит применяют для производства металлического магния. Кроме того, при обработке оборотных щелоков, содержащих бром в виде, например $MgBr_2$, можно действием газообразного хлора получать бром по реакции



При переработке руд прикарпатских месторождений, содержащих калимагнийсульфат $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$, можно разделить эти соли и путем дальнейшей их переработки получать, как и из KCl, любые соединения калия.

3. Азотные удобрения

Азотные удобрения играют большую роль в сельском хозяйстве. К ним относятся сульфат аммония (21 % N), аммиачная селитра (34,5 % N), аммиакаты на основе аммиачной селитры (40 % N), цианамид кальция (20 % N), мочевины (46 % N), а также аммиак (82 % N) и аммиачная вода (20 % N) и др. Кроме того, многие сложные удобрения содержат азотные соединения.

Аммиачная селитра

Для получения аммиачной селитры нейтрализуют аммиаком 45–50 %-ную HNO_3 :



Выделяющимся теплом нейтрализации пользуются для концентрирования раствора аммиачной селитры в специальных нейтрализаторах ИТН («использование тепла нейтрализации»); схема аппарата ИТН дана на рис. 81. Раствор NH_4NO_3 , образовавшийся при взаимодействии NH_3 и HNO_3 во внутреннем цилиндре, переливается через его верхний край в испарительную часть аппарата (пространство между внутренним цилиндром и наружными стенками аппарата), где упаривается за счет тепла реакции. При использовании 45 %-ной HNO_3 на 1 т NH_4NO_3 испаряется около 400 кг воды и получается раствор, содержащий 63 % NH_4NO_3 . Если применять 63 %-ную HNO_3 , то тепла реакции будет достаточно, чтобы полностью упарить раствор.

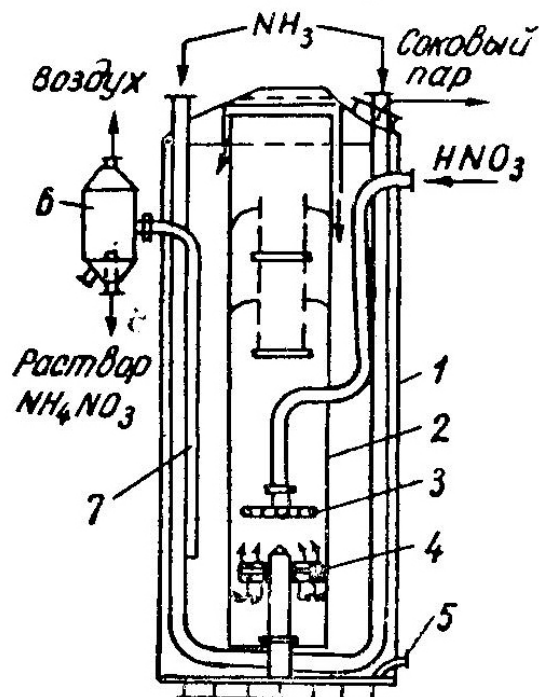


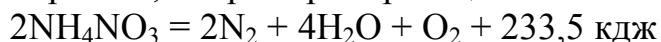
Рис. 81. Нейтрализационный аппарат ИТН:

1 – цилиндрический сосуд; 2 – внутренний цилиндр (реакционная камера); 3 – устройство для подачи азотной кислоты; 4 – то же для аммиака; 5 – штуцер для опорожнения аппарата; 6 – сепаратор; 7 – гидравлический затвор.

На рис. 82 представлена схема производства гранулированной аммиачной селитры из раствора, уходящего из установки нейтрализации. Применяют двух- или трехкорпусную схему упаривания, причем из последнего корпуса уходит расплавленный NH_4NO_3 концентрацией 92–94 % либо 97–98,5 %. В первом случае кристаллизацию осуществляют с использованием тепла кристаллизации для дополнительного испарения воды.

Кристаллизацию плава NH_4NO_3 проводят в различной аппаратуре. На многих заводах плав подается на вращающийся охлаждаемый изнутри водой барабан (холодильные вальцы), на поверхности которого плав застывает в кристаллы.

Кристаллизация плава осуществляется также в грануляционных башнях воздухом. Гранулированная селитра меньше слеживается и ее удобнее вносить в почву. К недостаткам аммиачной селитры относятся ее гигроскопичность и способность слеживаться. Кроме того, наблюдались случаи разложения аммиачной селитры со взрывом, например по реакции



(при детонации или попадании органических и других примесей). Для устранения этих недостатков аммиачную селитру получают из пяти возможных кристаллических форм, в наиболее устойчивой α -ромбической модификации, которая образуется при температуре ниже $+32,1^\circ \text{C}$. Она обладает наибольшим удельным весом – $1,725 \text{ г/см}^3$. Кроме того, чтобы предупредить слеживаемость, аммиачную селитру, высушенную до 0,5–1 % влаги, хранят в битуминизированных мешках. Применяется также припудривание селитры 2–3 % фосфоритной муки, гипса или каолина, введение добавок, понижающих

растворимость селитры $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

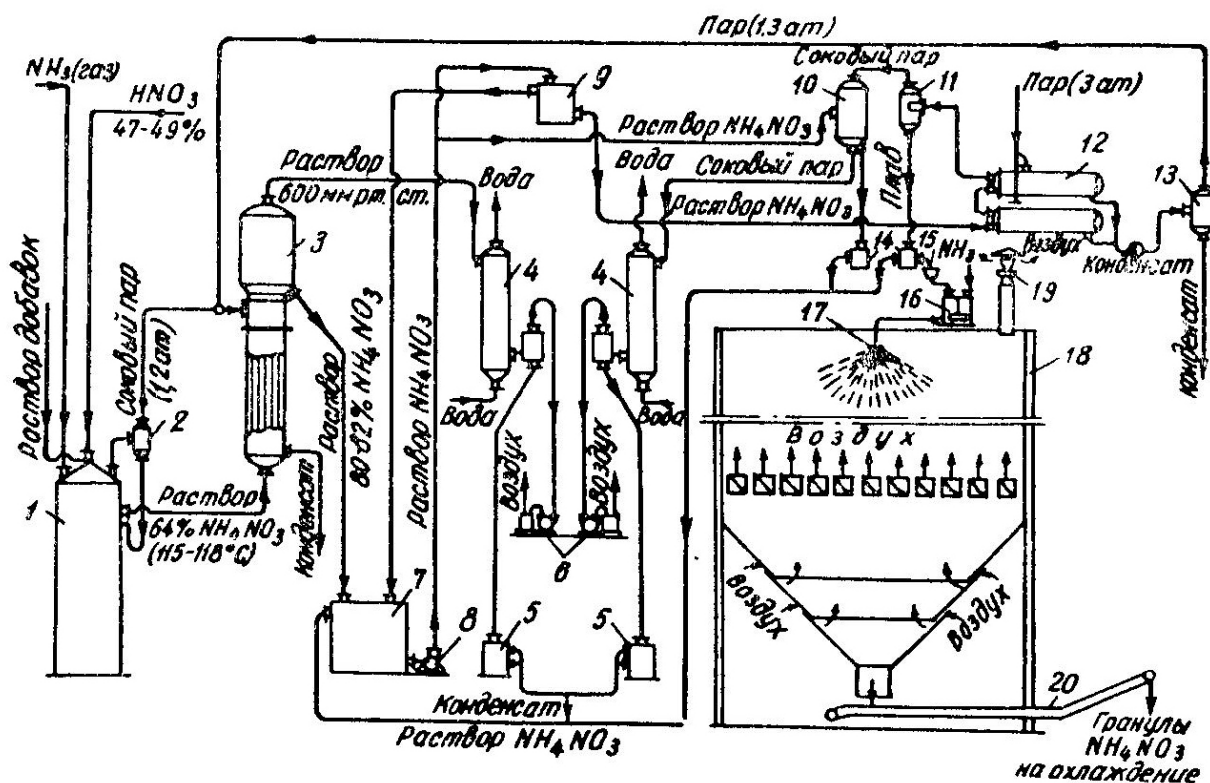


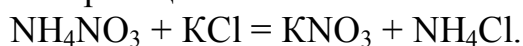
Рис. 82. Схема двухступенчатой выпарки растворов аммиачной селитры с грануляционной башней:

1 – нейтрализационный аппарат ИТН; 2 – брызгоуловитель; 3 – выпарной аппарат I ступени; 4 – поверхностные конденсаторы; 5 – барометрические ящики; 6 – вакуум-насосы; 7 – сборник раствора аммиачной селитры; 8 – центробежный насос; 9 – напорный бак; 10 – общий сепаратор; 11 – индивидуальный центробежный сепаратор; 12 – выпарной аппарат II ступени; 13 – расширитель парового конденсата; 14 – гидравлический затвор; 15 – желоб для плава; 16 – бак для плава; 17 – разбрызгиватель плава («корзина»); 18 – грануляционная башня; 19 – вентилятор; 20 – ленточный транспортер.

Взрываемость снижают добавкой стабилизаторов (мочевина, аммиак, карбонаты Ca и Mg , уротропин и др.).

Широко практикуется смешение аммиачной селитры с другими удобрениями и солями, в результате чего образуются менее гигроскопичные и меньше слеживающиеся двойные и тройные удобрения. В некоторых случаях компоненты взаимодействуют, например, при смешении NH_4NO_3 с $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ получается сульфонитрат аммония состава $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Это хорошее удобрение, содержащее до 27 % азота. Его можно получить также, нейтрализуя газообразным аммиаком смесь кислот $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NH}_3$.

Сплавление аммиачной селитры с известняком (60 % NH_4NO_3 и 40 % CaCO_3) дает хорошее удобрение – известково-аммиачную селитру. Применяется также удобрение, полученное сплавлением аммиачной селитры с фосфатом аммония. Калийно-аммиачную селитру получают из аммиачной селитры и хлористого калия по реакции

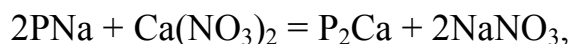


Продукты этой реакции почти не слеживаются. На базе нитрата аммония можно получить смешением или сплавлением компонентов сложные трехсторонние удобрения – нитрофоски: смешением нитрата аммония, фосфата аммония и хлористого калия. KNO_3 широко применяется в горном деле. Из нее готовят взрывчатые вещества – аммоналы, представляющие собой смесь аммиачной селитры и алюминиевого порошка, а аммониты (смесь селитры с органическими материалами).

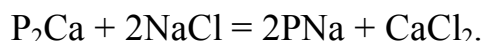
Нитрат натрия

Нитрат натрия, как известно, добывается из чилийской селитры. Большое распространение получили заводские способы производства его взаимодействием растворов NaCl или Na_2CO_3 с азотной кислотой или с окислами азота при щелочной абсорбции их.

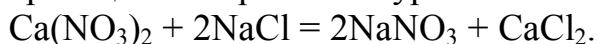
Остановимся на новом способе получения NaNO_3 методом катионного обмена через $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. В этом способе получение NaNO_3 происходит периодически, в одном аппарате. Сначала раствор $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ пропускают через катионит. При этом образуется нитрат натрия (I стадия). После насыщения катионита кальцием начинается II стадия – регенерация Na-катионита. Если обозначить Na-катионит через PNa, то реакцию первой стадии можно изобразить так:



а второй стадии –



Уравнение суммарной реакции изображается уравнением



Таким образом, процесс получения NaNO_3 по этому способу сводится к следующим операциям:

1) получение раствора $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; 2) пропускание этого раствора через Na-катионит; 3) регенерация Na-катионита; 4) кристаллизация NaNO_3 ; 5) отделение кристаллов; 6) сушка продукта.

Сульфат аммония

Сульфат аммония получают «мокрым» способом, а также «сухим» из аммиака и серной кислоты. Кроме того, он образуется из гипса и двуокиси углерода с аммиаком. Процесс нейтрализации протекает по реакции



При мокром способе газообразный аммиак вводят в раствор серной кислоты. Полученный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ упаривают, и соль выделяют кристаллизацией.

Сухой способ получения сернокислого аммония состоит во взаимодействии распыленной серной кислоты с газообразным аммиаком. Процесс осуществляется в камерах, где сверху разбрызгивается серная кислота, а снизу подается NH_3 ; в камере образуются мелкие, сухие, падающие на дно камеры кристаллы, так как за счет тепла реакции вся избыточная влага испаряется.

Продукт содержит около 0,1 % влаги и до 0,2 % свободной H_2SO_4 . Этот

способ мало распространен из-за значительной дисперсности и большого удельного объема продукта.

Сернокислый аммоний можно получить разложением суспензии гипса в воде аммиаком и двуокисью углерода по реакции



После отделения CaCO_3 фильтрат упаривают в вакуум-выпарных аппаратах. Выделяющиеся кристаллы отделяют на центрифуге и сушат.

В последнее время большие количества сульфата аммония получают из отходов производства капролактама. Так, в промежуточной стадии этого производства при нейтрализации серной кислоты, введенной с сульфатом гидроксиламина, аммиаком образуется раствор сульфата аммония. Так как в дальнейшем этот раствор не нужен, его упаривают; выпавшие кристаллы $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ отделяют на центрифуге, сушат и употребляют как удобрение самостоятельно или в смеси с другими.

4. Жидкие удобрения

Жидкие удобрения дешевле твердых в 1,5–2 раза, так как для их приготовления не требуется выполнение таких дорогостоящих операций, как упаривание, кристаллизация, сушка. Аппаратура для их производства и хранения проще. В США около 50 % сложных удобрений применяется в жидком виде.

Жидкие азотные удобрения – аммиакаты представляют собой растворы солей (нитратов аммония, кальция или мочевины и др.) в жидком аммиаке или аммиачной воде. Упругость NH_3 над этими растворами значительно ниже, чем над аммиаком. В табл. 20 приводится процентный состав трех аммиакатов.

Таблица 20

Компоненты	Аммиакаты		
	Первый	Второй	Третий
NH_3	14–17	23–26	18–20
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_4$	–	–	25–28
NH_4NO_3	64–67	33–56	27–30
H_2O	27–16	24–18	30–22
N	34–37,5	37,5–41	30,5–31,5

Эти аммиакаты характеризуются следующими данными: упругость аммиака при 40° С равна соответственно 0,1, 1,12 и 1 атм, температура выпадения осадка 9, –25 и –35° С.

Как видно из сказанного, первая смесь лучше других, так как упругость NH_3 составляет всего 0,1 атм и содержание азота в нем велико, но осадок выпадает уже при +9° С. В качестве удобрения можно применять также аммиак или аммиачную воду. Эти виды удобрений требуют применения специальных хранилищ.

5. Многосторонние удобрения

Разнообразные удобрения, содержащие несколько питательных

элементов, подразделяются на: 1) азотно-калийные, 2) фосфорно-калийные, 3) азотно-фосфорные и 4) азотно-фосфорно-калийные (полные удобрения).

Они получают чаще всего смешением различных удобрений – таким путем можно получить удобрения с любым отношением $N : P_2O_5 : K_2O$ (в зависимости от почвы, культуры и других условий).

Однако следует подчеркнуть, что нельзя смешивать любые удобрения, так как возможны потери питательных веществ. Если смешивать аммонийные соли (NH_4NO_3 , NH_4Cl и др.) с томасшлаком или термофосфатом, то CaO в них реагирует, например, так:



При этом азот уходит в атмосферу в виде NH_3 . Кроме того, при смешении с кислыми удобрениями следует давать нейтрализующие добавки. Обычно при смешении исходят из односторонних и сложных двойных, вследствие чего полученные удобрения называются сложно-смешанными, или комплексными.

Калийно-аммиачная селитра является азотнокалийным удобрением и производится смешением эквимолекулярных количеств NH_4NO_3 и KCl . Она содержит 16–16,5 % N и около 25 % K_2O . Для уменьшения гигроскопичности она должна выпускаться в гранулированном виде.

В виде сложного двойного удобрения применяется калиевая селитра KNO_3 , содержащая 13,5 % азота и 45,6 % окиси калия. KNO_3 применяется также в производстве черного (дымного) пороха, в пиротехнике, в стекольной и пищевой промышленности.

Его применяют в качестве компонента смешанных удобрений, например, с фосфорнокислым аммиаком. KNO_3 не гигроскопична и хорошо рассеивается.

KNO_3 готовится конверсионным способом при взаимодействии $NaNO_3$ и KCl в растворе при температуре около $100^\circ C$:

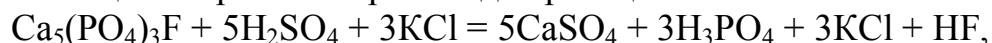


После отделения выпавших кристаллов $NaCl$ раствор охлаждается до $25\text{--}35^\circ C$; при этом осаждаются кристаллы KNO_3 , которые отделяются на центрифуге, сушатся и упаковываются. Маточный раствор возвращается в процесс.

KNO_3 можно также получать при щелочной абсорбции нитрозных газов в производстве азотной кислоты.

В качестве фосфорно-калийных удобрений предложены различные смешанные и сложные композиции. К смешанным можно отнести калийный суперфосфат, представляющий собой смесь суперфосфата с хлористый или сернокислым калием.

Заслуживает внимания упрощенная схема производства дегидратированного фосфорно-калийного удобрения из апатитового концентрата, серной кислоты и хлористого калия в аппаратуре суперфосфатного цеха. При этом происходит реакция



в результате которой образуется пульпа.

После затвердевания пульпы ее вырезают, смешивают с ретуром и сушат полученные гранулы при $300^\circ C$. При этом имеет место следующая реакция:



Полученное удобрение содержит 17–18 % P_2O_5 и 12–17 % K_2O ;

выделяющиеся при взаимодействии компонентов HF и HCl улавливаются.

К сложным удобрениям этой группы относятся фосфаты калия. Так, метафосфат KPO_3 , содержащий почти 100 % питательных веществ (39,9 % K_2O + 60,1 % P_2O_5), получают нейтрализацией ортофосфорной кислоты поташом и дегидратацией ортофосфата калия.

Большую группу двойных удобрений составляют азотнофосфорные (аммофосы), получаемые нейтрализацией аммиаком H_3PO_4 . Смесь аммофоса с сульфатом аммония – сульфоаммофос – содержит около 16,2 % усвояемой P_2O_5 и 18,3 % азота, причем фосфаты аммония состоят примерно из 75 % $(NH_4)H_2PO_4$ и 25 % $(NH_4)_2HPO_4$. Сульфоаммофос получается также нейтрализацией аммиаком смеси $H_2SO_4 + H_3PO_4$.

В технологии получения двойных и тройных удобрений наибольшее значение приобретают нитрофосфаты, получаемые взаимодействием фосфатов с азотной кислотой.

Азотнокислотная переработка фосфатов

Получение азотно-фосфатных и в особенности тройных азотно-фосфорно-калийных удобрений типа нитрофоски выгодно вести разложением природных фосфатов азотной кислотой вместо серной, так как при этом вместо иона SO_4^{2-} в систему вводится NO_3^- , содержащий полезный азот.

Основную реакцию, протекающую между апатитовой мукой и 50 %-ной HNO_3 , можно изобразить следующим уравнением:



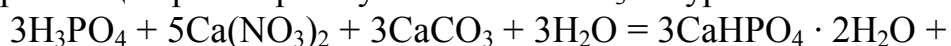
Реакция протекает при 45–60° С, и за 1½–2 часа в раствор переходит более 95 % P_2O_5 сырья. Небольшой осадок примесей, состоящий преимущественно из силикатов, отделяют отстаиванием или фильтрованием. Фтористые соединения выводятся, как обычно, в виде Na_2SiF_6 . Затем из раствора можно получить соединения редких земель – группы цериевых соединений, лантанидов, ванадия, урана и др.

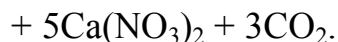
В оставшемся растворе отношение $CaO : P_2O_5$ примерно такое же, как и в сырье, и составляет, например, для апатитового концентрата, 1,32, для фосфорита Кара-Тау – даже 1,59. Если оставить такое отношение, то может выпасть неусвояемый $Ca_3(PO_4)_2$. Чтобы избежать этого и получить ди- или монокальцийфосфат, надо довести содержание CaO на 1 кг P_2O_5 до 0,79 кг или 0,395 кг соответственно. Для этого надо либо удалить избыточный ион кальция, либо добавить ион PO_4^{3-} . Удаление Ca^{++} осуществляется разными путями – вымораживанием $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, добавлением к раствору ионов SO_4^{2-} или CO_3^{2-} осаждающих ионы кальция в виде $CaSO_4$ или $CaCO_3$.

Кроме того, можно прибавлять стабилизирующие добавки, препятствующие выпадению $Ca_3(PO_4)_2$, – борную кислоту, лимонную кислоту и другие комплексообразователи; у нас применяют для стабилизации соли магния – сульфат или фосфат.

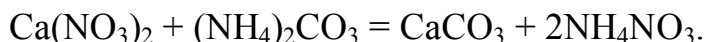
Из многих вариантов использования азотнокислого раствора приводим некоторые.

1. Нейтрализация растворов суспензией $CaCO_3$ по уравнению





Здесь P_2O_5 находится в цитратно-растворимой форме. После отделения преципитата фильтрацией выделяют $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ кристаллизацией при упаривании или обрабатывают углекислым аммонием для получения нитрата аммония, например по реакции

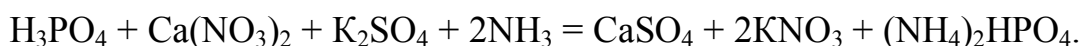


2. Нейтрализация раствора аммиака до $\text{pH} = 5-6$ по уравнению



После отделения преципитата раствор нитрата аммония упаривают и обрабатывают, как было описано раньше.

3. Получение тройного удобрения обработкой раствора сернокислым калием и аммиаком:

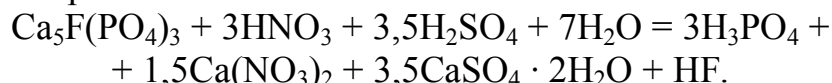


Здесь P_2O_5 находится в удобрении в водорастворимой форме. Для получения тройных удобрений обычно смешивают простые. Разнообразные сорта нитрофоски содержат: P_2O_5 от 11 до 30 %, N – от 15 до 18 %, K_2O – от 15 до 25 %.

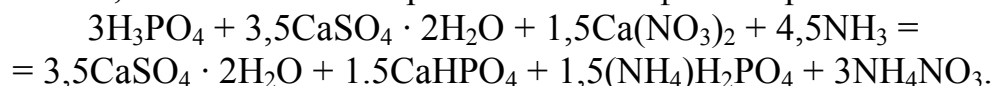
Перспективным является получение тройного удобрения упрощенным способом, заключающимся в обработке природного

фосфата смесями кислот, например $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$, без отделения осадка.

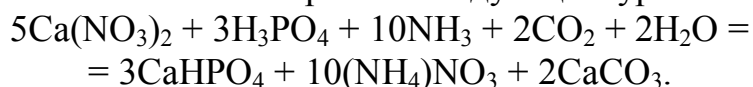
Реакцию можно изобразить так:



При усреднении полученной суспензии (пульпы) аммиаком получается смесь преципитата, аммиачной селитры и моноаммофоса с примесями:



Распространение получил упрощенный азотно-карбонатный способ производства тройных удобрений, в которых отношение N : P_2O_5 : K_2O можно варьировать. Процесс заключается в обработке азотнокислотной вытяжки при добавлении магнезита как стабилизатора сначала аммиаком, а потом двуокисью углерода; суммарно химизм можно выразить следующим уравнением



Полученную смесь (пульпу) смешивают с KCl и с ретуром для уменьшения влаги и сушат до содержания 1 % влаги при $250-300^\circ$. Удобрение выпускается в виде гранул, отличающихся малой слеживаемостью, благодаря чему они могут храниться в складах без тары. P_2O_5 входит в удобрение в цитратнорастворимой форме. Таким образом, без отделения кальция и разделения продуктов при сравнительно несложной аппаратуре можно получать дешевые тройные удобрения, в которых сумма питательных соединений доходит до 40 % и выше

6. Микроудобрения

К микроудобрениям относятся вещества, потребляемые растениями в

малых количествах (несколько килограммов на гектар). Активными элементами в них являются преимущественно В, Mg, Mn, Cu, J, Co и другие редкие элементы, главное назначение которых заключается в том, что они повышают активность ферментов, являющихся катализаторами биохимических процессов в организме растений и животных. Они активизируют синтез углеводов – сахара, крахмала, белков, витаминов и др., стимулируют развитие и созревание растений, повышают устойчивость их при неблагоприятных условиях (холод, засуха, вредители, болезни). Так, добавка 6–9 кг борной кислоты повышает урожай клевера на 0,5–1 ц/га, овощей – на 2–5 ц/га, магний входит в состав хлорофилла, содействуя, таким образом, фотосинтезу в растениях.

Марганец ускоряет окислительно-восстановительные процессы. При недостатке меди болеют кончики листьев («белая чума»). Йод обеспечивает деятельность гормона тироксина, кобальт и молибден облегчают усвоение азота клубеньковыми растениями (бобовых). Содержание микроэлементов в почвах различно и часто является недостаточным. Поэтому их приходится вносить обычно вместе с другими веществами (марганизированный суперфосфат или борный суперфосфат). Микроудобрения применяют и отдельно (молибдат аммония).

Так, например, в состав одного из полных удобрений с микроэлементами входят по 12 кг N_2 , P_2O_5 и K_2O , 2 кг MgO и по 100 г бора и марганца, 40 г меди, 20 г цинка и 0,5 г кобальта.

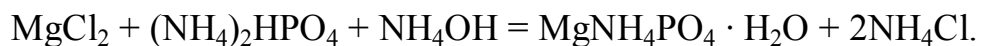
Сырьем для производства микроудобрений являются минералы, содержащие микроэлементы, например, бура и др., и отходы разнообразных химических производств, металлургии и др.

Борные удобрения получают из маточных растворов после выделения борной кислоты из борных руд – ашаритовых ($2MgO \cdot V_2O_3 \cdot H_2O$), содержащих 19–21 % V_2O_3 , датолитовых ($CaO \cdot V_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$) с 9–13 % V_2O_3 , и другие. Растворы с содержанием около 1,5 % V_2O_3 по одному из вариантов нейтрализуются известняком или мелом, полученная суспензия сушится. Так как в маточниках имеются и соли магния ($MgSO_4$), в результате нейтрализации образуется бормагниевое удобрение, в состав которого входит около 10 % H_3BO_3 и приблизительно 60 % MgO и CaO . Для получения борных удобрений прибегают к непосредственной обработке руд. Например, датолитовое удобрение получают путем обработки измельченного датолита 50 %-ной серной кислотой. Вызревание массы дает продукт с 8–10 % H_3BO_3 , содержащий гипс и другие примеси. Применяемое в этом случае оборудование сходно с оборудованием для производства суперфосфата. Борные удобрения приготавливают также из рапы озер, содержащих бор, из сопочных грязей, нефтяных вод и др.

Обычно для производства боросуперфосфата датолитовое удобрение смешивают с суперфосфатом в определенной пропорции. Добавление к суперфосфату бората марганца дает удобрение, содержащее P_2O_5 , MnO и V_2O_3 .

Магниевые удобрения. В качестве простых магниевых удобрений можно употреблять измельченные минералы, содержащие магний: магнезит $MgCO_3$, кизерит $MgSO_4 \cdot H_2O$, карналлит $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ и др.; применяют также смешанные или сложные удобрения, содержащие Mg. Так, азотномагниевое

удобрение получают, смешивая расплав аммиачной селитры с измельченным доломитом. Так как потребность ряда почв в магниевых соединениях велика, важное значение приобретает концентрированное комплексное удобрение магнийаммонийфосфат $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, содержащее до 45,7 % P_2O_5 , 10,9 % NH_3 и 25,9 % MgO . Его готовят из H_3PO_4 , NH_3 и MgO или осаждением по реакции



Добавим, что MgO содержится в ряде отходов. Например, в состав томасшлака, наряду с P_2O_5 , входит до 3 % MgO .

Марганцевые удобрения применяются чаще всего в виде MnSO_4 , получаемого при обработке марганцевых шламов, содержащих MnO_2 . Они образуются из отходов, например, при изготовлении электроэлементов. Для этого шлам смешивают с опилками и концентрированной H_2SO_4 и подвергают массу спеканию. В результате получается спекшаяся или рассыпчатая масса, содержащая MnSO_4 . Добавляя к суперфосфату 10–15 % марганцевого шлама или спека, получают марганизированный суперфосфат 17–18 % P_2O_5 и 1,5–2,5 % Mn .

Медные удобрения приготавливают из руд с малым содержанием меди, а также из пиритных огарков, которые, наряду с Cu , содержат также Zn , Co и другие элементы.

Ядохимикаты

Большое значение имеют химические средства защиты растений – ядохимикаты. Они служат для уничтожения вредителей полевых, овощных и фруктовых культур – саранчи, клещей, гусениц, а также сорняков и т. п. С каждым годом появляются новые виды ядохимикатов и быстро растет их производство.

В качестве ядохимикатов используются как неорганические, так и органические соединения мышьяка, ртути, меди, бария и др.; последние применяются все чаще. Наиболее распространенными и эффективными являются хлорные дериваты органических соединений, а также фосфорсодержащие яды, гексахлорциклогексан, ДДТ, тиофосы и др. Все эти ядохимикаты весьма эффективны. Назовем несколько групп ядохимикатов.

1. Инсектициды и фунгициды – для борьбы с насекомыми, клещами, вредящими растениям и запасам сельскохозяйственных продуктов (органические хлорные дериваты – гексахлор, линдан, хлортен, токсафен; фосфоорганические – тиофос, метафос; неорганические – хлористый барий).

2. Фунгициды – для борьбы с болезнями растений (хлорокись меди, основные сульфаты меди, дитиокарбаматы, фенилмеркурохлорид, фталимиды).

3. Протравители семян – для дезинфекции и предпосевного обеззараживания семян (формалин, препараты мышьяка, ртути, меди, трихлорфенолят меди, гексахлорбензол, гранозан).

4. Зооциды – для борьбы с грызунами (фосфид цинка, карбонат бария).

5. Репелленты – для отпугивания птиц, кровососущих комаров, гнуса (диметилфталат, диэтиламид).

6. Гербициды – для борьбы с сорняками (барбан, тетрахлорбензол).

7. Дефолианты и десиканты – для подсушки и предуборочного удаления листвы для облегчения машинной уборки (пентахлорфенолят натрия, хлорат магния, цианамид кальция).

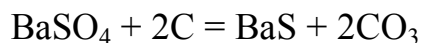
8. Регуляторы роста растений и ускорения созревания плодов (хлорфеноксиуксусная кислота, окись этилена).

Следует учесть, что многие ядохимикаты имеют комплексное действие, кроме того, они применяются в смесях, причем в этом случае воздействие их усиливается (синергизм).

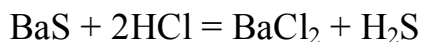
Ядохимикаты используются в различном виде – как аэрозоли, дусты, растворы и др.

Остановимся на производстве некоторых ядохимикатов.

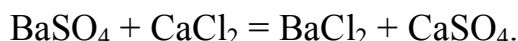
Хлористый барий получают из тяжелого шпата $BaSO_4$ (реже из барита $BaCO_3$), восстанавливаемых углем при температуре около $1000^\circ C$ до сульфида BaS по реакции



с последующей обработкой соляной кислотой



и получением раствора $BaCl_2$. Из последнего кристаллизацией выделяют продукт. Другой способ заключается в совместном прокаливании шихты, состоящей из $BaSO_4$ и $CaCl_2$, с углем и последующем выщелачивании $BaCl_2$, образовавшегося по реакции



$BaCl_2$, как и все растворимые соли бария, является сильным ядом.

Известково-серные отвары (ИСО) готовят из CaS и S .

Сернистый кальций производят из гипса аналогично сернистому барию. Затем суспензию CaS в воде кипятят с тонкоизмельченной серой. При этом образуется CaS_n , где $n = 2, 3, 4, 5$. Эту суспензию полисульфида применяют против клещей – вредителей хлопка, citrusовых и др. Таким же путем готовят весьма эффективные фунгициды и акарициды.

Фториды и кремнефториды обычно получают улавливанием и соответствующей обработкой фторсодержащих газов, выделяющихся при переработке апатитов и фосфоритов в производстве фосфорных удобрений – суперфосфата и др.

Медный купорос образуется при действии серной кислоты на медь или окись меди, его получают, подвергая сульфатизирующему обжигу колчеданные огарки.

Бургундскую жидкость готовят, обрабатывая раствор медного купороса содой. Продукт представляет собой суспензию основного карбоната меди состава $3Cu(OH)_2 \cdot CuCO_3$.

Бордосскую жидкость получают, действуя на раствор медного купороса гашеной известью; при этом получается осадок примерного состава $3Cu(OH)_2 \cdot CuSO_4 + CaSO_4$.

Близкий к этому препарат АБ готовят, заменяя известь более дешевым мелом, в результате чего образуется основная углекислая соль по реакции



Препарат содержит около 15 % цитратнорастворимой меди.

Парижская зелень представляет собой двойную соль арсенита натрия и уксуснокислой меди состава, близкого к $2\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2 \cdot \text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, с содержанием около 51,5 % As_2O_3 . Сырьем является белый мышьяк As_2O_3 , кальцинированная сода, медный купорос и уксусная кислота.

Большое значение имеют органические ядохимикаты – фосфор-, хлорсодержащие и др. Общее количество химических средств защиты растений, произведенных в 1967 г. в пересчете на 100 % по действующему началу – составляет 123 тыс. т, или 107 % к 1966 году.

ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА И ЭЛЕКТРОТЕРМИИ

Широкое применение электричества в химической промышленности привело к созданию двух крупных отраслей производства – электрохимии и электротермии.

1. Основы электрохимии

Основы электрохимии были заложены М. Фарадеем, установившим основные законы электролиза. Большая роль в развитии теоретической и технической электрохимии принадлежит русским ученым В. В. Петрову, Ф. Гротгусу, Б. С. Якоби, П. П. Федотьеву, А. Н. Фрумкину, Н. А. Изгарышеву и многим другим.

В основе электрохимии лежат два закона Фарадея, согласно которым количества выделенных на электродах веществ прямо пропорциональны количеству прошедшего через электролит электричества и прямо пропорциональны эквивалентным весам выделяющихся веществ.

Для выделения одного грамм-эквивалента любого вещества необходимо пропустить через электролит 1 фарадей электричества, равный 96500 кулонам. Но так как кулон есть количество электричества, протекающее в одну секунду через поперечное сечение проводника при силе тока в один ампер, то 96500 кулонов соответственно составляют $96500 : 3600 = 26,8$ ампер-часа (а · ч).

При пропускании 1 а · ч электричества через электролит выделяется количество вещества, которое называется электрохимическим эквивалентом.

Электрохимический эквивалент для водорода составляет $1,008/26,8 = 0,0376$ Н₂; для кислорода $16,000/26,8 = 0,3008$ О₂; для хлора $35,46/26,8 = 1,323$ Cl₂ и т. д.

Вследствие потерь один ампер-час выделяет вещества меньше, чем должно было быть по расчету.

Производительность аппарата (электролизера) определяется количеством электричества, пропущенного через электролит. Что касается второго фактора электрической энергии – напряжения, то минимальным пределом его является теоретическое напряжение разложения электролита. Это напряжение равно алгебраической разности равновесных потенциалов на границе электрод – раствор, необходимых для выделения катиона и аниона: $E = E_a - E_k$.

Электродные потенциалы для аниона E_a и катиона E_k могут быть рассчитаны по формулам Нернста

$$E_k = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln a_1 \text{ и } E_a = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln a_2$$

где E_0 – нормальный электродный потенциал, n – валентность иона, a_1 , a_2 – активности ионов в растворе электролита, R – газовая постоянная, $T^\circ \text{ K}$ – температура, при которой ведется электролиз, F – число Фарадея.

Имея, например, нормальный раствор ZnCl₂ и найдя из таблиц, что $E_k = -0,76$ в, а $E_a = +1,332$ в, можно определить теоретическое напряжение разложения нормального раствора ZnCl₂

$$E = 1,332 - (-0,76) = 2,092 \text{ в.}$$

Теоретическое напряжение разложения вычисляется также по формуле Гиббса – Гельмгольца

$$E = \frac{Q}{nF} + T \frac{dE}{dT}$$

где: Q – теплота реакции разложения соединения, подлежащего электролизу, дж; E – электродвижущая сила (э. д. с.), $\frac{dE}{dT}$ – температурный коэффициент э. д.

с. Если значение $T \frac{dE}{dT}$ – мало, можно пользоваться упрощенной формулой

Томсона $E = \frac{Q}{nF}$. Так, например, при электролизе воды $Q = 239000$ дж, $n = 2$, $F = 96500$, и $E = 1,24$ в, опытное определение дает $E = 1,23$ в, что мало отличается от вычисленного.

Практически электролиз осуществляется при напряжении большем, чем теоретически рассчитанное, на величину поляризации и перенапряжения. Кроме того, чтобы преодолеть сопротивление электролита и проводников первого рода (электродов, проводов, шин, контактов), требуется дополнительное напряжение.

Электродвижущей силой поляризации называется возникающая при работе электролизера на электродах э. д. с., направленная против напряжения, приложенного извне для электролиза. Причиной этого явления могут быть химические процессы, протекающие на электродах, изменение концентрации раствора в слое, прилежащем к электроду, пассивирование последнего и др.

Величина перенапряжения зависит от условий протекания процесса электролиза – от материала электрода, характера его поверхности, силы тока, приходящейся на единицу поверхности электрода (плотности тока), температуры и т. д. Не останавливаясь подробно на зависимости перенапряжения от всех этих факторов, отметим большое влияние природы вещества и состояния его поверхности. Так, если перенапряжение водорода на гладкой платине составляет примерно 0,003 в, то на ртути оно достигает 0,910 в. Сопротивление электролита зависит от его свойств и концентрации, от расстояния между электродами, конструкции электролизера и др.

Чтобы снизить напряжение на ваннах, стремятся уменьшить сопротивление электролита, прибегая для этого к повышению концентрации раствора, прибавлению кислот, щелочей и солей. Повышение температуры электролита, как и сближение электродов, уменьшает его сопротивление.

Увеличение поверхности электродов также уменьшает напряжение. Однако увеличение поверхности электродов приводит к уменьшению плотности тока, что не всегда допустимо.

В зависимости от схемы включения электродов в электрическую сеть различают две группы ванн: монополярные и биполярные. В монополярных ваннах (рис. 83) одна половина электродов, параллельно соединенных с положительной шиной, является анодом, а другая половина – катодом. При таком расположении электродов напряжение на ванне определяется разностью потенциалов на одной паре катод–анод, и сила тока пропорциональна плотности тока и поверхности электродов одного и того же знака.

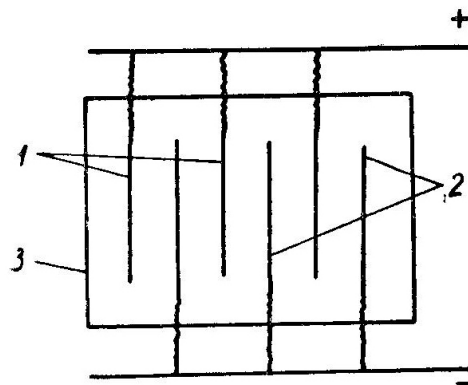


Рис. 83. Схема монополярной ванны:
1 – аноды; 2 – катоды; 3 – кожух.

В биполярных ваннах (рис. 84) ток подводится к крайним электродам – аноду и катоду; тогда другие, промежуточные электроды, например электрод 3, будут включены в электрическую цепь последовательно, так что одна сторона электрода служит катодом, а другая – анодом. Таким образом, промежуточные электроды биполярны, а крайние – монополярны. Тогда напряжение на ванне пропорционально числу пар анод–катод, а сила тока зависит от плотности тока и поверхности только униполярного электрода. Вследствие этого на эти ванны подается большее напряжение, чем на монополярные при меньшей силе тока.

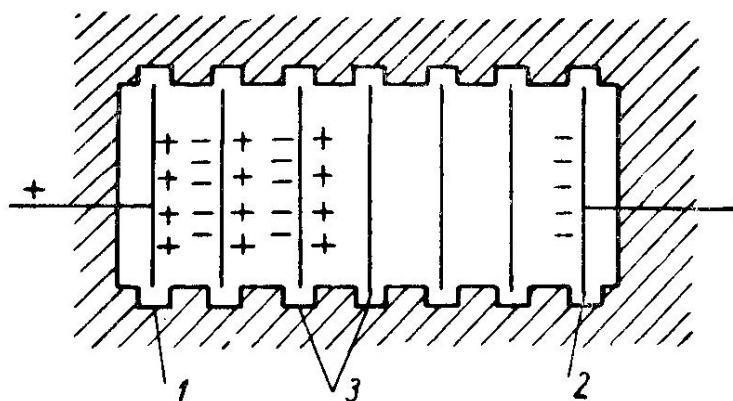


Рис. 84. Схема биполярной ванны:
1 – анод; 2 – катод; 3 – биполярные электроды.

Промышленный электролиз характеризуется двумя коэффициентами – коэффициентом использования тока (η_i) и коэффициентом использования энергии ($\eta_э$). η_i представляет собой отношение количества фактически получаемого на электроде вещества M_ϕ к количеству вещества, которое должно было бы выделиться по закону Фарадея (M_T) в % $\eta_i = \frac{M_\phi}{M_T} \cdot 100$. Значение $\eta_э$ получают, умножая на отношение теоретического напряжения разложения (V_T) к фактическому напряжению, при котором происходит электролиз (V_ϕ):

$$\eta_э = \eta_i \frac{V_T}{V_\phi}.$$

2. Электролиз воды

Электрохимический способ получения водорода и кислорода заключается в разложении воды. В воде всегда имеются ионы OH^- и H^+ в равновесии с H_2O



Электролиз характеризуется следующими электродными процессами на катоде: $\text{H}^+ + e = \text{H}$; $\text{H} + \text{H} = \text{H}_2$ и на аноде: $\text{OH}^- - e = \text{OH}$; $2\text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$. При этом

на один ампер-час выделяется $\frac{22,4 \cdot 60 \cdot 60}{2 \cdot 96500} = 0,42$ л водорода и $0,42/2 = 0,21$ л

кислорода.

Как мы видели, теоретический потенциал разложения воды равен 1,23 в; величина перенапряжения при электролизе воды составляет примерно столько же. Поэтому фактически процесс ведется при напряжении около 2,5 в с выходом по току 92–94 % и выходом по энергии 45–50 %.

Для получения чистых газов катодное пространство отделяют от анодного диафрагмой, задерживающей взаимную диффузию анолита, католита и газов. Диафрагмы изготавливают из асбеста, цемента, синтетических органических материалов, а электроды – из коррозионностойких и хорошо проводящих ток веществ – графита, никеля и пр.

При электролизе воды, загрязненной примесями – сульфатами, хлоридами и др., происходит ряд нежелательных явлений. К числу их относятся побочные реакции, увеличение коррозии оборудования, потери энергии и др. Поэтому обычно применяют чистую воду (паровой конденсат), к которой для уменьшения сопротивления добавляют химически чистые электролиты, например КОН до концентрации 25–30 %.

Конструкций электролизеров известно много. На рис. 85 изображен один из электролизеров – монополярная ванна с двойными плоскими электродами ящичной конструкции. Электролизер представляет собой железный ящик со стальными двойными электродами, состоящими из двух пластин толщиной 2 мм каждая. Электроды отстоят друг от друга на расстояние 6 мм, благодаря чему облегчена циркуляция электролита и газов.

В верхней части ванны укреплены газовые колокола, где собираются выделяющиеся газы; к верхней части колоколов крепятся электроды. Колокола имеют отверстия, через которые газы уходят в общий колпак и в сборники водорода (с катода) и кислорода (с анода). К газовому колоколу подвешена асбестовая диафрагма в виде мешка, окружающая электроды. Площадь каждого электрода составляет 1 м^2 . Ток к электродам подводится по медным шинам. В отводимых газах содержится до 99,6 % O_2 и до 99,9 % H_2 . Пространство над католиком и анолитом выбирается так, чтобы газы увлекали минимум брызг. Таким образом, экономится дорогой электролит и газы получаются менее влажными.

В настоящее время распространены ванны так называемого фильтр-прессного типа. Ванна состоит из большого числа электролитических ячеек, зажатых стяжными болтами между концевыми плитами (как в фильтр-прессе). Эти ванны компактны, занимают мало места и надежны в работе. Напряжение на одной электролитической ячейке – около 2,2 в. Удельные расходы

материалов и энергии на 1 м³ водорода составляют в среднем: 4,5–5,5 кВт · ч, 0,9 л дистиллированной воды, 0,6 кг щелочи КОН.

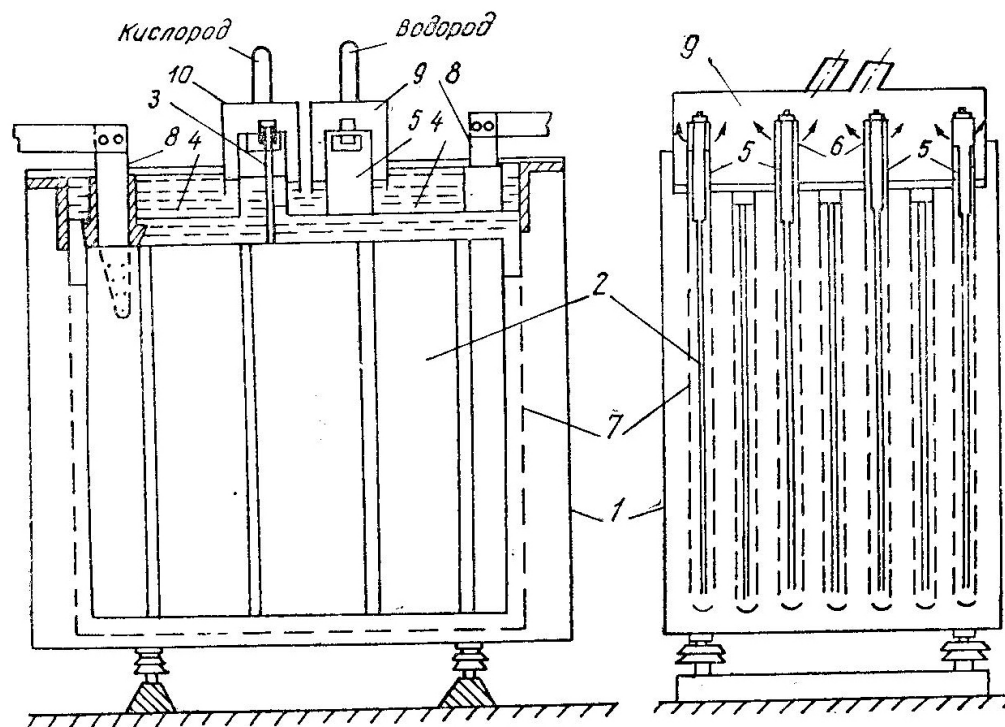


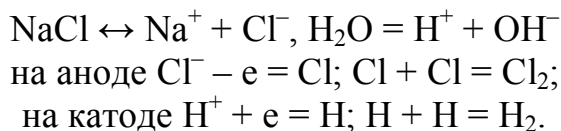
Рис. 85. Ванна с двойными плоскими электродами:

1 – стальной кожух; 2 – электроды; 3 – стальной стержень; 4 – газовый колокол; 5 – купол колокола; 6 – выход газа; 7 – диафрагма; 8 – медная шина; 9 – сборник для водорода; 10 – сборник для кислорода.

Представляет интерес электролиз под давлением, так как доказано, что потенциал разложения и перенапряжение с увеличением давления падают. Кроме того, установки для работы под большим давлением занимают значительно меньше места. На практике ведут процесс под давлением 8–10 атм.

3. Электролиз водных растворов хлористого натрия

Основные уравнения процесса могут быть выражены следующим образом:



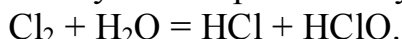
В результате процесса получают три продукта: газообразный хлор на аноде, газообразный водород на катоде и водный раствор NaOH у катода.

Минимальное напряжение разложения NaCl в водном растворе, которое можно найти из теплового эффекта суммарной реакции процесса, равно 2,172 в. Но фактически напряжение при разложении NaCl колеблется от 3 до 5 в, а ток используется на 92–95 %.

Во избежание побочных реакций при электролизе используется предварительно очищенный от примесей (ионов SO_4^{--} , Ca^{++} , Mg^{++}) рассол, почти насыщенный поваренной солью (концентрация 300 г/л). При этом стремятся избежать перемешивания анодной и катодной жидкости (анолита и

католита).

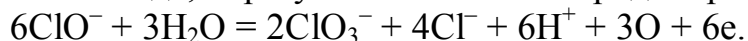
Остановимся на побочных процессах при электролизе раствора поваренной соли. Образующиеся в результате электролиза первичные продукты реагируют с веществами, находящимися в растворе. Так, хлор растворяется в воде и, реагируя с водой, дает соляную и хлорноватистую кислоты по реакции



Часть ионов гидроксила диффундирует к аноду и реагирует по реакции $\text{OH}^- + \text{HClO} = \text{H}_2\text{O} + \text{ClO}^-$. Недиссоциированная HClO может давать с ионом ClO^- хлораты по реакции



Ион ClO^- разряжается на аноде, образуя активный кислород по реакции



Выделяющийся кислород разрушает графитовый анод, давая CO и CO_2 , загрязняющие хлор-газ.

Таким образом, в зависимости от условий электролиза конечными продуктами могут являться не только хлор, водород и едкий натр, но и другие вещества. В присутствии диафрагмы, отделяющей анодное пространство от катодного, побочные реакции мало развиваются. Меняя условия, можно направлять процесс и получать иные продукты. Если для получения хлора, щелочи и водорода стремятся отделить католит от анолита, то для производства гипохлоритов NaClO , KClO нужно, наоборот, обеспечить возможно более полное их перемешивание; электролиз ведут без диафрагмы при охлаждении.

Если вести процесс при нагревании до $80\text{--}90^\circ\text{C}$ с добавлением хромовокислого натрия, образующего пленку окиси хрома на катоде, который препятствует катодному восстановлению, то получается хлорат NaClO_3 или KClO_3 .

Для электрохимического получения перхлората NaClO_4 или KClO_4 подвергают электролизу концентрированные растворы хлорноватокислых солей при $30\text{--}35^\circ\text{C}$ с платиновыми анодами при 5,3 в.

Электролизеры. В качестве анода применяют главным образом графит, уголь или магнетит (плавленная окись-закись железа). Катодом служит железо или ртуть. Уменьшения диффузии достигают введением пористой перегородки – диафрагмы.

Из различных электролизеров, применяемых в СССР, остановимся на компактной и легкой для монтажа вертикальной ванне X-2 (рис. 86). Эта ванна представляет собой железный цилиндр высотой около метра и примерно такого же диаметра. В ней размещены по окружности 24 графитовых анода, железная катодная сетка и диафрагма. Хлор отводят из анодного пространства, а водород и щелочь – из катодного.

Ванны имеют нагрузку в несколько тысяч ампер и работают при 3,5–3,7 в с выходом по току до 95 %, а по энергии – до 60 %. Получаемый хлор-газ содержит 96–98 % Cl_2 , а водород содержит 98–99 % H_2 .

Расходные коэффициенты на 1 т хлора составляют: NaCl 1,7–1,8 т, электроэнергии 3100–3200 квт · ч. Кроме того, расходуется 8 кг графитовых электродов, 2 кг асбеста, 4–5 м³ воды и 0,75–1,0 т пара. Диафрагменный электролитический щелок содержит 100–140 г/л NaOH и 160–200 г/л NaCl .

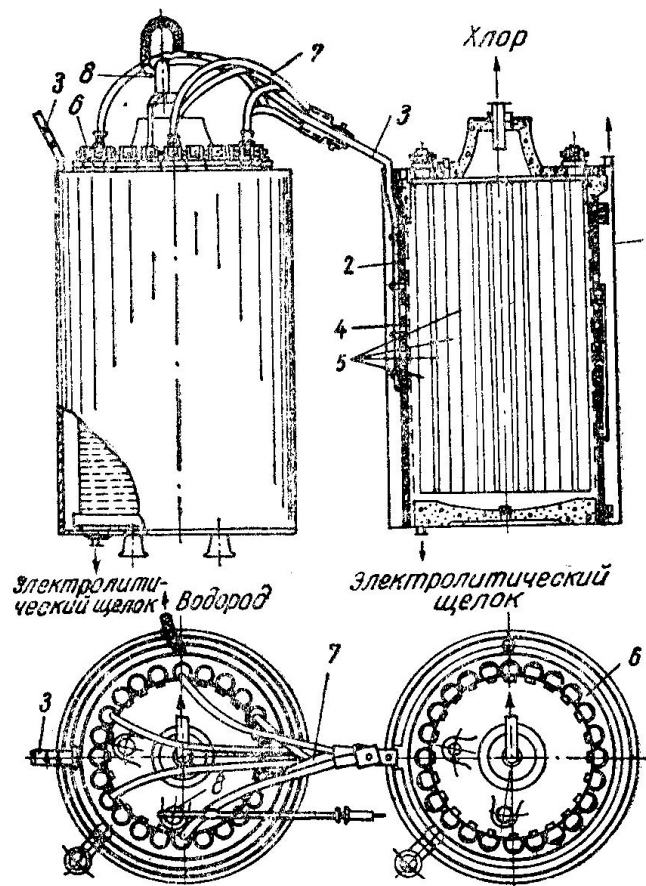


Рис. 88. Ванна с вертикальной диафрагмой X-2:
 1 – кожух; 2 – катод; 3 – катодная шина; 4 – диафрагма; 5 – аноды; 6 – анодная шина; 7 – медные пауки; 8 – ввод чистого рассола.

В связи со значительной потребностью в электролитическом каустике и хлоре конструкции электролизеров непрерывно совершенствуются, стремясь работать с большими нагрузками тока при меньших затратах материалов, энергии и меньшей площади, занимаемой ванной в цехе.

Внедрение разработанных нашими конструкторами вертикальных цилиндрических ванн с вертикальным перфорированным катодом и накладной листовой диафрагмой позволило увеличить мощность цехов. Но наиболее экономичными оказались прямоугольные электролизеры с развитой поверхностью катода и осажденной диафрагмой.

На рис. 87 представлена схема ванны с так называемой осажденной диафрагмой, состоящей из трех частей: нижней с анодным блоком, средней с катодами и верхней с колпаком для газов.

Графитовые аноды, имеющие форму прямоугольных плит, погружены нижним концом в свинец для улучшения контакта. Аноды устанавливают так, что они попадают в промежутки между карманообразными катодами.

В верхней части расположены хлороотвод и труба для питания ванны рассолом. Такая ванна со 128 анодными плитами шириной 16 см и высотой 60 см каждая, работая с нормальной нагрузкой в 20000 а при плотности тока 640 а/см^2 , производит свыше 75 т хлора в сутки. Срок службы ванны – до 15 лет.

Диафрагму наносят на катод, погружая его в суспензию асбестовых волокон под разрежением. Это упрощает нанесение диафрагмы и дает

возможность получать равномерный слой асбеста с равномерной протеканостью электролита.

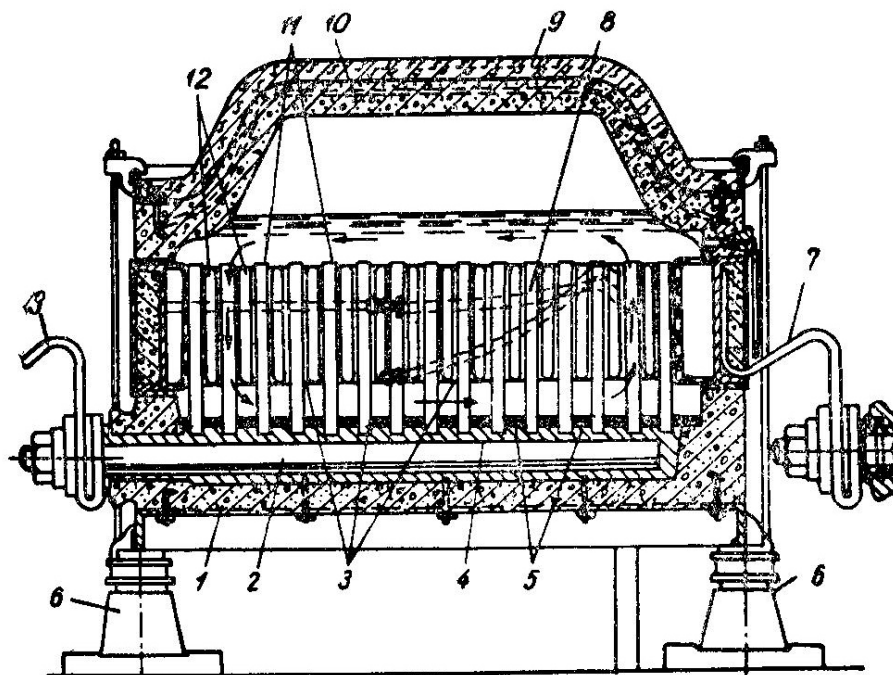


Рис. 87. Схема ванны с осажденной диафрагмой:

1 – бетонное днище; 2 – анодный медный стержень; 3 – стальная катодная рама; 4 – слой свинца для улучшения контакта; 5 – антикоррозионный слой (цемент и смола) для защиты свинца; 6 – изоляторы; 7 – наружная катодная шина; 8 – труба для отвода щелочи; 9 – теплоизоляция; 10 – бетонная крышка; 11 – графитовые анодные шины; 12 – катодные стальные сетки; 13 – наружная шина, приваренная к катодной раме.

Эти ванны хорошо работают. Так, ванна БГК-17 характеризуется следующими показателями: нагрузка доходит до 50 ка (килоампер), плотность тока составляет 1000 а/м^2 , а выход по току достигает 96 %, поэтому расход электроэнергии на тонну каустической соды удалось снизить до 2550 квт · ч.

Для получения более чистых щелоков применяются ванны с ртутным катодом. Использование ртути в качестве катода основано на том, что перенапряжение водорода на ней очень велико. Металлический натрий выделяется, образуя с ртутью амальгаму при более низком потенциале; поэтому электролиз NaCl с ртутным катодом приводит к образованию на аноде только хлора. На катоде же образуется амальгама натрия, а не NaOH .

Амальгама натрия разлагается затем водой, особенно быстро в присутствии железа или графита. Таким образом, получение NaOH отделено от получения хлора, вследствие чего NaOH почти не имеет примесей. Воду на разложение амальгамы подают с таким расчетом, чтобы получить каустические растворы (щелока) концентрацией 400 г/л и больше.

Установка состоит из двух ванн (рис. 88). Первая из них I (электролизер) изготовлена из бетона и имеет длину около 15 м, ширину около 1,5 м и высоту 270 мм. На дне ее находится слой ртути толщиной 5 мм. Благодаря уклону ванны ртуть течет с небольшой скоростью (около 12 см/сек). Ванна II (разлагатель) отличается от описанной выше отсутствием электродов и

уклоном в противоположную сторону. Она предназначена для разложения амальгамы.

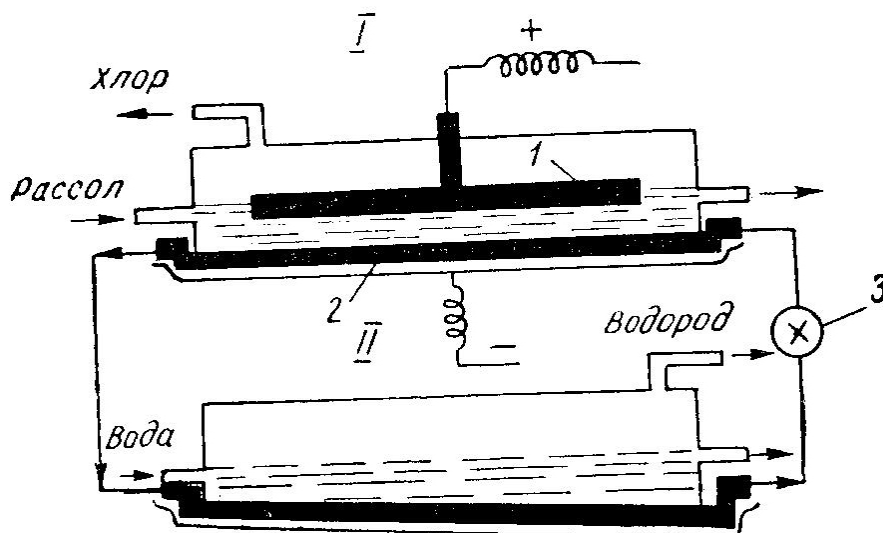


Рис. 88. Схема ртутной ванны:
I – электролизер; II – разлагатель; 1 – анод; 2 – катод;
3 – элеватор или насос.

Таким образом, ртуть движется непрерывно по дну обеих ванн и передается из II в I элеватором или насосом. Образование амальгамы и разложение ее происходит во время движения ртути.

Полученный в электролизерах щелок обладает высокой чистотой и содержит 400–600 г/л NaOH и более без упаривания. Это отличает «ртутный каустик» от «диафрагменного».

В связи с возрастающей потребностью в чистом каустике для производства искусственного шелка и других целей, мощность ртутных ванн, например, типа БГК-р-101, удалось повысить до нагрузки 100 ка при катодной плотности тока 5000 а/м^2 , со средним напряжением 4,3 в, выходом по току до 97 % и расходом электроэнергии около $3050 \text{ квт} \cdot \text{ч/т NaOH}$. Количество ртути на 1000 а нагрузки составляет 17–20 кг.

В новых ваннах уменьшен расход ртути и мощность насосов, перекачивающих ее из разлагателя в электролизер. Электролитический щелок идет на упаривание, а газообразный хлор – в перерабатывающие цеха или на сушку и сжижение для транспортировки в стальных баллонах. Сжижение хлора достигается чаще всего сжатием его до 3–4 атм и охлаждением до минус 10–15° С.

4. Электролиз расплавов

Металлы первых трех групп периодической системы Na, K, Ca, Mg, Al и др. получают во все больших масштабах, главным образом электрохимическим путем. Эти металлы являются электроотрицательными, и потенциал их выделения на катоде менее положителен, чем потенциал выделения водорода. Поэтому такие металлы нельзя выделять электролизом водных растворов. Их получают электролизом расплавленных соединений – солей и окислов.

Ванны для электролиза расплавов должны монтироваться из огнеупорных материалов, причем обогрев производится либо топочными газами, либо током, вследствие чего расход электроэнергии обычно велик.

Электролиз расплавов протекает так же, как и электролиз водных растворов при постоянном токе, но с меньшим выходом по току и энергии. Это обусловлено тем, что электролит находится в электролизерах при высокой температуре, вследствие чего улетучивается некоторое количество сырья и продукта, а часть последнего растворяется в расплавленном электролите.

Чтобы увеличить выход продукта, температуру плавления электролита стремятся снизить добавлением веществ, образующих легкоплавкие эвтектики.

Процесс электролиза расплавов осложняется также образованием пузырей и неоднородностью среды у электродов. Особенно вреден анодный эффект, проявляющийся в том, что процесс электролиза нарушается резким повышением напряжения и падением силы тока с появлением искровых разрядов; это вызывает перерасход энергии и потерю электролита.

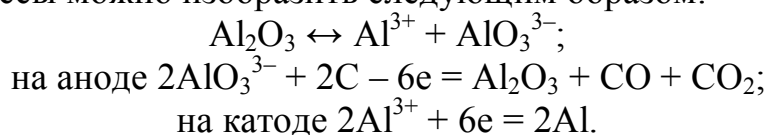
Получение металлического алюминия

Алюминий является наиболее широко применяемым цветным металлом. Его используют в авиа-, ракето-, машино- и приборостроении. Широкое применение алюминия и его сплавов в быту хорошо известно.

Алюминий получают электролизом криолито-глиноземного расплава, представляющего собой раствор Al_2O_3 в криолите $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$. 14,8 %-ный раствор Al_2O_3 в криолите образует эвтектику с температурой плавления 938°C .

Для снижения температуры плавления смеси в ванну добавляют около 10 % добавок CaF_2 , MgF_2 и др.

Таким образом, в расплавленном электролите находятся различные ионы, на которые диссоциируют растворитель, добавки и глинозем. Но так как потенциал разложения Al_2O_3 (2,2 в) наименьший, то на электродах обычно разряжаются только его ионы, причем на катоде выделяется Al , а на угольном аноде образуются из кислорода окиси алюминия CO и CO_2 ; анод частично сгорает. Эти процессы можно изобразить следующим образом:



Убыль Al_2O_3 восполняется подачей свежих порций глинозема. Электролитическая ванна (рис. 92) состоит из металлического кожуха, футерованного огнеупором, подины, состоящей из углеродистых блоков. К блокам подведен шинопровод с катодными стержнями, на подвижной раме закреплен самообжигающийся анод. Ток к аноду подводят посредством штырей, которые по мере обгорания вместе с анодом подаются вниз.

Расстояние между анодом и катодом (межполюсное расстояние) достигает 4–5 см. Его можно регулировать, перемещая подвижный анод вверх или вниз. Напряжение составляет 4,5–5 в. Плотность анодного тока 1–0,7 а/см², температура расплава около 950°C . Ванны рассчитываются на нагрузки от десятков до 150 ка и более. Выход по току равен 85–90 %, а выход по энергии

около 30 %. При этом на 1 т расходуется 17000–20000 кВт · ч электроэнергии.

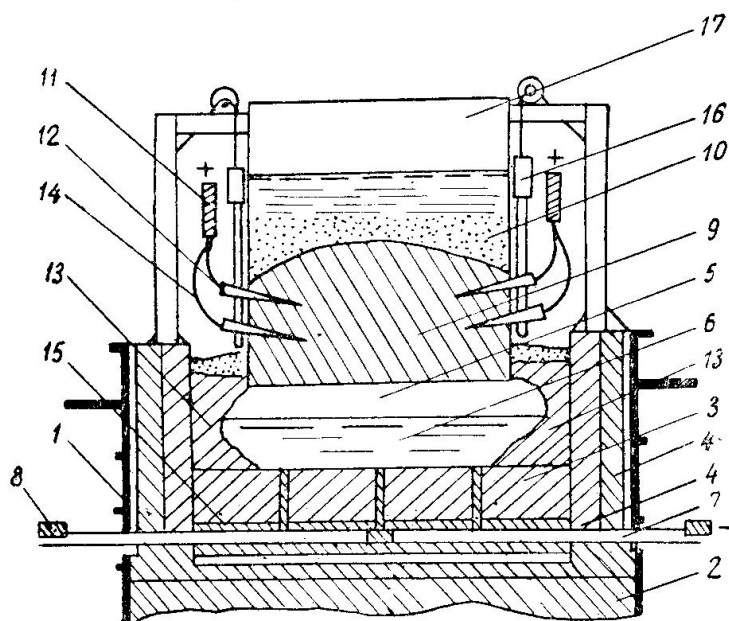


Рис. 92. Схема поперечного разреза алюминиевой ванны:

1 – кожух; 2 – фундамент; 3 – подина; 4 – боковая футеровка из угольных плит; 4' – огнеупорная футеровка; 5 – электролит; 6 – алюминий, окись и криолит; 7 – катодный стержень; 8 – шинопровод; 9 – анод; 10 – электродная тестообразная масса; 11 – анодные шины; 12 – штыри; 13 – гарнисаж; 14 – шинки; 15 – угольная подушка; 16 – анодная рама; 17 – алюминиевая обечайка.

Получаемый металл содержит около 99,5 % Al. Его рафинируют и переплавляют в чушки, содержащие до 99,9996 % Al.

Алюминий, предназначенный для использования в ядерной и полупроводниковой технике, подвергают особой очистке, после которой получают «сверхчистый» металл: 99,99999 % Al.

Производство металлического магния

Магний принадлежит к распространенным элементам (2,35% земной коры). Его сплавы являются незаменимым материалом в транспортной промышленности, авиа- и приборостроении. Он входит в состав ракетного топлива, используется для сфероидизации углерода чугуна при выплавке чугуна высокой прочности, в органическом синтезе и т. д.

Магний получают термическим и электрохимическим способами. Главное значение имеет последний метод. Электролизу подвергают чаще всего расплавленный хлорид $MgCl_2$ или обезвоженный карналлит $KCl \cdot MgCl_2$. $MgCl_2$ плавится при $713^\circ C$, а смеси его с плавнем (NaF , CaF_2 и др.) – при $680^\circ C$. Еще более низкую температуру плавления имеет металлический магний 651° , причем благодаря своему меньшему удельному весу жидкий металл всплывает.

При электролизе происходят такие процессы: на катоде $Mg^+ + e = Mg$; на аноде $Cl^- - e = Cl$; $Cl + Cl = Cl_2$.

На рис. 93 приведена схема ванны для электролиза карналлита.

Напряжение между электродами ванны составляет 6–6,5 в. Плотность

тока $0,5-0,9 \text{ а/см}^2$. Выход по току $80-85 \%$, а по энергии около 37% , температура ванны примерно 750°С .

На 1 т магния расходуется электроэнергия $17,5-18 \text{ тыс. кВт} \cdot \text{ч}$. Расход MgCl_2 $4,5-4,7 \text{ т}$ или карналлита 10 т , расход анодов $20-25 \text{ кг}$.

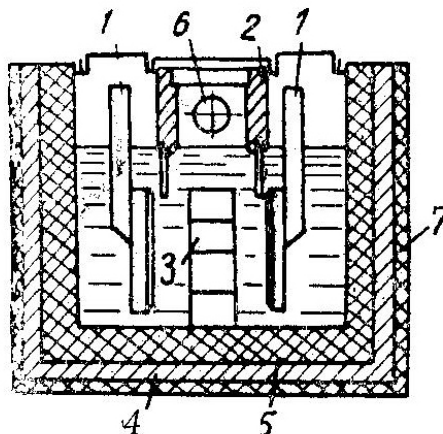


Рис. 93. Схема ванны для электрохимического производства металлического магния из карналлита:

- 1 – железные катоды; 2 – керамическая диафрагма; 3 – графитовые аноды; 4 – теплоизоляция; 5 – огнеупорная футеровка; 6 – труба для отвода газообразного хлора; 7 – стальной кожух.

5. Электротермические процессы

Электротермия широко применяется в нашей промышленности, так как она дает возможность достичь высоких температур, необходимых для ряда производств. Преимуществом данного способа является отсутствие золы в электродах, поэтому продукт загрязняется лишь углеродом из подводящих ток электродов, а в индукционных печах нет и этого источника примесей. При электротермии не нужен воздух. Поэтому процесс может быть осуществлен как в восстановительной, так и в нейтральной среде, что особенно важно при производстве фосфора, цианамиды, сероуглерода и др.

Широкие возможности применения электротермии в нашей стране обусловлены вводом в действие новых электростанций и связанным с этим удешевлением электроэнергии.

В настоящее время на производство 1 т готового продукта расходуется электроэнергия (в $\text{кВт} \cdot \text{ч}$): в случае фосфора $15-22$, карбида кальция – от 3 до $3,5$, искусственного графита – от 5 до 7 , корунда – от 3 до 4 , карборунда – от 8 до 9 и ферросплавов – от 10 до $14 \text{ кВт} \cdot \text{ч}$.

В электротермических печах обычно используется переменный ток низкого напряжения. Количество выделяющегося тепла определяется по закону Джоуля

$$Q = E \cdot I \cdot \cos \varphi \cdot \tau,$$

где Q – количество тепла, дж; E – напряжение электрического тока, в; I – сила тока, а; $\cos \varphi$ – коэффициент мощности ($0,8-0,98$); φ – угол сдвига фаз; τ – время, сек.

Электротермические печи

Используемые в электротермии печи подразделяются на четыре класса.

1) Дуговые печи, в которых осуществляется прямой или косвенный нагрев. В дуговых печах прямого нагрева электрическая дуга помещена в реагирующую систему. Такие печи применяются при реакциях между газами, например, при окислении азота воздуха кислородом. В дуговых печах косвенного нагрева шихта нагревается теплом электрической дуги.

2) Печи сопротивления, которые также бывают различных видов.

В печах непосредственного нагрева электрическим сопротивлением является шихта. В печах косвенного нагрева ток проходит через специально установленные в печи сопротивления. Горизонтальные печи этого класса применяются в производстве карборунда, карбида бора и др. К печам косвенного нагрева относятся также многочисленные печи, обогреваемые током, проходящим через металлические сопротивления, – проволоку, ленты из нихрома, хромаля и других высокоомных сплавов или через неметаллические сопротивления – кристалл и пр. Такие печи широко применяются и в лабораторной практике.

3) Комбинированные печи, где нагрев осуществляется дугой и сопротивлением самой шихты. На практике эти печи встречаются чаще всего.

4) Индукционные печи. В таких печах производится плавка чистых металлов. Индукционные печи не имеют электродов, поэтому их применяют там, где важно избежать загрязнения продуктов углеродом (от электродов).

Электроды. Электроды должны удовлетворять ряду требований. Желательно, чтобы они приближались по составу к чистому углероду, так как при обгорании электрода зола попадает в электролит (допустимая зольность 0,5%), обладали химической стойкостью по отношению к содержимому ванны, механической прочностью, плотностью, большой электропроводностью. Кроме того, в них не должно быть трещин.

Исходным материалом для электродов служат самые чистые сорта кокса – нефтяной или пековый кокс. Кокс прокаливают для удаления летучих веществ, размалывают и классифицируют по размерам зерен на фракции. Из последних составляется смесь, к которой добавляют связующие – смолу и пек. Из полученной массы формируют электроды на прессах под давлением 1000–1500 кг/см². Затем электроды обжигают при 1400° С в печах без доступа воздуха в течение 10–12 суток, чтобы придать им прочность.

После этого в остывшие блоки закладывают чугунные стержни, посредством которых блоки подвешиваются в ванне. В последнее время применяют обычно непрерывно самообжигающиеся электроды. Такие электроды (рис. 94) состоят из металлического кожуха, в котором находится электродная масса. По мере опускания выгорающего в печи электрода кожух наращивается сверху и в него забрасывается электродная масса. Движущаяся вниз масса размягчается в зонах повышенной температуры и заполняет кожух. По мере опускания в ванну электроды прокаливаются.

Вес составного электрода в крупных промышленных печах достигает нескольких тонн. Чтобы удерживать его в вертикальном положении и подавать

вниз по мере обгорания, требуются специальные приспособления. Важно обеспечить хороший контакт токопроводов с электродами, места подвода тока обычно охлаждаются с помощью специально встроенных водяных холодильников.

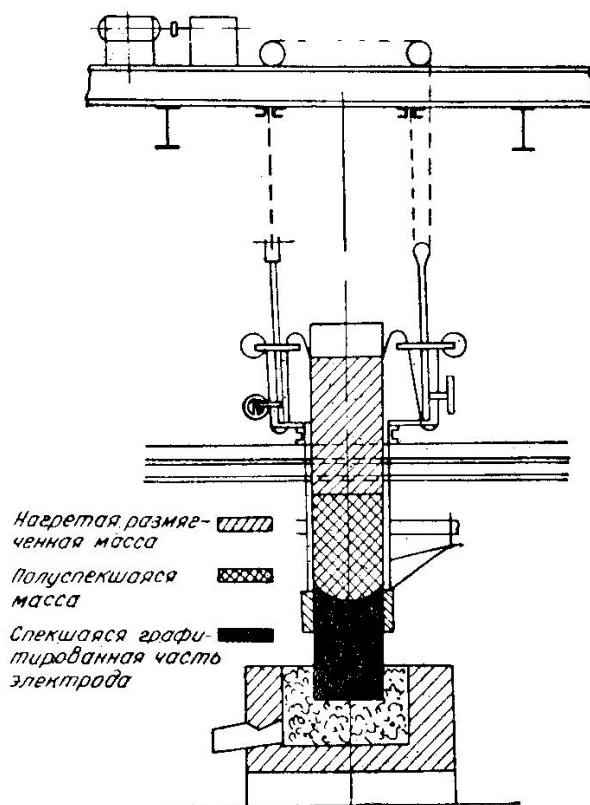


Рис. 94. Непрерывно наращиваемый электрод.

Промышленные электротермические установки состоят из основного агрегата—печи и трансформатора. Последний располагают по возможности ближе к печи, чтобы избежать электрических потерь, так как печь нагревается током в десятки тысяч ампер (и всего около сотни вольт). Над печью находятся бункеры с сырьем, откуда по течкам сырье поступает в печь. Сверху из печи отводятся выделяющиеся газы и пары. В нижней части печи имеются летки для удаления жидкого продукта (и шлака). Для кладки печи применяются огнеупорные материалы и специальная электродная масса в форме кирпичей и блоков.

Производство карбида кальция. Карбид кальция применяется в больших количествах для получения ацетилена, который необходим при сварке и резке металлов, а также при синтезе многочисленных органических веществ. Особенно важную роль играет он в производстве синтетического каучука — хлоропрена.

Карбид кальция применяется как сырье в производстве цианамиды, для обессеривания чугуна и др. Карбид кальция получают, прокаливая смесь извести и угля (антрацита или кокса) при температуре около 2500° С. При этом происходит реакция



Процесс осуществляется в больших электрических печах током 50–90 в, мощность печей достигает 50000 квт и больше при плотности тока 10 а/см²

электрода и более.

Карбид выпускается из печи в жидком состоянии, а окись углерода уходит из верхней части обычно открытой печи.

На рис. 95 показан схематический разрез однофазной карбидной печи. В трехфазных печах электроды помещаются параллельно друг другу на таком расстоянии, что образуются три расплавленных очага, которые отделены друг от друга и от стенок непрореагировавшей смесью.

Очаг плавления имеет выпускное отверстие, закрытое затвердевшим карбидом. Перед выпуском карбида корка плавится электрической дугой. Расплавленный карбид выпускается в железные изложницы и затем идет на охлаждение.

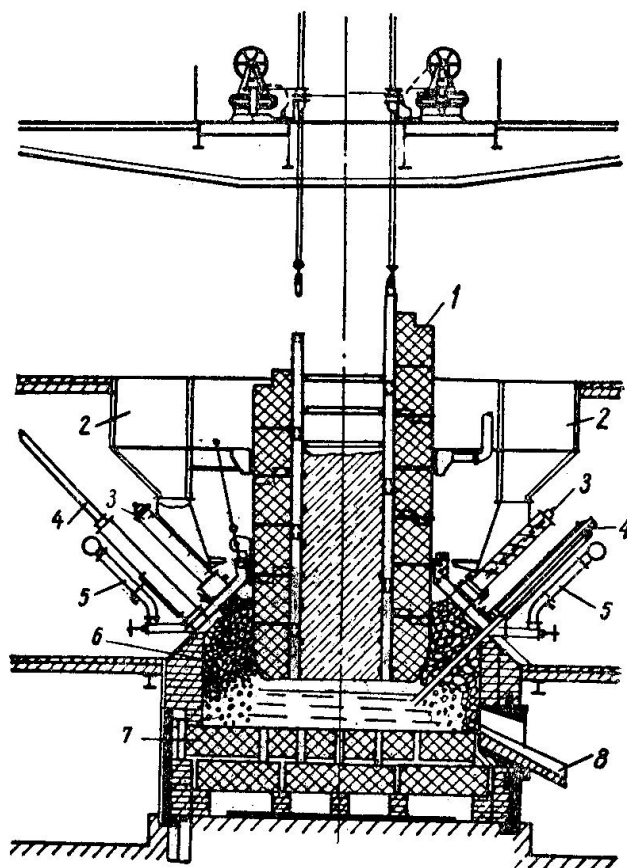
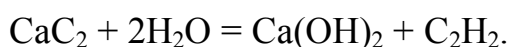


Рис. 95. Схема однофазной закрытой карбидной печи:
1 – верхний электрод; 2 – бункер для шихты; 3 – шнек; 4 – пневматическое устройство для разрыхления шихты; 5 – труба для отвода газов; 6 – шихта; 7 – подовый электрод; 8 – летка для спуска карбида.

Качество карбида оценивается его литражем – количеством ацетилена в литрах, который выделяется из 1 кг карбида при взаимодействии с водой по реакции



1 кг химически чистого карбида кальция выделяет 350 л C_2H_2 при температуре 0°C и давлении 760 мм. рт. ст. Обычный технический карбид в зависимости от сорта имеет литраж 250–270 л.

Расходные коэффициенты на 1 т карбида литражем 270 л следующие: электроэнергии 3000–3200 квт · ч., извести 900–960 кг, кокса 600–650 кг,

электродов 20–40 кг.

Производство цианамид кальция. Цианамид кальция применяется в качестве азотного удобрения, а также: как дефолиант, например, для уничтожения листьев хлопчатника перед сбором коробочек. Из цианамид кальция можно получить цианиды, аммиак, а также дицианамид ($\text{H}_2\text{C}_2\text{N}_2$), идущий на приготовление меламиновых пластмасс, взрывчатых веществ, фармацевтических препаратов и пр.

Цианамид кальция получают азотированием измельченного карбида кальция в печах по реакции



Технический продукт черного цвета содержит, как видно из уравнения, углерод, выделяющийся в ходе реакции. Процесс получения цианамид кальция осуществляется в цианамидных печах разной конструкции, которые подразделяются на печи периодического и непрерывного действия. Первые из них представляют собой цилиндры из огнеупорного материала, в которые насыпан измельченный карбид.

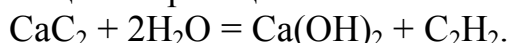
В центре массы устанавливается электрод для нагрева смеси до начала реакции при 800°C . Печь герметически закрывается, и чистый азот подается снизу. Масса сильно разогревается за счет теплоты реакции и примерно через 24 ч процесс заканчивается. После остывания печи из нее вынимают горячий сплавленный черный блок цианамид кальция. Блок охлаждают, дробят, измельчают, массу обрабатывают водой для разложения остатка CaC_2 , а затем маслом и отправляют на склад как готовый удобрительный тук. Содержание азота в туке – около 19 %.

Печи непрерывного действия для азотирования, так называемые канальные (туннельные), представляют собой длинный канал с рельсами. По этому каналу в одном направлении медленно движутся платформы с карбидом, а в противоположном направлении пускается газообразный азот. В зоне нагрева канала начинается азотирование, которое заканчивается во время движения платформы. Платформа выходит из канала с почти остывшим блоком цианамид.

В последнее время применяется метод фиксации азота в виде цианидов. Цианиды можно получать также из цианамид прокаливанием с углем и поваренной солью при $1400\text{--}1500^\circ \text{C}$. по реакции



Производство ацетилен из карбида кальция. Ацетилен получают из воды и измельченного карбида кальция по реакции



Этот процесс осуществляется в генераторе ацетилена, где происходит смешение реагентов и образование газа и извести; генераторы бывают различного устройства и разнообразных размеров.

На рис. 96 дана схема установки для получения больших количеств ацетилена в «сухом» генераторе непрерывного действия вертикального типа, где потребное количество воды подается на карбид. Измельченный до 4–5 мм карбид предварительно очищают магнитной сепарацией от примесей ферросилиция. Как видно из схемы, куски карбида поступают в приемный

бункер и через автоматический затвор – в буферный бункер, откуда питатель подает их в генератор. Бункеры, а также затвор продувают азотом, чтобы избежать попадания воздуха в генератор. Кусочки карбида движутся по полкам генератора вниз гребками, насаженными на вал, подобно колчедану в полочных печах. В генератор подается вода, количество которой регулируют таким образом, чтобы из нижней части генератора уходила сухая известь, удаляемая шнеком.

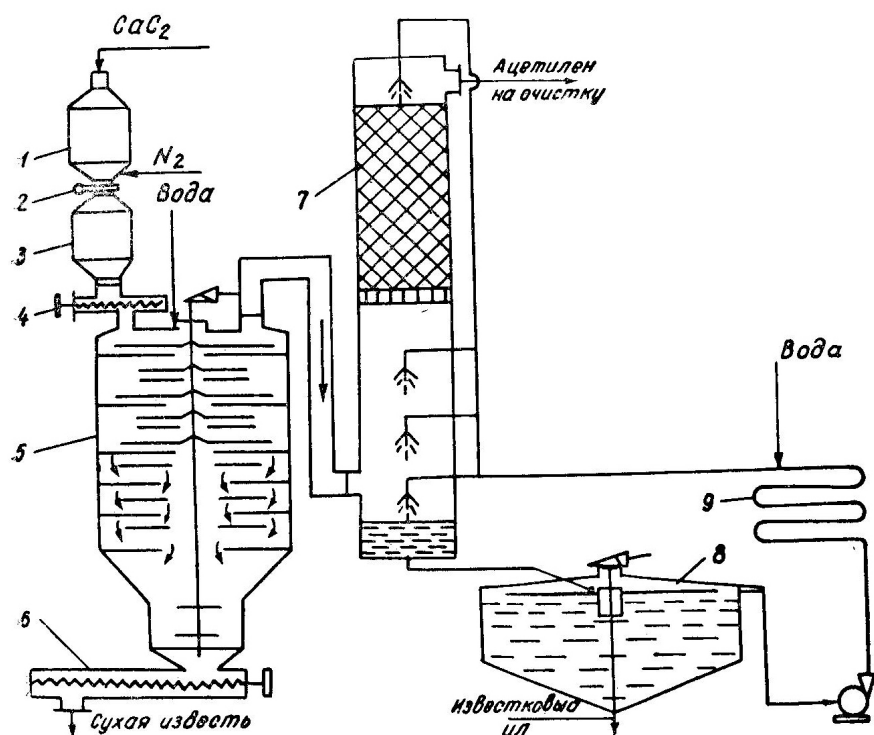


Рис. 96. Схема получения ацетилена в «сухом» генераторе:

- 1 – приемный бункер; 2 – автоматический затвор; 3 – буферный бункер; 4 – шнековый питатель; 5 – генератор; 6 – шнек сухой извести; 7 – охлаждающий скруббер; 8 – отстойник; 9 – холодильник.

Горячий ацетилен проходит скруббер, орошаемый водой, причем снизу скруббера в отстойник удаляется пыль и известковое молоко; часть осветленной воды возвращается через оросительный холодильник в систему. Очистка ацетилена от H_2S , PH_3 , NH_3 и других примесей производится хлорной водой или другими окислителями.

Генератор, имеющий диаметр 3,5 м и высоту 7,5 м, производит в час до 2000 м^3 и больше ацетилена.

Получение фосфора и фосфорной кислоты электротермическим способом

Важное место среди электротермических процессов занимает электротермическая возгонка фосфора из фосфатов, так как фосфор и его соединения находят широкое применение в народном хозяйстве.

Этот способ основан на том, что при $1500\text{--}1600^\circ\text{C}$ SiO_2 вытесняет P_2O_5 из его соединений, а присутствующий восстановитель – уголь восстанавливает

P_2O_5 до фосфора.

Нагревание шихты до 1500–1600° С происходит в печах типа доменных. Однако, при использовании для нагревания электрической энергии установка может быть упрощена и фосфор получается более чистый.

Большая часть фосфора перерабатывается в фосфорную кислоту.

Получение фосфорной кислоты термическим способом основано на том, что из сырья сначала получают возгонкой элементарный фосфор, который затем сжигают до P_2O_5 . Последний, растворяясь в воде, дает фосфорную кислоту любой концентрации (до 100 %).

Возгонка фосфора осуществляется в электропечах или в печах типа домен, куда загружают смесь из кусков фосфата, крупного песка или дробленного кварца и кокса или антрацита; процесс изображается следующей суммарной реакцией:



Применяемые при электровозгонке электрические печи питаются от трансформатора током напряжения 60–80 в для однофазных и 220–280 в – для трехфазных печей при плотности тока от 3 до 12 а/см².

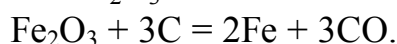
Приводим схему заводской печи мощностью 15000 квт и суточной производительностью 28 т фосфора (рис. 97). Печь представляет собой охлаждаемый водой стальной кожух длиной 9,75 м, шириной 4,6 м и высотой 3,7 м. Днище печи выложено из угольных блоков толщиной примерно 1,2 м. Начиная от днища и выше уровня шлака стены футерованы угольными блоками. Еще выше футеровка стен выполнена из высококачественного огнеупорного кирпича толщиной 80 см. Печь закрыта куполообразным стальным сводом с огнеупорной футеровкой, в котором имеются отверстия для электродов и для загрузки шихты. Три угольных электрода диаметром 1 м расположены в ряд и на одинаковом расстоянии друг от друга. Они поддерживаются в вертикальном положении зажимами и пропущены в печь через сальники, охлаждаемые водой. Узкий кольцевой зазор между сальниками и электродами уплотнен асбестом, чтобы улетучивание фосфора и просачивание воздуха в печь были минимальными. Медные держатели или зажимы электродов охлаждаются циркулирующей водой и питаются током трансформаторов, расположенных вблизи печи.

В зависимости от условий работы печи электроды могут быть приподняты или опущены.

Фосфорит, кремнистый флюс и коксовая мелочь поступают каждый из отдельного бункера, дозируются и подаются на ленточный транспортер, по которому смесь направляется в несколько бункеров, расположенных над печами. Отсюда шихта идет в закрытые лотки или трубы и равномерно распределяется по всему сечению печи.

На одном конце печи имеется отверстие, соединенное с газоходом, по которому газы и пары фосфора направляются в два электрофилтра для отделения пыли.

Кроме приведенной выше основной реакции, в печи происходят также другие, например, восстановление Fe_2O_3 :



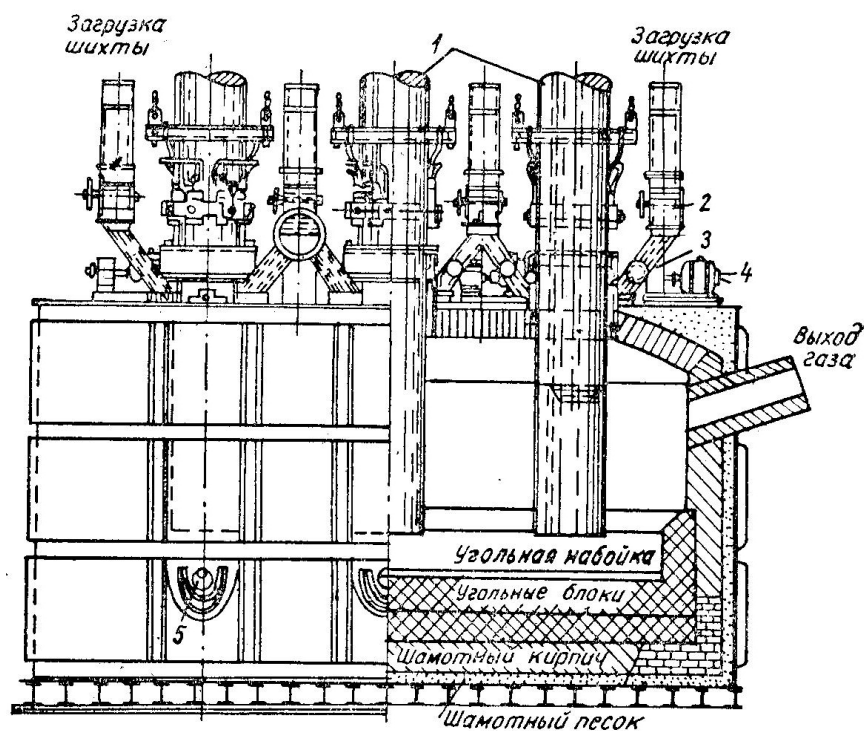


Рис. 97. Трехфазная электропечь для возгонки фосфора:
1 – электроды; 2 – задвижка; 3 – вентилятор; 4 – мотор; 5 – летка.

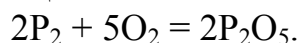
Поэтому в нижней части печи собирается вместе с жидким шлаком, состоящим в основном из силиката кальция, жидкий фосфористый чугун (феррофосфор).

Через нижнюю летку жидкий плав периодически выпускается из печи, а сверху непрерывно отводятся пары фосфора и газы (СО и др.) После электрофильтров пары фосфора охлаждаются водой. При этом фосфор конденсируется и под водой собирается продукт – белый фосфор.

На одну тонну фосфора расходуется около 8–9 т фосфата, 1,4–1,6 т кокса, 2,5–2,7 т кремниевых материалов, 13–35 кг электродной массы и до 15 м³ воды, две-три тонны пара и 13–20 тыс. квт · ч электроэнергии. При этом получается 1 т фосфора, 8–11 т шлака, около 4000 м³ газа и 0,1–0,5 т феррофосфора.

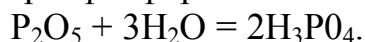
Образующийся при возгонке жидкий фосфор перекачивают насосами в хранилище и цистерны для транспортировки или перерабатывают тут же на заводе в фосфорную кислоту.

Производство термической фосфорной кислоты из фосфора осуществляется в специальных башнях, выложенных кислотоупорной керамикой. Расплавленный фосфор подается на форсунки из хромоникелевой стали и распыляется воздухом, причем воздух поступает с избытком в два-три раза против необходимого для реакции



количества, что позволяет избежать образования низших окислов фосфора.

Количество впрыскиваемой воды определяется с таким расчетом, чтобы получалась примерно 90 %-ная ортофосфорная кислота Н₃РО₄:

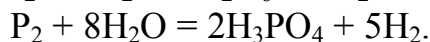
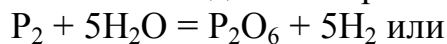


Кислота выводится в гумированные стальные сборники, выложенные кислотоупорными плитками. Электрофильтр улавливает брызги и туман

кислоты, которая получается весьма чистой (примеси составляют десятые и сотые доли процента).

Башня высотой 10 м и диаметром 2,5 м дает в сутки ~37,5 т 100 %-ной H_3PO_4 , перерабатывая 12 т фосфора. Схема установки с электропечью приведена на рис. 98.

Окисление фосфора можно вести водяным паром по реакции



Эти процессы протекают при высоких температурах (около 1000°) в присутствии катализаторов. Получающийся водород может идти на производство аммиака.

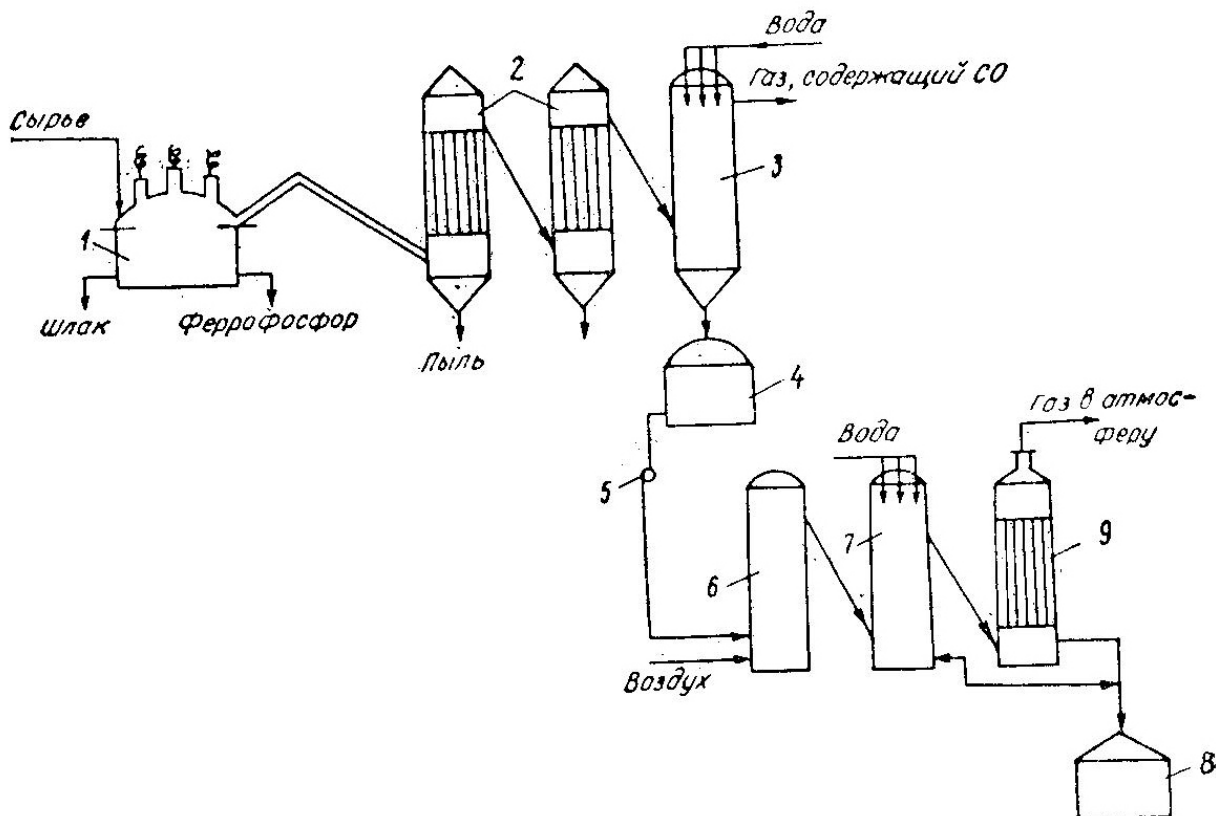


Рис. 98. Схема получения фосфорной кислоты на установке с электропечью:

1 – электропечь; 2 – горячие электрофильтры; 3 – конденсатор фосфора; 4 – приемник для фосфора; 5 – насос для жидкого фосфора; 6 – камера горения фосфора; 7 – башня гидратации фосфорного ангидрида; 8 – хранилище фосфорной кислоты; 9 – электрофильтр для улавливания брызг фосфорной кислоты.

ПРОИЗВОДСТВО ХЛОРА, СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ И ХЛОРНОЙ ИЗВЕСТИ

Широкое развитие в нашей стране промышленности полимерных материалов вызвало большую потребность в хлоре. Хлор применяется для получения волокон, смол (полихлорвиниловых и др.) и синтетических каучуков (хлоропренового). Из полученного с помощью хлора SiCl_4 готовят кремнийорганические полимеры, а также элементарный кремний.

Большое значение приобретает хлор и в производстве ядохимикатов (инсектоfungицидов), необходимых для борьбы с вредителями и болезнями растений.

Хлор находит применение также в производстве синтетической соляной кислоты, глицерина через аллилхлорид, хлорбензола, моющих веществ, фреонов и др. В виде хлорной извести и гипохлоритов хлор используется для белия бумаги, тканей, для дезинфекции и дегазации.

Мировое производство хлора (без СССР) составило в 1960 г. 8,2, а в 1961 г. – 9 млн. тонн.

Потребность в хлоре сейчас возросла настолько, что ее нельзя удовлетворить только путем электролиза растворов поваренной соли. Кроме того, при этом методе получается едкий натрий, потребность в котором растет медленнее, чем в хлоре. В настоящее время возникают методы производства хлора, не связанные с производством каустической соды. К ним относится электролиз хлористых солей, дающих в качестве второго продукта металлы. Таким путем возникла т. н. «хлорная» металлургия.

Соляная кислота

Соляная кислота и безводный хлористый водород находят широкое применение. Соляная кислота употребляется для производства различных хлоридов – металлов и неметаллов; при гидролизе клетчатки, в производстве глюкозы, в гальванопластике, в металлической промышленности для снятия ржавчины, при крашении, очистке песка от железа, в текстильной промышленности и др. Безводный HCl используется для получения хлоропренового каучука и других продуктов.

Техническая соляная кислота выпускается в виде водного раствора хлористого водорода, концентрацией обычно около 27 % HCl .

Процесс образования соляной кислоты имеет два этапа: производство газообразного HCl и растворение его в воде. Хлористый водород получали в пламенных сульфатных печах, а затем в муфельных печах, с ручным обслуживанием. При этом сырьем служили поваренная соль и серная кислота, которые реагируют по суммарному уравнению



В настоящее время для производства Na_2SO_4 и HCl применяют механические сульфатные печи непрерывного действия муфельного типа (рис. 89). Процесс протекает в муфеле, снаружи обогреваемом горячими газами, получаемыми при сжигании генераторного газа. Муфель позволяет избежать проникновения

продуктов горения в HCl.

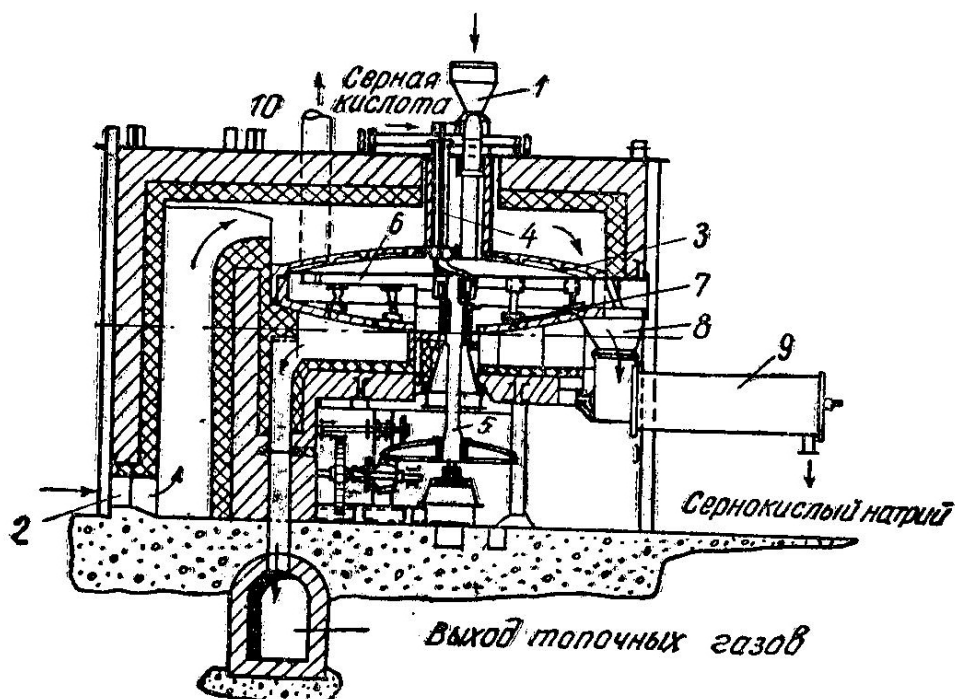


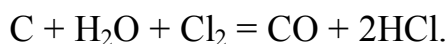
Рис. 89. Механическая сульфатная печь:

1 – бункер поваренной соли; 2 – ввод отопительного газа; 3 – муфель; 4 – ввод серной кислоты; 5 – вал; 6 – гребки; 7 – зубья; 8 – бункер сульфата; 9 – мельница для сульфата; 10 – труба для отвода хлористого водорода.

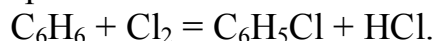
Изготовлен муфель из кислотоупорной керамики и имеет вращающийся вал с насаженными гребками и зубьями для перемешивания сырья и выдачи Na_2SO_4 у периферии печи. При диаметре чаши 3 м можно получать до 8 т сульфата в сутки. Расход топлива на 1 т сульфата составляет около 350 кг каменного угля. HCl после охлаждения поглощается водой. На производство 1 т соляной кислоты концентрацией 27,5 % идет около 450 кг NaCl и 420 кг H_2SO_4 (92,5 %).

Сульфат натрия применяют в производстве стекла вместо кальцинированной соды. Восстановлением из него получают сульфид натрия, широко используемый при обработке шкур в кожевенном деле, в производстве сернистых красителей, при получении сульфита, гипосульфита и пр.

Несмотря на то, что производство Na_2SO_4 и HCl механизировано, выделяющийся газ отличается недостаточной чистотой и малой концентрацией. Сульфат натрия можно получить выпариванием также из морской и озерной воды. HCl получают и другими методами, например из угля, хлора и воды: при $700\text{--}800^\circ$ идет реакция



Хлористый водород образуется при хлорировании органических веществ, содержащих водород, например бензола:



Наибольшее распространение получил синтез соляной кислоты из водорода и хлора.

Синтетическая соляная кислота

Сырьем для производства синтетической соляной кислоты служат водород и газообразный хлор, которые реагируют по реакции



В результате реакции получается смесь, состоящая из $\text{HCl} + \text{H}_2$, так как дается избыток водорода. Температура реакции 2200°C . Константа равновесия определяется из уравнения

$$\lg K_p = \frac{9554}{T} - 0,553 \lg T - 2,42.$$

Если x – доля молекул HCl , диссоциированных на H_2 и Cl_2 и находящихся в равновесии с недиссоциированной частью $(1 - x)$ молекул HCl , то

$$K_p = \frac{4(1-x)^2}{x^2}.$$

Для интервала температур от 20° до 2200° x меняется от $2,95 \cdot 10^{-17}$ до $1,22 \cdot 10^{-2}$. Таким образом, концентрация хлора в синтетическом HCl крайне мала, а при избытке содержания водорода – ничтожна.

Употребляя дистиллированную воду и очень стойкую керамику или кварц, можно синтезировать почти химически чистую соляную кислоту. Реакция идет в контактной печи, представляющей собой вертикальную трубу из специальной стали высотой 6 м. В нижнюю часть трубы входит горелка, состоящая из двух стальных концентрически расположенных труб. Сухой хлор (90–95 % Cl_2) подается снизу во внутреннюю трубу, имеющую в верхней части отверстия. Через внешнюю трубу поступает осушенный водород (96–98 % H_2). Образовавшийся хлористый водород (85–90 % HCl) уходит из верхней части печи и поглощается водой.

Производительность таких печей доходит до 30 т хлористого водорода в сутки и более при следующих расходных коэффициентах на т HCl : хлора (100 %-ного) 0,975 т, водорода (100 %-ного) 375 м^3 .

Абсорбция HCl

При поглощении хлористого водорода водой образуется соляная кислота. Выделяющееся тепло используется для получения концентрированной соляной кислоты по способу адиабатической абсорбции в башнях с насадкой или отводится путем поверхностного охлаждения водой в поглотительные сосуды (керамические туриллы, кварцевые аппараты и др.).

Применяя последний способ, до недавнего времени считали, что образующаяся соляная кислота должна соответствовать азеотропной смеси и поэтому может иметь концентрацию не выше 20–24 %. В связи с этим старались избежать температур, при которых кислота кипит.

В настоящее время в СССР осуществляется адиабатическая абсорбция по методу Гаспаряна, значительно упрощающая весь процесс. Гаспарян показал, что при абсорбции HCl водой в адиабатических условиях, когда теплота растворения не отводится, кислота закипает. Но поскольку при ее кипении расходуется тепло на испарение воды, концентрация кислоты повышается до

31–33 %.

На рис. 90 представлена кривая зависимости температуры кипения системы $\text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ от концентрации (мольные доли) при общем давлении 700 мм рт. ст. Из рисунка видно, что кислота, содержащая 0,13 мольных долей HCl (20,4 %), представляет собой азеотропную смесь с максимальной температурой кипения $105,8^\circ \text{C}$.

Если парциальное давление в газе выше, чем давление над постоянно кипящей смесью, то концентрация кислоты возрастает. Таким образом, кипящая в адиабатических условиях кислота будет концентрироваться.

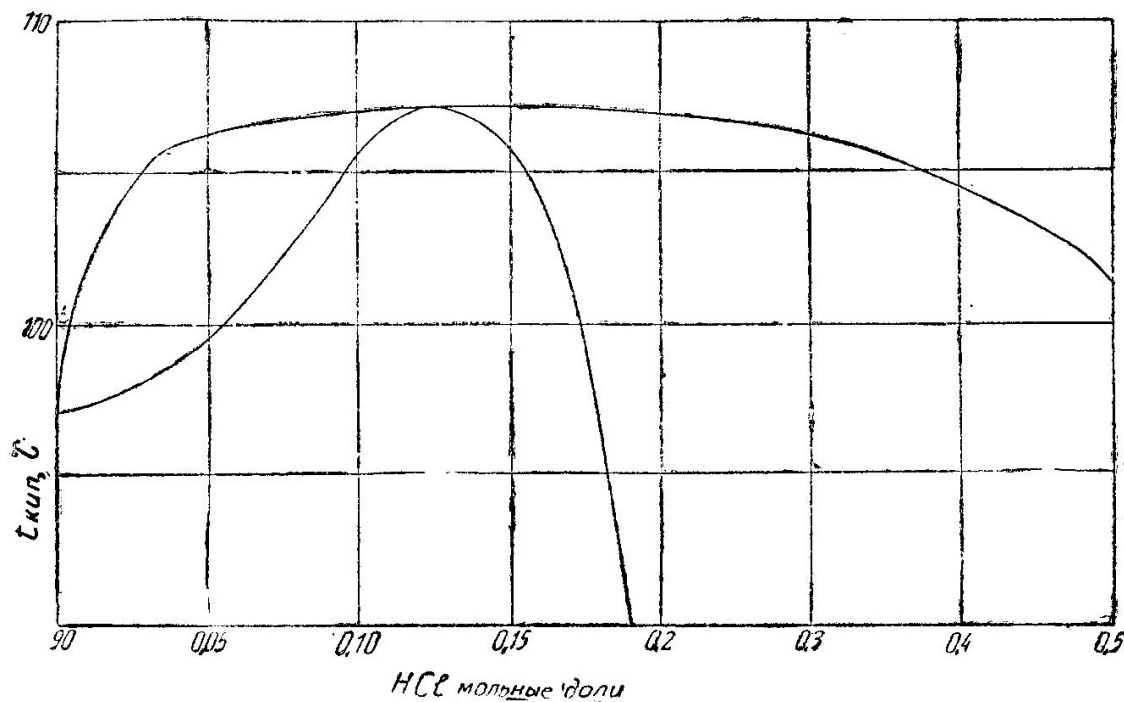


Рис. 90. Диаграмма кипения системы $\text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$.

Переходя к технологическому оформлению адиабатической абсорбции, следует указать на то, что с увеличением концентрации кислоты увеличивается упругость HCl над ней, а следовательно, будет оставаться больше непоглощенного HCl . Поэтому абсорбцию следует проводить либо в ряде абсорберов, которые газ проходит последовательно, либо, как это принято на заводах, в колонне барботажного типа с необходимым числом тарелок. Но поскольку HCl хорошо растворяется в воде, число тарелок невелико (для 27,5 %-ной кислоты – четыре, для 31 %-ной – пять).

Так, один абсорбер из фаолита высотой 6,4 м и диаметром 0,45 м обеспечивает получение 30 т 31 %-ной кислоты в сутки при работе на синтетическом HCl , имеющем температуру 250°C . На рис. 91 дана схема адиабатической абсорбции такого газа водой. Хлористый водород, образовавшийся в печи 1 из водорода и хлора, охладившись в газоотходе 2 до 25°C , поступает на водную абсорбцию в башню 3, где и образуется соляная кислота. Неуловленные газы, пройдя башню 4, выбрасываются эксгаустером 5.

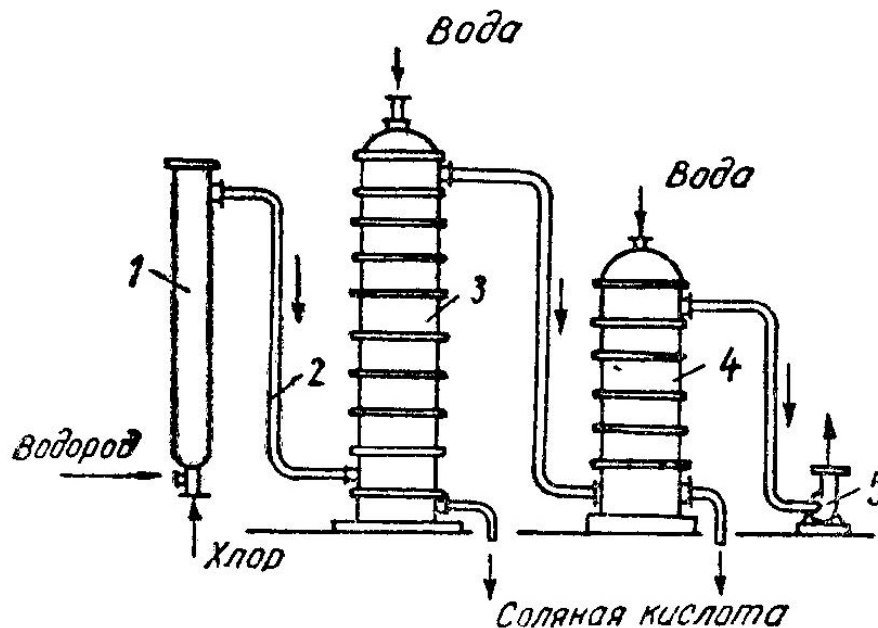
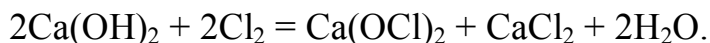


Рис. 91. Схема производства синтетической соляной кислоты по принципу адиабатической абсорбции.

Хлорная известь

Хлорная (белильная) известь представляет собой белый с желтоватым оттенком сухой порошок, пахнущий хлором; она широко применяется для отбеливания тканей, целлюлозы, бумажной массы, для дезинфекции питьевой воды, для дегазации, борьбы с вредителями сельского хозяйства. Эти свойства обусловлены тем, что в ней содержатся соли хлорноватистой кислоты HClO , легко разлагающейся под действием влаги, кислот, CO_2 и др. с выделением кислорода и хлора.

Хлорная известь образуется при взаимодействии хлора с очень чистой сухой пушонкой, получаемой при гашении извести CaO водой так, что в Ca(OH)_2 остается 1–2 % H_2O . Хлорирование производят в полочных аппаратах, имеющих вид башен, оборудованных вращающимся валом с гребками и зубьями, как в полочных печах для обжига пирита. Пушонка подается сверху, навстречу хлору; продукт выпускается из нижней части башни и содержит 32–35 % активного хлора. Для регулирования температуры на полках (не выше 35–40° С) служат стальные змеевики, через которые течет вода или охлаждающий рассол. Суммарная реакция хлорирования может быть выражена следующим уравнением:



Однако получающийся продукт содержит и другие, кроме Ca(OCl)_2 , продукты хлорирования: дветретиосновный $3\text{Ca(OCl)}_2 \cdot 2\text{Ca(OH)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, двухосновный $\text{Ca(OCl)}_2 \cdot 2\text{Ca(OH)}_2$, а также CaCl_2 , Ca(OH)_2 , SiO_2 и другие компоненты. Поэтому активного хлора в нем меньше, и он разлагается; сильное каталитическое действие на белильную известь оказывают соединения никеля, железа и марганца.

Расходные коэффициенты на 1 т хлорной извести, содержащей 32–35 % активного хлора, составляют: 0,5 т CaO ; 0,36–0,38 т Cl_2 ; 11–20 квт · ч и 18–20 м³

воды.

В качестве более ценных отбеливающих и дезинфицирующих веществ употребляют также другие кислородсодержащие соединения хлора, например, окись хлора, гипохлорит кальция, натрия и др.

Гипохлорит кальция ($3\text{Ca}(\text{ClO})_2 \cdot 2\text{Ca}(\text{OH})_2$) вытесняет хлорную известь, имея ряд преимуществ перед белильной известью: он содержит почти вдвое больше белящего хлора (47–52 % вместо 32–35 %), менее гигроскопичен, более устойчив, дольше сохраняется и растворяется в воде почти без остатка. Его производят хлорированием известкового молока концентрацией 410 г/л $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Большое значение имеет то обстоятельство, что относительный вес балласта и тары на единицу активного хлора при транспортировке и хранении для гипохлорита кальция меньше, чем для других аналогичных продуктов; если для хлорной извести этот вес составляет 250 – 300 %, а для жидкого хлора в баллонах – 100–200 %, то для гипохлорита – всего 60–90 %.